

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

***ANDREZA PRZYGODZINSKI CARDOSO***

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS INTUMESCENTES A BASE DE DIFERENTES  
TIPOS DE RESINAS E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  
RESINA NO DESEMPENHO DE PROTEÇÃO CONTRA O FOGO**

**Porto Alegre  
2019**

**ANDREZA PRZYGODZINSKI CARDOSO**

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS INTUMESCENTES À BASE DE DIFERENTES TIPOS DE RESINAS E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE RESINA NO DESEMPENHO DE PROTEÇÃO CONTRA O FOGO**

**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**

**ANDREZA PRZYGODZINSKI CARDOSO**

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS INTUMESCENTES A BASE DE DIFERENTES TIPOS DE RESINAS E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE RESINA NO DESEMPENHO DE PROTEÇÃO CONTRA O FOGO**

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. Afonso Reguly**  
**Coordenador do PPG3EM**

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Maria Lenz - ULBRA**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Coser – Universitário de Gravataí**

**Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – UFRGS/PPGE3M**

## TRABALHOS PUBLICADOS

### Trabalhos completos em Congressos

- 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.
- Sá, S. C.; CARDOSO, A. P.; ZMOZINSKI, A. V.; PERES, R. S.; Ferreira, C. A. **Avaliação da influência da utilização de um primer anticorrosivo bicomponete no fenômeno de intumescência em uma tinta intumescente formulada com gengibre.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- CARDOSO, A. P.; SÁ, S. C.; FERREIRA, C. A. **Estudo do gengibre como fonte de carbono em substituição ao pentaeritritol em tintas intumescentes.** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- CARDOSO, A. P.; SÁ, S. C.; FERREIRA, C. A. **Influência da adição de três diferentes compostos sinérgicos em revestimentos intumescentes para a proteção do aço contra o fogo.** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- Sá, S. C.; CARDOSO, A. P.; FERREIRA, C. A. **Avaliação da utilização de casca de arroz calcinada como fonte de silício em revestimentos intumescentes para a proteção do aço contra o fogo.** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.

- Sá, S. C.; CARDOSO, A. P.; FERREIRA, C. A. **Adição de casca de uva, de maracujá e de arroz como fonte de carbono em revestimentos intumescentes para a proteção do aço contra o fogo.** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- BERALDO, C.H.M.; KELLER, F.; CIVEIRA, M.S.; CARDOSO, A.P.; FERREIRA, C. A. **Comportamento retardante de chama de revestimentos intumescentes a base de resinas epóxi e benzoxazina.** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- CIVEIRA, M. S.; BALDISSERA, A. F.; CARDOSO, A. P.; SILVEIRA, M. R. S.; BRUM, F. N.; SÁ, S. C.; FERREIRA, C. A. **Avaliação de eficiência de tinta intumescente em placas de fibrocimento (cimentícias).** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- BRUM, F. N.; BALDISSERA, A. F.; CARDOSO, A. P.; SÁ, S. C.; CIVEIRA, M.S.; STRASSBURGER, B.; FERREIRA, C. A. **Estudo do pó da casca de banana como fonte de carbono em substituição ao pentaeritritol em tintas intumescentes á base de água.** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.

### Artigo submetido

- CARDOSO, A. P.; SÁ, S. C.; BERALDO, C. H. M.; HIDALGO, G. E. N.; FERREIRA, C. A. *Evaluation of intumescent coatings containing different types of resin for steel fire protection.* in Journal of coatings technology and research.

Dedico este trabalho à minha família,  
que foi e é meu porto seguro, sempre  
apoiando e incentivando.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por sempre apoiar os meus sonhos e me incentivar a alcançar os meus objetivos. Em especial à minha família que me acolheu em Porto Alegre, meus padrinhos Lucia e Mario, que cuidam de mim como filha, as minhas irmãs de coração Fernanda e Suellen, a Giovana e o Leonardo por alegrarem os meus dias e o Alex por completar essa grande família, que me proporcionou a oportunidade de continuar estudando. Gostaria de agradecer também a minha amiga de toda a vida Tielle, por sempre ser meu apoio, não importa o quão longe fisicamente estamos. Obrigado à minha família por todo o amor e pela compreensão nos meus momentos de ausência.

Ao meu avô Silvino, por sempre querer o melhor para mim, por ser meu porto seguro e maior incentivador. À minha avó Sirlei, que mesmo ausente fisicamente do nosso plano, foi e sempre será, nas minhas memórias, responsável por quem eu sou hoje. À minha mãe, que já passou por muita coisa na sua vida, mas nunca desistiu, e me educou para ser quem sou hoje. Aos meus tios e madrinha Fabiane por todo o carinho que têm comigo. Ao meu irmão André e minha cunhada Sheila por darem vida aos dois amores da minha vida, meus sobrinhos Ágatha e João Miguel.

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

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 e a Gelsa (Laprom) pelas análises de MEV.

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

À Stéphanie pela amizade, parceria e por todo o apoio e incentivo durante a realização desse trabalho, por todas as horas que disponibilizou para me ajudar, seu apoio foi fundamental.

Ao Frederico e Cristiano, do CT, por compartilharem o espaço deles durante a realização dos nossos ensaios de queima 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 Evonik, pelo fornecimento das resinas Acrílicas Degalan® P675 e Degalan® 11, e da resina híbrida epóxi-silicone SILIKOPON® EF e do reticulante DYNASYLAN® AMEO.

À SGS Polímeros, pelo fornecimento das resinas alquídicas RESYGS SPG 6070 e RESYGS SPG 5050.

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.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo  
que ninguém viu, mas pensar o que  
ninguém ainda pensou sobre aquilo que  
todo mundo vê.”*

*Arthur Schopenhauer*

## RESUMO

O aço tem sido muito utilizado na indústria em diversas aplicações, principalmente na área de construção civil. Porém, começa a perder suas propriedades estruturais quando atinge temperaturas próximas a 500 °C, sendo então necessária a sua proteção contra o calor. Os revestimentos intumescentes têm se mostrado uma ótima alternativa para a proteção passiva de substratos metálicos contra o fogo devido à sua capacidade de fornecer isolamento térmico ao substrato. Um dos principais componentes do sistema intumescente é um polímero ligante, sendo a resina epóxi a mais largamente utilizada. O objetivo deste trabalho foi comparar oito diferentes resinas em uma formulação intumescente, além de estudar a influência da variação de concentração de resina no desempenho de proteção contra o fogo do revestimento. A caracterização das amostras foi realizada por análise termogravimétrica, microcalorimetria de combustão, teste de resistência ao fogo, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Os resultados das análises de TGA e MCC das resinas e das tintas indicaram que as tintas contendo silicone (RIBS e RIHES) são mais estáveis termicamente e liberam menores quantidades de calor. Além disso, as placas revestidas com as tintas apresentaram no teste de resistência ao fogo temperaturas menores na parte posterior da placa (160 °C e 130 °C) assim como a formulação contendo resina epóxi que atingiu 150 °C (RIEB). Já as placas revestidas com as tintas contendo resinas acrílicas (RIACN e RIACI) apresentaram camadas carbonosas com pouca coesão e atingiram temperaturas superiores a 300 °C. Por fim, verificou-se também que com exceção das amostras contendo resinas acrílicas, quando a concentração de resina é reduzida de 55,6% para 40,6% ou 25,6% as temperaturas das placas revestidas com as tintas se mantiveram ou diminuíram. Isso indica, que para essas amostras é possível utilizar menores quantidades de resina e manter ou até melhorar o isolamento térmico que os revestimentos intumescentes proporcionam ao substrato metálico.

**Palavras-chave:** Revestimentos intumescentes, Diferentes Resinas e concentrações, Epóxi, Alquídica, Acrílica, Silicone, Híbrida Epóxi-Silicone.

## ABSTRACT

*Steel has been widely used in industry in various applications, especially in the area of construction. However, it begins to lose its structural properties when subjected reaches temperatures close to 500 ° C, so its protection of heat is required. Intumescent coatings have proven to be a great alternative for passive protection of metal substrates against fire due to their ability to provide thermal insulation to the substrate. One of the main components of the intumescent system is a binder polymer, with epoxy resin being the most widely used. The objective of this work was to compare eight different resins in an intumescent formulation and to study the influence of resin concentration variation on the fire protection performance of the coating. The characterization of the samples was performed by thermogravimetric analysis, combustion microcalorimetry, fire resistance test, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results of the TGA and MCC analyze of resins and coatings indicated that coatings containing silicone (RIBS and RIHES) are more thermally stable and release lesser amounts of heat. Furthermore, the coatings coated plates showed lower temperatures in the fire resistance test at the back plate (160 ° C to 130 ° C) and the formulation containing epoxy resin reached 150 ° C (RIEB). The plates coated with coatings containing acrylic resins (RIACN and RIACI) had carbonaceous layers without cohesion and reached temperatures above 300 ° C. Finally, it was also found that, with the exception of samples containing acrylic resins, when the resin concentration is reduced from 55.6% to 40.6% or 25.6%, the temperatures of the plates coated with the coatings have remained or decreased . This indicates that for these samples it is possible to use smaller quantities of resin and to maintain or even improve the thermal insulation that the intumescent coatings to provide metal substrate.*

**Keywords:** *Intumescent Coatings, Different Resins and Concentrations, Epoxy, Alkyd, Acrylic, Silicone, Epoxy-Silicone Hybrid.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo de combustão de polímeros (BERALDO, 2019).....	26
<b>Figura 2.</b> Efeito da variação do PVC em algumas propriedades de tintas (FAZENDA, 2009). .....	28
<b>Figura 3.</b> Grupo característico das resinas epóxi (grupamentos glicidila) (JIN; LI; PARK, 2015).....	29
<b>Figura 4.</b> Síntese da resina epóxi (BERALDO, 2019). ....	30
<b>Figura 5.</b> Reação de cura de uma resina epóxi com uma amina primária (JIN; LI; PARK, 2015).....	30
<b>Figura 6.</b> Reação de poliesterificação de uma resina alquídica pura (FAZENDA, 2009). ....	31
<b>Figura 7.</b> Reações propostas envolvidas na oxidação de uma resina alquídica catalisada por cobalto. Adaptado de (YE <i>et al.</i> , 2012). ....	33
<b>Figura 8.</b> Monômeros utilizados nas resinas acrílicas (FAZENDA, 2009).....	34
<b>Figura 9 -</b> Estrutura básica da estrutura principal de resina silicone ou polímero de siloxano (YILGÖR; YILGÖR, 2014). ....	35
<b>Figura 10.</b> Estrutura de uma resina híbrida de epóxi-siloxano (DÍAZ <i>et al.</i> , 2010).....	37
<b>Figura 11.</b> Esquema das zonas formadas durante o fenômeno de intumescência. Adaptado de (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014).....	40
<b>Figura 12.</b> Fluxograma com a metodologia de caracterização de cada etapa do trabalho. ....	43
<b>Figura 13.</b> Imagem fotográfica de: (a) contramolde utilizado para padronização da espessura dos revestimentos e objetos auxiliares para a aplicação; e (b) tinta aplicada sobre o substrato. .....	46
<b>Figura 14.</b> Sistema montado para teste de resistência ao fogo. ....	48
<b>Figura 15.</b> Desenho esquemático da medida da expansão da camada carbonosa. ....	48
<b>Figura 16.</b> Espectros de FTIR das amostras de resinas epóxi a) Resina Epóxi Monocomponente; b) Resina Epóxi Bicomponente.....	50
<b>Figura 17.</b> Espectros de FTIR das amostras de resinas alquídicas a) Resina Alquídica longa em óleo; b) Resina Alquídica média em óleo.....	51
<b>Figura 18.</b> Espectros de FTIR das amostras de resinas acrílicas a) Resina Acrílica isobutílica; b) Resina Acrílica n-butílica.....	52
<b>Figura 19.</b> Espectros de FTIR das amostras de resinas contendo silicone a) Borracha de silicone; b) Resina Híbrida Epóxi - Silicone. ....	53

<b>Figura 20.</b> Termogramas TGA e curvas DTG das resinas em atmosferas oxidante (Ar) e inerte (N <sub>2</sub> ): (a) e (b) EB x EM; (c) e (d) ALL x ALM; (e) e (f) ACI x ACN; e (g) e (h) BS x HES. ....	55
<b>Figura 21.</b> HRR versus temperatura das resinas comerciais. ....	58
<b>Figura 22.</b> Termogramas TGA e curvas DTG das tintas intumescentes em atmosferas oxidante (Ar) e inerte (N <sub>2</sub> ): (a) e (b) RIEB x RIEM; (c) e (d) RIALL x RIALM; (e) e (f) RIACI x RIACN; e (g) e (h) RIBS x RIHES. ....	60
<b>Figura 23.</b> HRR versus temperatura dos revestimentos intumescentes.....	63
<b>Figura 24.</b> Monitoramento da temperatura do substrato de aço durante o teste de resistência ao fogo referente às formulações de cada resina: a) EB; b) EM; c) ALL; d) ALM; e) ACI; f) ACN; g) BS e h) HES. ....	66
<b>Figura 25.</b> Monitoramento da temperatura durante teste de resistência ao fogo das amostras RIEB, RIEM, RIALL, RIALM, RIACI, RIACN, RIBS e RIHES.....	68
<b>Figura 26.</b> Imagens das placas após teste de resistência ao fogo das amostras: (a) RIEB; (b) RIEM; (c) RIALL; (d) RIALM; (e) RIACN; (f) RIACN; (g) RIBS e (h) RIHES.....	68
<b>Figura 27.</b> Imagens termográficas das faces posteriores das placas revestidas com as formulações intumescentes a base das resinas, EB, EM, ALL, ALM, ACI, ACN, BS e HES, em 3600 s de teste de resistência ao fogo: a) Aço sem Rev.; b) RIEB; c) RIEM; d) RIALL; e) RIALM; f) RIACI; g) RIACN; h) RIBS e i) RIHES.....	71
<b>Figura 28.</b> Imagens fotográficas de um corpo de prova com a tinta intumescente (a) antes, (b) e (c) após o teste de resistência ao fogo.....	72
<b>Figura 29.</b> Micrografias obtidas por MO das camadas carbonosas protetoras formadas durante teste de resistência ao fogo das amostras (a) RIEB, (b) RIEM, (c) RIALL, (d) RIALM, (e) RIACI, (f) RIACN, (g) RIBS e (f) RIHES.....	73
<b>Figura 30.</b> Micrografias obtidas por MEV do topo das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RIEB, (b) RIEM, (c) RIBS e (d) RIHES. ....	75
<b>Figura 31.</b> Micrografias obtidas por MEV da seção transversal das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RIEB, (b) RIEM, (c) RIBS e (d) RIHES. ....	76
<b>Figura 32.</b> Difrátogramas DRX das cinzas das amostras (RIEB, RIEM, RIALL, RIALM, RIACI, RIACN, RIBS e RIHES). Os picos estão identificados como (1) ácido bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ), (2) sílica (SiO <sub>2</sub> ), (3) grafite, (4) dióxido de titânio rutilo (TiO <sub>2</sub> ), (5) óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (6) óxido de grafite e (7) óxido de ferro III (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	78

<b>Figura 33.</b> TGA e DTG, respectivamente, das variações de concentrações de cada resina em ambas as atmosferas (Ar e N <sub>2</sub> ): a) e b) EB; c) e d) ALL; e) e f) ACN; g) e h) BS; i) e j) HES. .....	82
<b>Figura 34.</b> HRR versus temperatura da variação de concentração das resinas: (a) EB; (b) ALL; (c) ACN; (d) BS e (e) HES. ....	85
<b>Figura 35.</b> Monitoramento da temperatura durante teste de resistência ao fogo das amostras variando a concentração das resinas: (a) EB; (b) ALL; (c) ACN; (d) BS e (e) HES. ....	87
<b>Figura 36.</b> Imagens termográficas das placas revestidas com as formulações das variações de concentração das resinas, em 3600 s de teste de resistência ao fogo: a) RIEB; b) RIEB40; c) RIEB25; d) RIALL; e) RIALL40; f) RIALL25; g) RIACN; h) RIACN40; i) RIACN25; j) RIBS; k) RIBS40; l) RIBS25; m) RIHES; n) RIHES40 e o) RIHES25.....	89
<b>Figura 37.</b> Micrografias obtidas por MO das camadas carbonosas protetoras formadas durante teste de resistência ao fogo das amostras variando a concentração das resinas: (a), (b) e (c) EB; (d), (e) e (f) ALL; (g), (h) e (i) ACN; (j), (k) e (l) BS e (m), (n) e (o) HES.....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades das resinas alquídicas de acordo com o tipo e comprimento de óleo. Adaptado de (FAZENDA, 2009). .....	32
<b>Tabela 2.</b> Alguns dos componentes mais utilizados em tintas intumescentes. Adaptado de (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014). .....	39
<b>Tabela 3.</b> Componentes utilizados no preparo das tintas intumescentes. ....	42
<b>Tabela 4.</b> Formulações das tintas intumescentes .....	44
<b>Tabela 5.</b> Proporções de agentes de cura para cada resina. ....	45
<b>Tabela 6.</b> Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas epóxis por comparação com dados da literatura. ....	51
<b>Tabela 7.</b> Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas alquídicas por comparação com dados da literatura. ....	52
<b>Tabela 8.</b> Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas acrílicas por comparação com dados da literatura. ....	52
<b>Tabela 9.</b> Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas contendo silicone por comparação com dados da literatura. ....	53
<b>Tabela 10.</b> Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG das resinas. ...	56
<b>Tabela 11.</b> Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria. ....	58
<b>Tabela 12.</b> Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG. ....	61
<b>Tabela 13.</b> Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria das tintas intumescentes. ....	63
<b>Tabela 14.</b> Valores comparativos de THR das formulações intumescentes e das resinas. ....	64
<b>Tabela 15.</b> Tempos necessários para extinção completa da chama nas tintas intumescentes. ...	69
<b>Tabela 16.</b> Medida da expansão da camada carbonosa formada durante o teste de resistência ao fogo. ....	77
<b>Tabela 17.</b> Picos dos difratogramas com os ângulos e planos dos compostos identificados. ...	79
<b>Tabela 18.</b> Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG em atmosfera oxidante (Ar). ....	83
<b>Tabela 19.</b> Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ). ....	83
<b>Tabela 20.</b> Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria das formulações com variação de concentração de resina. ....	86
<b>Tabela 21.</b> Formulações intumescentes mais eficientes contra o fogo para cada resina. ....	88

**Tabela 22.** Medida da expansão da camada carbonosa formada durante o teste de resistência ao fogo das amostras variando a concentração das resinas EB, ALL, ACN, BS e HES..... 93

## LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ACI	Resina Acrílica Isobutílica
ACN	Resina Acrílica n-butílica
ALL	Resina Alquídica longa em óleo
ALM	Resina Alquídica média em óleo
APP	<i>Amonium polyphosphate</i> (polifosfato de amônio)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BS	Borracha de silicone
Br	Branco (Formulação referência)
DGEBA	Diglicidil éter de Bisfenol A
DRX	Difração de raios-X
DTG	<i>Derivative thermogravimetric</i> (derivada termogravimétrica)
EB	Resina Epóxi Bicomponente
EM	Resina Epóxi monocomponente
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i> (infravermelho por transformada de Fourier)
GE	Grafite expansível
HES	Resina Híbrida epóxi-silicone
HRR	<i>Heat release rate</i> (taxa de calor liberada)
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
MCC	Microcalorimetria de combustão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
PER	Pentaeritritol
pHRR	<i>Pick of heat release rate</i> (pico da taxa de calor liberado)
PVC	<i>Pigment volume concentration</i> (concentração de pigmentos em volume)
RI	Revestimento Intumescente
T <sub>10%</sub>	Temperatura a 10% de perda de massa da amostra
T <sub>50%</sub>	Temperatura a 50% de perda de massa da amostra
T <sub>deriv.</sub>	Temperatura dos picos presentes na curva DTGA

Tempo <sub>pHRR</sub>	Tempo do pico máximo da taxa de calor liberado (pHRR)
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
THR	<i>Total heat release</i> (calor total liberado)
TPP	Trifenil Fosfato
TpHRR	Temperatura do pico máximo da taxa de calor liberado (pHRR)
UV	Ultravioleta
V <sub>p</sub>	Volume de pigmento
V <sub>v</sub>	Volume de veículo sólido

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	22
<b>2. Objetivo</b> .....	24
<b>3. Revisão bibliográfica</b> .....	25
3.1 TINTAS .....	25
<b>3.1.1 Ciclo de Combustão de polímeros retardantes de chama</b> .....	26
<b>3.1.2 Concentração volumétrica de pigmentos (PVC)</b> .....	28
3.2 RESINAS .....	29
<b>3.2.1 Epóxi</b> .....	29
<b>3.2.2 Alquídica</b> .....	29
<b>3.2.3 Acrílica</b> .....	31
<b>3.2.4 Silicone</b> .....	35
<b>3.2.5 Híbrida silicone epóxi</b> .....	36
3.3 TINTAS INTUMESCENTES .....	37
<b>3.3.1 Componentes de um sistema intumescente</b> .....	38
<b>3.3.2 Mecanismo de reação durante a formação da camada carbonosa protetora</b> ...39	
<b>3.3.3 Aplicação de diferentes resinas como ligante no sistema intumescente</b> .....	40
<b>4. Experimental</b> .....	42
4.1 Materiais .....	42
4.2 Metodologia .....	42
<b>4.2.1 Preparação das tintas</b> .....	43
<b>4.2.2 Preparo dos corpos de prova</b> .....	45
<b>4.2.3 Caracterização das resinas e das tintas</b> .....	46
4.2.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	46
4.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	47
4.2.3.3 Microcalorimetria de combustão (MCC) .....	47
4.2.3.4 Teste de chama com bico de Bunsen.....	47
4.2.4 Caracterização da camada carbonosa protetora .....	48

4.2.4.1 Medida da expansão .....	48
4.2.4.2 Microscopia óptica (MO) .....	49
4.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
4.2.4.4 Difração de raios-X (DRX) .....	49
<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>50</b>
5.1 ANÁLISE DAS RESINAS.....	50
<b>5.1.1 Espectroscopia de infravermelho das resinas.....</b>	<b>50</b>
<b>5.1.2 Caracterização térmica das resinas .....</b>	<b>54</b>
5.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO INTUMESCENTE DAS TINTAS.....	59
<b>5.2.1 Caracterização térmica dos revestimentos .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2.2 Teste de resistência ao fogo .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2.3 Morfologia e espessura da camada carbonosa protetora .....</b>	<b>72</b>
<b>5.2.4 Análise das cinzas formadas no teste de resistência ao fogo .....</b>	<b>77</b>
<b>5.2.5 Avaliação do comportamento intumescente das tintas com diferentes concentrações de resina .....</b>	<b>81</b>
5.2.5.1 Análise térmica das tintas intumescentes com variação da concentração de resina.....	81
5.2.5.2 Avaliação do fenômeno de intumescência .....	87
5.2.5.3 Morfologia da camada carbonosa.....	90
<b>6. Considerações finais .....</b>	<b>94</b>
<b>7. Conclusões .....</b>	<b>98</b>
<b>8. Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>99</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>100</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O aço é uma liga metálica de ferro-carbono que atualmente tem sido muito utilizada em diversas aplicações, devido a suas propriedades mecânicas e baixo custo. Esse material pode ser utilizado em estruturas na construção civil e em diversos setores da indústria que incluem refinarias e plataformas *offshore* de petróleo e gás (DE SÁ *et al.*, 2017; YASIR *et al.*, 2018). Nessas aplicações é fundamental que o aço mantenha suas propriedades estruturais, porém esse material apresenta um alto valor de condução de calor, ou seja, tem a capacidade de transmitir calor rapidamente, o que acaba fazendo com que o mesmo perca parte de suas propriedades estruturais ao atingir temperaturas a partir de 500 °C. A perda dessas propriedades pode levar a falhas catastróficas, bem como a perdas de bens e vidas (MACIULAITIS; GRIGONIS; MALAISKIENE, 2018; YASIR *et al.*, 2018). Por essa razão, a proteção do aço contra o fogo tem se tornado um fator importante, sendo relevante o desenvolvimento de alternativas para a sua proteção contra o fogo. Em diversos países a proteção contra incêndios na construção de estruturas de aço já se tornou um requisito essencial dos regulamentos da área de construção civil (FAN *et al.*, 2013).

Os revestimentos intumescentes têm se apresentado como uma boa alternativa de proteção passiva do aço contra o fogo. Apresentam inúmeras vantagens, entre elas se destacam a facilidade na aplicação e a capacidade de manter as propriedades intrínsecas dos diversos substratos (DUQUESNE *et al.*, 2004). Esses revestimentos são projetados para diminuir a transferência de calor em condições extremas, como em caso de incêndios, e manter a integridade do aço por longos períodos, mesmo quando a temperatura ambiente estiver acima de 1100 °C, impedindo que atinja sua temperatura crítica (500 °C) (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006a). Um sistema intumescente é formado por três componentes principais (fonte ácida, fonte de carbono e agente de expansão) e por um polímero ligante (resina) (DE SÁ *et al.*, 2017). Quando exposto a uma fonte de calor e a sua superfície atinge temperaturas entre 150 e 215 °C, o revestimento começa a fundir, sendo convertido em um líquido altamente viscoso, no qual são produzidos gases inertes devido a reações químicas consecutivas entre os componentes (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006a). Em função da reação do ácido com a fonte de carbono, forma-se um éster, que, com o aumento de temperatura, leva à formação de um resíduo carbonoso e gases inertes (DE SÁ *et al.*, 2017). Estes gases ficam retidos dentro do fluido viscoso e formam bolhas, que resultam na expansão do revestimento e formação de uma camada carbonosa protetora multicelular, que apresenta

baixa condutividade térmica e por sua vez, atua como uma barreira isolante térmica entre o fogo e o substrato (DE SÁ *et al.*, 2017; JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006a).

As resinas que são utilizadas como ligantes em revestimentos são importantes durante o fenômeno de intumescência, pois contribuem para a formação e expansão da camada carbonosa e asseguram a uniformidade da camada formada (WANG; YANG, 2010). As resinas epóxi são polímeros termofixos amplamente utilizados em revestimentos intumescentes. Isso se deve por apresentarem uma boa adesão a vários tipos de superfícies, por apresentarem excelentes propriedades mecânicas, resistência química e térmica (JIRASUTSAKUL; PAOSAWATYANYONG; BHANTHUMNAVIN, 2013; WANG *et al.*, 2009). Além disso, essas resinas, quando parcialmente reticuladas apresentam um comportamento reológico que beneficia a formação de camadas carbonosas uniformes durante o processo de intumescência (WANG; YANG, 2010). Foi verificado no estudo realizado por Jimenez *et al.* (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006b), que provou que um revestimento intumescente contendo resina epóxi e ácido bórico apresenta uma ótima estabilidade térmica. Além das resinas epóxi, há estudos que utilizam outras resinas em revestimentos intumescentes, como as resinas alquídicas (QIAN; LI; WU, 2014), resinas acrílicas (CHUANG *et al.*, 2011), resinas silicones (GARDELLE *et al.*, 2013a) e resinas híbridas de silicone e epóxi (OTÁHAL *et al.*, 2011), as quais apresentaram resultados promissores para a utilização em tintas intumescentes. No entanto, ainda faltam estudos na literatura comparando mais de duas resinas em formulações de revestimentos intumescentes, assim como ainda não se avaliou a influência da variação da concentração de resina no desempenho do revestimento.

O presente trabalho teve como objetivo comparar oito diferentes resinas em uma mesma formulação intumescente, além de estudar a influência da variação de concentração de resina no desempenho de proteção contra o fogo da tinta intumescente. Foram preparados revestimentos intumescentes com cada tipo de resina e foi variada a concentração de resina nas formulações. Os revestimentos formulados foram avaliados por teste de resistência ao fogo e caracterizados. Além da caracterização das tintas, as resinas também foram avaliadas termicamente, e foram determinados os grupos funcionais presentes.

## **2. OBJETIVO**

Desenvolver formulações de tintas intumescentes utilizando oito resinas (acrílica, epóxi, alquídica, borracha de silicone e híbrida epóxi-silicone) e verificar a eficiência delas no isolamento térmico do substrato metálico. Além disso, variar as concentrações de cada tipo de resina e avaliar a influência no desempenho dos revestimentos na proteção contra o fogo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 TINTAS

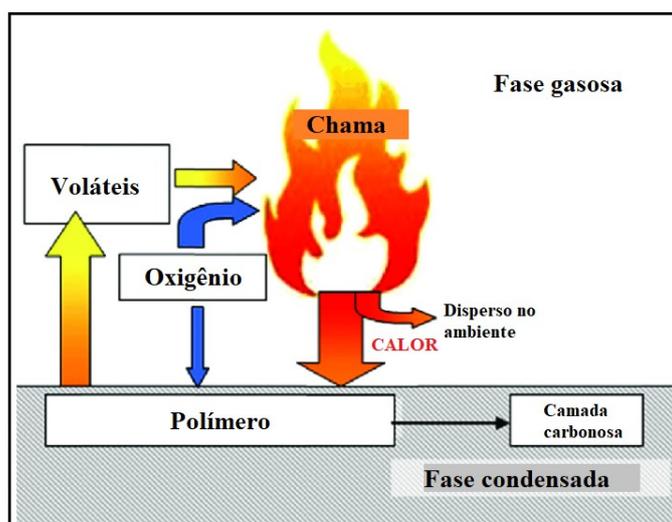
As tintas são definidas como sistemas líquidos viscosos ou pós, nos quais são dispersos dois ou mais componentes em um aglomerado líquido ou sólido. Ao passar pelo processo de cura, formam uma película aderente ao substrato, no qual são aplicadas, que tem como objetivo proteger e dar um acabamento estético às superfícies. É importante ressaltar que existem também tintas em pó, nas quais não há utilização de solventes, apresentando interesse comercial e ambiental (FAZENDA, 2009).

As tintas são compostas por quatro componentes básicos: resina, pigmentos e cargas, aditivos e solventes. A resina, os pigmentos e cargas constituem a porção não-volátil da tinta. A resina é o componente mais importante de uma formulação de tinta e tem como principal função incorporar as partículas de pigmentos presentes. Além disso, a resina determina o método de aplicação, secagem e formação de película, adesão ao substrato, propriedades mecânicas e resistência química e às intempéries das tintas (FAZENDA, 2009; GARRIGUES, 2017). Os pigmentos são materiais sólidos finamente divididos e insolúveis no meio, que são utilizados para fornecer propriedades à tinta, como cor, resistência anticorrosiva e anti-incrustante (*antifouling*). Os aditivos são ingredientes, que ao serem adicionados às tintas, proporcionam melhoria nas suas propriedades e auxiliam no seu processamento ou desempenho. Alguns dos aditivos que são utilizados são: dispersantes, antiespumantes e anti-sedimentantes. Por fim, o solvente é um líquido volátil, que geralmente apresenta ponto de ebulição baixo. Tem como função dissolver a resina, ajustando a viscosidade da tinta e permitindo a dispersão dos pigmentos. Além disso, também auxilia na formação do filme sobre o substrato (FAZENDA, 2009). Os solventes mais empregados na fabricação de tintas são hidrocarbonetos (compostos alifáticos e aromáticos), solventes oxigenados (frequentemente álcoois, ésteres, éteres ou cetonas) e solventes terpênicos, mas também existe a possibilidade de se utilizar misturas de solventes (GARRIGUES, 2017).

O processamento das tintas baseia-se na dispersão adequada dos componentes na resina. Durante o processamento é importante ajustar a viscosidade do sistema. A dispersão tem como propósito a quebra mecânica de aglomerados, permitindo uma completa umectação e homogeneização das partículas do pigmento pela resina. Após esta etapa parâmetros físicos, como a cor e viscosidade final, são ajustados para obter as propriedades desejadas para cada tipo de tinta e de aplicação (FAZENDA, 2009; GARRIGUES, 2017).

### 3.1.1 Ciclo de Combustão de polímeros e aditivos retardantes de chama

As tintas fazem parte da classe dos polímeros, os quais são materiais que, devido à sua estrutura química, geralmente são altamente combustíveis, apresentando então propriedades térmicas inferiores em relação aos demais materiais, por exemplo, o aço (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014). Quando expostas a uma fonte de calor suficiente para induzir a quebra das ligações químicas (pirólise) do polímero, o mesmo se decompõe gerando radicais e liberando compostos voláteis (DASARI *et al.*, 2013). Tanto a natureza, quanto a quantidade dos compostos voláteis liberados dependem das estruturas químicas dos polímeros em degradação. Esses compostos quando em contato com o oxigênio do ar, ocasionam a ignição e crescimento da chama (NOVOZHILOV *et al.*, 2011). Se o calor da chama gerado for suficiente para manter a taxa de decomposição do polímero necessária para manter a concentração dos compostos voláteis, será estabelecido um ciclo de combustão autossustentável (DASARI *et al.*, 2013; NOVOZHILOV *et al.*, 2011) apresentado esquematicamente na Figura 1. Para o desenvolvimento de um incêndio prolongado, o chamado triângulo do fogo deve ser estabelecido, ou seja, com a contribuição de três elementos essenciais: combustível (combustíveis voláteis), calor (fonte externa ou oxidante proveniente da decomposição do combustível) e oxigênio (ar) (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).



**Figura 1.** Ciclo de combustão de polímeros (BERALDO, 2019).

O ciclo de combustão dos polímeros (Figura 1) é um processo complexo dividido em duas fases: fase gasosa (ocorre reações dos voláteis combustíveis com o oxigênio) e fase condensada (ocorre a pirólise do polímero). Durante o processo de pirólise, são formados determinados subprodutos resultantes da queima do polímero, que tem a capacidade de reagir com o oxigênio presente na atmosfera. Os polímeros termoplásticos são altamente inflamáveis devido a sua estrutura química. Já os polímeros termorrígidos, constituídos de resinas reticuladas, apresentam uma rede tridimensional de ligações cruzadas que geram estabilidade térmica para os mesmos ocorrendo baixa liberação de compostos voláteis, sendo gerado um resíduo (camada carbonosa) (NOVOZHILOV *et al.*, 2011).

Atualmente, uma das alternativas mais utilizadas para aumentar o retardamento de chama de um material polimérico é a adição de retardantes de chama. Esses compostos podem atuar física ou quimicamente nas fases gasosa e condensada. A atuação desses compostos na fase gasosa está diretamente relacionada à eliminação dos radicais formados na pirólise do polímero. Já a atuação na fase condensada ocorre pela formação de compostos termicamente estáveis que auxiliam na formação de uma camada carbonosa, que, por sua vez, protege o polímero da fonte de calor e do ar (PEREIRA; MARTINS, 2014).

Os compostos retardantes de chama halogenados atuam principalmente na fase gasosa e são os mais eficientes e conhecidos na indústria. Entretanto, são proibidos em alguns países por liberarem substâncias tóxicas ao meio ambiente e ao ser humano. Essa proibição fez com que os compostos fosforados se tornassem as principais alternativas para substituir os compostos halogenados (PEREIRA; MARTINS, 2014; SUBASINGHE; BHATTACHARYY A, 2014). Os compostos fosforados podem atuar tanto na fase gasosa, na qual radicais livres contendo fósforo eliminam os radicais que são responsáveis pela propagação da chama, quanto na fase condensada, gerando fosfatos termicamente estáveis. Além disso, não liberam gases tóxicos durante a queima, já que o fósforo normalmente permanece retido no resíduo sólido carbonizado formado (JOSEPH; EBDON, 2001; YEW *et al.*, 2015).

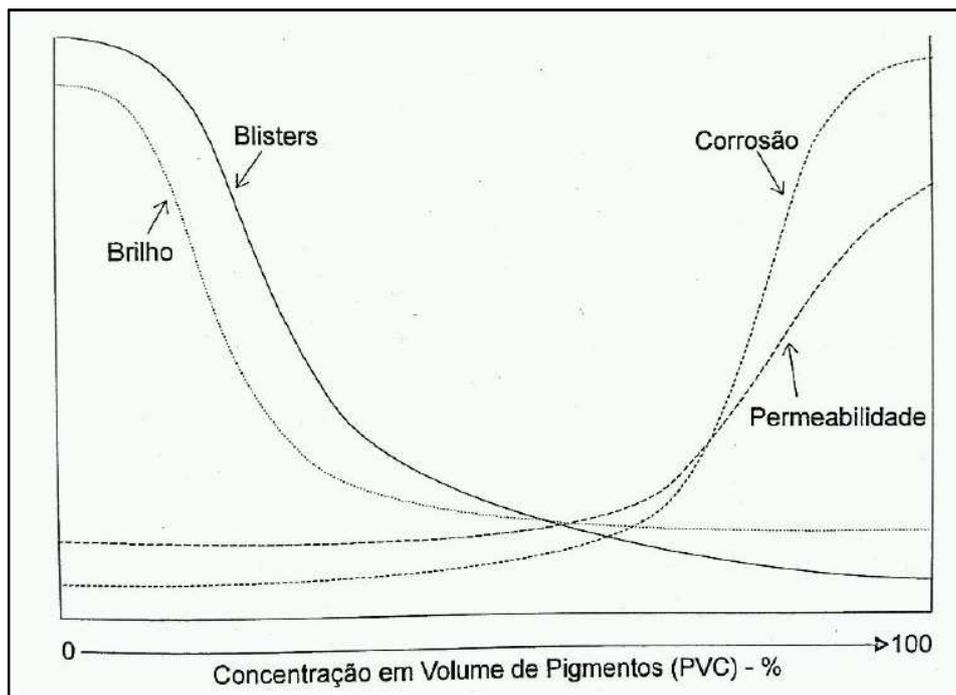
O trifenil fosfato (TPP) é um composto fosforado que fornece um efeito retardador de chama pela eliminação de radicais de hidrogênio da chama e pelo bloqueio das reações em cadeia. Devido a isso, a sua utilização em sistemas intumescentes vem ganhando destaque. (CIOSEK HÖGSTRÖM *et al.*, 2014). Esses compostos também podem ser utilizados como aditivos em resinas e em tintas, sendo que nas tintas ele também atua como plastificante (FAZENDA, 2009).

### 3.1.2 Concentração volumétrica de pigmentos (PVC)

As características mais importantes da tinta são determinadas pela relação entre as quantidades de pigmento e resina presentes na formulação. Portanto, um importante parâmetro que pode ser utilizado na fabricação de tintas é a concentração volumétrica de pigmentos (PVC), que é a razão entre a fração volumétrica do pigmento, em percentual, e o volume total de sólidos presentes no filme seco. A equação (1) apresenta a fórmula referente ao cálculo do PVC, onde  $V_p$  é a soma do volume de pigmento e cargas e  $V_v$  é o volume de veículo sólido.

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

As propriedades das tintas, como permeabilidade à água, resistência à corrosão, brilho, poder de cobertura ou tendência à formação de bolhas, dependem do PVC. Os valores de PVC de uma tinta variam em função de seu uso. Por exemplo, para primer são recomendados valores de PVC entre 30% e 50%; para um filme intermediário recomenda-se um PVC entre 30% e 35%; e para uma tinta de acabamento o PVC deve ser inferior a 20% (FAZENDA, 2009; GARRIGUES, 2017). Na Figura 2 mostra a relação entre o PVC e algumas propriedades (FAZENDA, 2009).



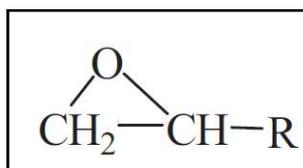
**Figura 2.** Efeito da variação do PVC em algumas propriedades de tintas (FAZENDA, 2009).

## 3.2 RESINAS

Os polímeros são materiais de alto peso molecular obtidos por reações denominadas polimerização. A polimerização consiste na transformação química de uma substância de baixo peso molecular, o monômero, que reage entre si para formar outro de peso molecular elevado, o polímero. As resinas sintéticas são polímeros preparados via processos de polimerização por adição ou por condensação, que são muito aplicados em tintas. Existe uma diversidade de resinas poliméricas empregadas na indústria de tintas, sendo as principais: epóxi, acrílica, alquídica, borracha de silicone, vinílicas, poliéster, poliuretânicas, melamínicas, entre outras (FAZENDA, 2009).

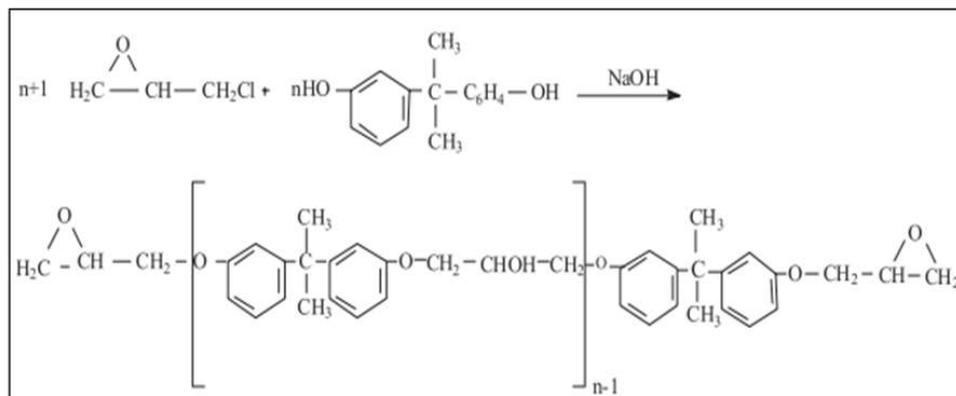
### 3.2.1 Epóxi

As resinas epóxi são pré-polímeros lineares de baixo peso molecular que contém grupos glicídila ou epóxi na molécula (Figura 3) e necessitam de um agente de cura para a formação da película. Esta resina é uma das mais importantes da classe de polímeros termoestáveis, apresentando excelente resistência química e estabilidade dimensional em utilização. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, alta adesividade a diferentes materiais e boas resistências químicas e ao calor, atualmente têm sido amplamente utilizadas em aplicações versáteis, como revestimentos de superfície, laminados elétricos, adesivos e compostos de moldagem (JIN; LI; PARK, 2015; XIE; CHAI, 2017).



**Figura 3.** Grupo característico das resinas epóxi (grupamentos glicídila) (JIN; LI; PARK, 2015).

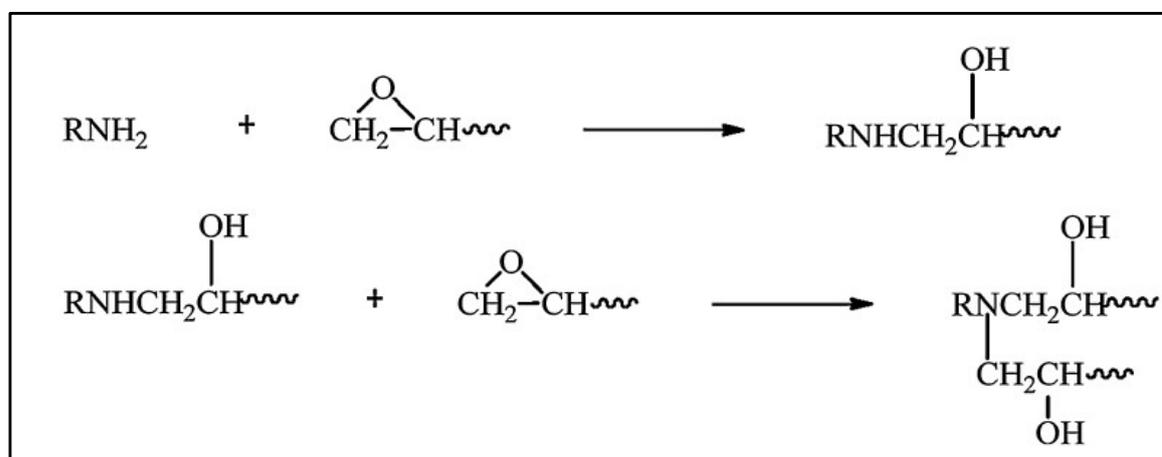
A método de preparação da resina epóxi mais utilizado industrialmente é realizado pela introdução do grupo glicídila, sendo a epícloridrina a espécie portadora do grupo glicídila, em uma espécie portadora de hidrogênios ativos, sendo o Bisfenol A a espécie química mais utilizada (FAZENDA, 2009). A síntese da resina epóxi está apresentada na Figura 4.



**Figura 4.** Síntese da resina epóxi (BERALDO, 2019).

Além das espécies ativas de Bisfenol A, pode-se utilizar Bisfenol F, que origina as resinas epóxi Novolac que, por sua vez, são as aplicadas em materiais que exigem uma elevada resistência química, térmica e a solventes. As resina epóxi Novolac contém uma quantidade de ligações cruzadas maior em reação à epóxi Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA) (JIN; LI; PARK, 2015).

Na resina epóxi para atingir o seu máximo desempenho precisa que ocorra uma reação de cura, que pode-se dar com um agente de cura que reaja com o grupo glicidila e, em alguns casos, com os grupos hidroxilas presentes na estrutura (FAZENDA, 2009). As reações de cura de sistemas bicomponentes ocorrem com a utilização de agentes de cura contendo grupos aminas (primárias, secundárias ou terciárias), amidas, anidridos de ácidos e álcoois. Nas reações de cura com as aminas primárias, as aminas primárias reagem com o grupo glicidila por uma adição nucleofílica, formando uma amina secundária que irá reagir com um novo grupo glicidila e gerar uma amina terciária (FAZENDA, 2009; JIN; LI; PARK, 2015). A reação de cura de uma resina epóxi com uma amina primária é esquematizada na Figura 5.



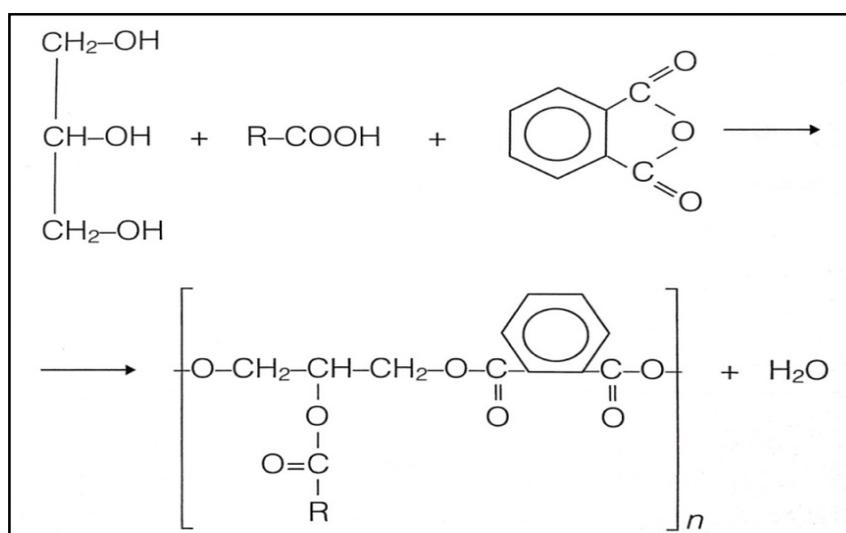
**Figura 5.** Reação de cura de uma resina epóxi com uma amina primária (JIN; LI; PARK, 2015).

Além de sistemas bicomponentes, também existem sistemas epóxi-amina monocomponente, em que a formação da película nas tintas é dada pela evaporação do solvente. Este sistema necessita que a amina esteja complexada, de forma que possibilite a sua regeneração ou liberação após o processo de aplicação da tinta. A cura desses sistemas pode-se dar pela ação da umidade do ar, como é o caso das cetaminas (em que ocorre a decomposição nas cetonas e aminas originais), ou por aquecimento, como nos casos compostos de complexos de coordenação metalamina (no quais ocorre a decomposição dos mesmos, liberando a amina) (FAZENDA, 2009).

### 3.2.2 Alquídic

As resinas alquídic são uma classe de poliésteres modificados por óleos ou ácidos graxos (YIN *et al.*, 2014). Essas resinas podem ser classificadas em: alquídic puras (constituídas por poliálcoois, poliácidos e monoácidos) e alquídic modificadas (constituídas pela combinação de alquídic puras e outras resinas) (FAZENDA, 2009). Devido à sua compatibilidade com muitos polímeros e possibilidade de formulação extremamente ampla, as resinas alquídic são vastamente utilizadas em revestimentos, vernizes, adesivos, plastificantes entre outros (YIN *et al.*, 2014).

A preparação de resinas alquídic é geralmente realizada pela polimerização por condensação, sendo a poliesterificação a reação básica. São utilizados normalmente três tipos de monômeros: poliálcoois, poliácidos e ácidos graxos ou óleos triglicerídeos (FAZENDA, 2009; YIN *et al.*, 2014). Na Figura 6 está apresentada a reação de poliesterificação.



**Figura 6.** Reação de poliesterificação de uma resina alquídic pura (FAZENDA, 2009).

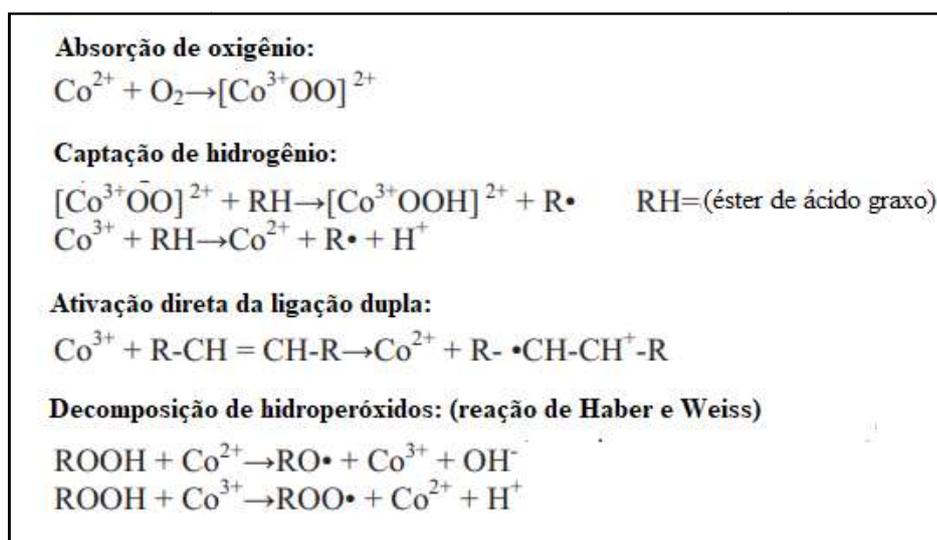
Os poliálcoois mais utilizados na obtenção de resinas alquídicas são: glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano, trimetiloletano e neopentilglicol. Já o poliácido de maior utilização é o anidrido ftálico. Por fim, os ácidos graxos e óleos são constituintes de grande importância, pois afetam diretamente na secagem, flexibilidade, retenção de cor e de brilho, solubilidade e custo das resinas. Os óleos mais utilizados são: mamona, coco, linhaça, girassol e soja. O tipo e o teor de óleo ou de ácidos graxos que são utilizados na preparação das resinas alquídicas determinam suas aplicações. O comprimento de óleo de uma resina alquídica é a percentagem mássica de óleo relativamente aos sólidos da resina. De acordo com o teor de óleo utilizado na modificação do poliéster, obtém-se desde resinas alquídicas muito curtas (com teor de óleo abaixo de 30%), até resinas alquídicas muito longas (com teor de óleo acima de 70%). As mais utilizadas são as alquídicas curtas (comprimento de óleo de 30 a 45%) e as alquídicas longas (comprimento de óleo de 55 a 70%) (FAZENDA, 2009). As propriedades das resinas de acordo com o tipo e comprimento de óleo usado estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades das resinas alquídicas de acordo com o tipo e comprimento de óleo. Adaptado de (FAZENDA, 2009).

<b>Tipo de óleo</b>	<b>Comprimento de óleo (%)</b>	<b>Óleo</b>	<b>Propriedades</b>
Secativo ou Semi-secativo	60 ou mais	Linhaça, soja	Solúvel em solventes alifáticos. Películas são flexíveis com brilho e durabilidade razoável.
Secativo ou Semi-secativo	45 a 55	Linhaça, soja, girassol	Solúvel em solventes alifáticos ou alifático – aromático. Boa secagem, durabilidade e brilho.
Não secativo	40 a 60	Coco, mamona cru	Solúvel em solventes, alifático-aromáticos, geralmente utilizado como plastificante para polímeros, termoplásticos.
Não secativo	40 ou menos	Coco, mamona cru	Utilizado em vários sistemas em estufa combinada com melamina (resinas amínicas)

A secagem das tintas com base nas resinas alquídicas pode-se dar por secagem oxidativa, que ocorre pela ação do oxigênio em certos pontos reativos (insaturações dos ácidos graxos) da resina alquídica utilizada, transformando a estrutura polimérica linear em uma estrutura

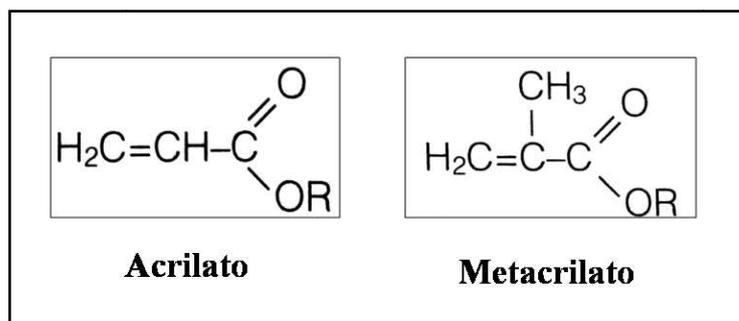
tridimensional (FAZENDA, 2009). Porém a oxidação com o oxigênio do ar ocorre lentamente, então para que a secagem ocorra em um período de tempo menor, são utilizados secantes. Os secantes são sais de ácidos orgânicos com metais que podem diminuir o período de indução e aumentar a taxa de oxidação. Os mesmos são classificados em dois tipos: secantes primários e secantes secundários. Os secantes primários têm como função serem os catalisadores da auto-oxidação. Além disso, eles atuam na superfície do filme, na qual a concentração de oxigênio é maior, sendo os sais de cobalto de manganês os mais usuais. Já os secantes secundários são os responsáveis por ativar os secantes primários na fase de reticulação; logo são responsáveis pela secagem em profundidade. Os secantes secundários mais usuais são os de zircônio e cálcio (FAZENDA, 2009; YE *et al.*, 2012). Na Figura 7, está apresentado um esquema com as reações da oxidação de uma resina alquídica por cobalto.



**Figura 7.** Reações propostas envolvidas na oxidação de uma resina alquídica catalisada por cobalto. Adaptado de (YE *et al.*, 2012).

### 3.2.3 Acrílica

As resinas acrílicas são polímeros de éster acrílico ou metacrílico e misturas. Essas resinas podem ser modificadas com monômeros como acrilonitrila e estireno, sendo os acrilatos mais comuns o acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila e acrilato de 2-etil-hexila. Já os metacrilatos mais comuns incluem metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila e ésteres de álcool superior (BJÖRKNER, 2000; FAZENDA, 2009). Na figura 8 estão apresentados os monômeros acrilato e metacrilato respectivamente.



**Figura 8.** Monômeros utilizados nas resinas acrílicas (FAZENDA, 2009).

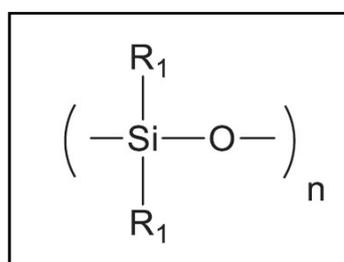
As resinas de polímeros acrílico/metacrílico são amplamente utilizadas em diversos campos industriais, como, por exemplo, em formulações de tintas e revestimentos de superfície e em adesivos acrílicos (CHIANTORE; LAZZARI, 2001). Além disso, devido às excelentes propriedades de intemperismo, adesão, resistência química e a abrasão são muito utilizadas em revestimentos anticorrosivos (ZULKIFLI *et al.*, 2017).

Os acrilatos e metacrilatos podem ser obtidos por reações de esterificação dos ácidos acrílico e metacrílico, utilizando-se ácidos fortes como catalisadores, como por exemplo, ácido sulfúrico e p-tolueno sulfônico. Além disso, também é necessário o uso de inibidores durante a esterificação para evitar a polimerização do ácido e do éster. Outra forma de obter ésteres por acrilatos e metacrilatos é através da transesterificação, sendo utilizados ésteres metílicos e etílicos obtidos de forma direta, que são transesterificados com álcoois de peso molecular maior (FAZENDA, 2009).

Existem resinas acrílicas termoplásticas e termoconvertíveis. As resinas acrílicas termoplásticas são base para lacas acrílicas utilizadas em repintura automotiva e equipamentos eletrônicos. Essas lacas acrílicas formam filmes pela simples evaporação do solvente, ou seja, não ocorre mudança de natureza química na secagem. Além disso, essas lacas são baseadas no homopolímero poli(metacrilato de metila). Já nas resinas termoconvertíveis, os filmes são formados pela reação entre o polímero acrílico e um agente reticulante em temperaturas em torno de 150 °C e tempos adequados. As tintas com resinas acrílicas termoconvertíveis são bicomponentes e não reagem a temperatura ambiente. Para se obter uma estrutura tridimensional a temperatura ambiente, é necessário combinar uma resina acrílica hidroxilada com um isocianato polifuncional. Esse sistema é denominado acrílico-uretânico (FAZENDA, 2009).

### 3.2.4 Silicone

As resinas de silicone são polímeros com estruturas tridimensionais altamente ramificadas (YANG *et al.*, 2011). Outros termos usados para descrever esses tipos de polímeros também incluem polímeros de siloxano e polissiloxanos (KATSOULIS; SCHMIDT; ZANK, 2017; YILGÖR; YILGÖR, 2014). Esses polímeros são de natureza inorgânica e apresentam geralmente radicais orgânicos como substituintes ligados ao átomo de silício, por sua vez, formam uma conexão importante entre polímeros inorgânicos e polímeros orgânicos, sendo então descritos como poliorganossiloxanos (YILGÖR; YILGÖR, 2014). A estrutura básica das resinas de silicone está apresentada na Figura 9.



**Figura 9** - Estrutura básica da estrutura principal de resina silicone ou polímero de siloxano (YILGÖR; YILGÖR, 2014).

As resinas de silicone são materiais com ampla aplicação. Elas possuem propriedades como excelente resistência ao calor, resistência a intempéries, propriedades isolantes, repelência à água, entre outras. Além disso, são amplamente utilizadas em diversas aplicações para melhorar a durabilidade, segurança e confiabilidade (YANG *et al.*, 2011). Atualmente, são usadas em agentes de reforço ou amortecimento como copolímeros ou em adesivos sensíveis à pressão, além de outras aplicações; porém, seu principal uso está na indústria de revestimentos.

Os silicones são geralmente preparados com clorossilanos, que são reagidos com água ou outro meio que contenha oxigênio. Esses reagentes são precursores das ligações silício-oxigênio. Os intermediários formados são ainda mais condensados para formar o siloxano oligomérico ou o polímero acabado. A maioria dos siloxanos forma estruturas macromoleculares que são grandes o suficiente para serem considerados polímeros. Além disso, os substituintes ligados ao átomo de silício geralmente influenciam a reatividade de precursores e orientam as propriedades finais do polímero formado. Os silicones podem

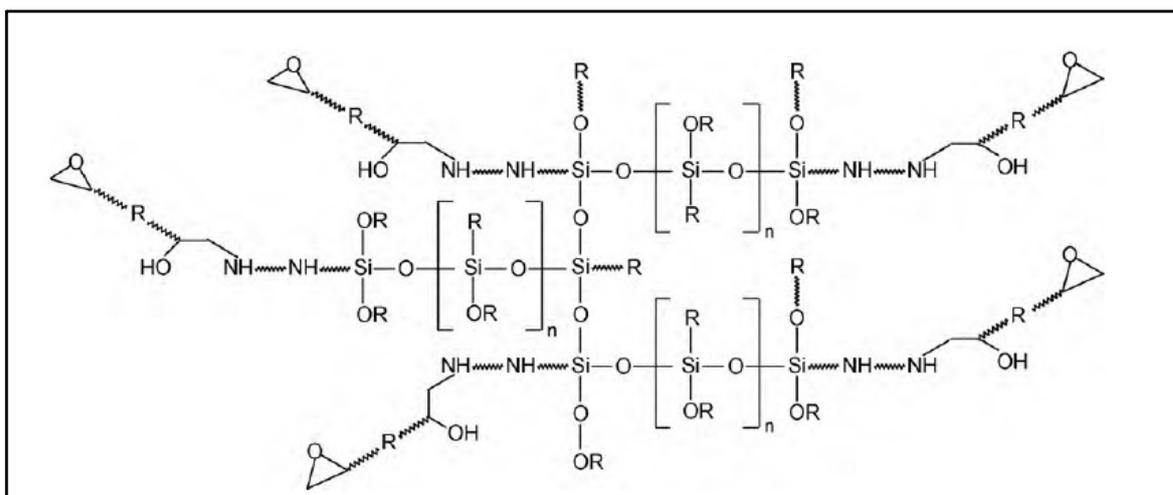
existir como líquidos de finos a viscosos, como géis e elastômeros, entre outras formas (FAIN; GAD, 2014).

A cura das resinas de silicone pode envolver tanto a remoção de solvente com a adição de um catalisador metálico, como por exemplo, acetado de estanho, ou um catalisador amínico antes da cura por aquecimento com evaporação de solvente (FAZENDA, 2009). A presença de reticuladores durante a formação inicial do polímero ou a posterior adição para reagir com grupos finais no polímero acabado, afeta drasticamente as propriedades do material (FAIN; GAD, 2014).

### 3.2.5 Híbrida epóxi-silicone

As resinas híbridas são formadas pela combinação de resinas orgânicas e inorgânicas, sendo que a principal ideia do desenvolvimento desses materiais é tirar proveito das melhores propriedades de cada componente e tentar diminuir ou eliminar as suas desvantagens (OTÁHAL *et al.*, 2011). Essas resinas apresentam características incomuns e podem ser utilizadas em aplicações versáteis em diversas indústrias (BAJPAI; BAJPAI, 2010).

Os silicones são considerados um dos melhores modificadores para melhorar as propriedades térmicas e o comportamento mecânico das resinas epóxi tornando-as adequadas para aplicações de alto desempenho (BAJPAI; BAJPAI, 2010). A incorporação de polissiloxanos elásticos na cadeia de resinas epóxi pode resultar em um aumento nos valores de propriedades físico-químicas como hidrofobicidade, resistência à erosão, resistência à exposição a ambientes abertos (UV), resistência a solventes e produtos químicos em geral, resistência à corrosão e estabilidade termo-oxidativa, entre outras (ROCHA *et al.*, 2017). Na Figura 10 está apresentado um exemplo de estrutura química de uma resina híbrida de epóxi-siloxano.



**Figura 10.** Estrutura de uma resina híbrida de epóxi-siloxano (DÍAZ *et al.*, 2010).

Uma das formas de incorporação de siloxanos/silicone a polímeros é por um mecanismo que permite a formação de estruturas poliméricas interpenetrantes que proporciona a estabilidade de propriedades específicas, por sua vez, possibilitam ampliar o número de aplicações dos produtos assim modificados. Para se ter uma estrutura polimérica interpenetrante ideal, duas ou mais estruturas poliméricas, quimicamente distintas e com elevado grau de ligações cruzadas dentro de suas cadeias, são mantidas unidas exclusivamente por seu entrelaçamento (ROCHA *et al.*, 2017).

Revestimentos híbridos de epóxi-polissiloxano são geralmente curados por dois tipos de processos de cura. A parte orgânica é curada pela reação dos grupos epóxi com grupos amina e a parte inorgânica é curada por hidrólise e condensação dos grupos alcóxi de silicone. Os híbridos são formados a partir de substâncias químicas com ligações mútuas na matriz inorgânica e orgânica (YAO *et al.*, 2014).

### 3.3 TINTAS INTUMESCENTES

As tintas intumescentes são revestimentos amplamente utilizados como proteção passiva contra o fogo e são projetados para diminuir a transferência de calor de um incêndio para o material protegido (ULLAH *et al.*, 2017; YASIR *et al.*, 2018). Essas tintas apresentam várias vantagens, por exemplo, não modificam as propriedades intrínsecas do material (propriedades mecânicas), são facilmente processadas e podem ser usadas em vários materiais, incluindo materiais metálicos, poliméricos, têxteis e madeira (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006a). O fenômeno de intumescência ocorre devido à propriedade do revestimento em formar e expandir uma camada carbonosa multicelular quando exposto a uma fonte de calor

externa. Essa camada carbonosa atua como uma barreira isolante térmica que protege o substrato contra o rápido aumento de temperatura, mantendo a sua integridade (FATEH; GUILLAUME; JOSEPH, 2017; JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006a).

Os revestimentos intumescentes são muito utilizados para a proteção de aço, pois o mesmo começa a perder as suas propriedades estruturais quando a temperatura atinge cerca de 450 - 500 °C, entrando em colapso. Esses revestimentos são projetados para, em condições severas, manterem a integridade do aço de 1 a 3 h. Sendo assim, o uso destes revestimentos é determinante para limitar o aumento de temperatura no substrato de aço e garantir uma proteção eficiente do metal contra o fogo (ULLAH *et al.*, 2017).

### 3.3.1 Componentes de um sistema intumescente

Os revestimentos intumescentes são formados por três componentes principais (fonte ácida, fonte de carbono e agente de expansão) e por um polímero ligante (resina) na sua formulação (YASIR *et al.*, 2018). A fonte ácida pode ser um ácido inorgânico ou um composto capaz de liberar espécies ácidas sob aquecimento, como exemplos polifosfato de amônio (APP), sulfato de amônio, ácido bórico e boratos (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014). A fonte de carbono é capaz de formar a camada carbonosa protetora, e entre as diferentes fontes que podem ser utilizadas as mais usuais são: o próprio polímero e o pentaeritritol (PER) (ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). O agente de expansão pode ser melamina (mais usual), grafite expansível entre outros. Esse agente ao se degradar, leva à formação de gases, e esses gases levam à expansão da camada carbonosa (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006b). Diversos polímeros ligantes, que contribuem para a formação e expansão da camada carbonosa e asseguram a uniformidade da camada formada, podem ser aplicados no sistema intumescente, sendo que a resina epóxi é mais amplamente utilizada (JIRASUTSAKUL; PAOSAWATYANYONG; BHANTHUMNAVIN, 2013; WANG; YANG, 2010). O desempenho de um revestimento intumescente está diretamente relacionado aos compostos utilizados, bem como à combinação entre eles (ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). Na Tabela 2 são apresentados alguns dos componentes mais utilizados em formulações de tintas intumescentes.

**Tabela 2.** Alguns dos componentes mais 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	Grafite expansível
Melamina metilol	Boratos	
Policarbonatos	Sais de amônio	

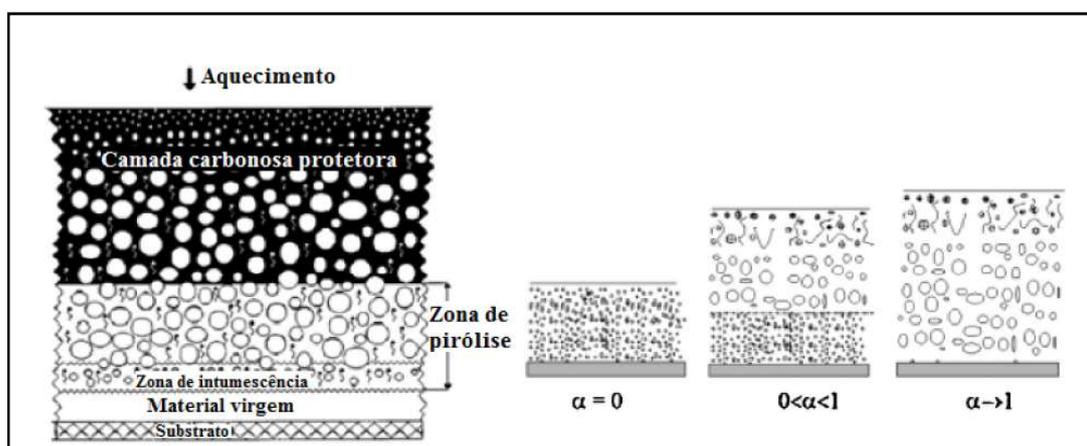
Além dos componentes principais, podem ser adicionados outros compostos para aumentar o desempenho do revestimento intumescente. Tem-se utilizado compostos sinérgicos nas formulações. O efeito sinérgico ocorre quando se combinam os efeitos de dois compostos obtendo-se um efeito maior do que se agissem sozinhos. Os compostos sinérgicos que podem ser utilizados são: compostos de boro ( $B_2O_3$ , borofosfato, borosiloxano), compostos fosforados (APP, TPP), compostos de silício (sílica), aluminossilicatos (montmorilonita), óxidos de terras raras ( $La_2O_3$ ), óxidos metálicos ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ), entre outros (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014). A sílica quando adicionada em uma formulação intumescente contribui para a formação de uma camada carbonosa coesa e também melhora as propriedades retardantes de chama da tinta. A adição desses compostos aos revestimentos intumescentes modifica o comportamento físico de expansão, resistência mecânica e propriedades térmicas, assim como o comportamento químico da camada carbonosa protetora (YAN; XU; WANG, 2018).

### 3.3.2 Mecanismo de reação durante a formação da camada carbonosa protetora

A formação da camada carbonosa protetora é um processo complexo e que depende diretamente de três parâmetros fundamentais, sendo eles: químicos, reológicos, e térmicos. Os parâmetros químicos relacionam-se aos componentes da formulação, os quais por reações consecutivas levam à expansão da camada carbonosa. Já os parâmetros reológicos relacionam-se com as propriedades viscoelásticas do polímero fundido quando é submetido à fonte de calor externa, pois a viscosidade do meio deve permitir que a expansão da camada ocorra. Porém, não pode ser muito elevada 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 relacionam-se à condutividade térmica da camada, a qual é dependente da sua morfologia (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014).

O mecanismo do fenômeno de intumescência ocorre por uma sequência de eventos. Os sistemas intumescentes, quando submetidos a uma fonte de calor, amolecem, originando um líquido altamente viscoso (DE SÁ *et al.*, 2017). O ácido, da fonte ácida, é liberado e esterifica a fonte de carbono, reagindo com grupos hidroxilas presentes e formando um éster termicamente instável. O éster formado com o aumento de temperatura se decompõe por desidratação para formar o resíduo carbonoso inorgânico. Também pela ação da temperatura, o agente de expansão se degrada, gerando gases (MARIAPPAN, 2016). Assim, devido à viscosidade elevada do material fundido, os gases, provindos da degradação do éster e do agente de expansão, ficam aprisionados na forma de bolhas no meio viscoso, causando a expansão da camada (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). As bolhas originam poros na camada carbonosa e esses poros podem favorecer a diminuição da condutividade térmica da mesma, aumentando a eficiência antichama (GARDELLE *et al.*, 2013b). Na Figura 11 está apresentado o esquema das zonas formadas durante o fenômeno de intumescência, como vai ocorrendo a expansão com o passar do tempo e aumento do grau de conversão ( $\alpha$ ).



**Figura 11.** Esquema das zonas formadas durante o fenômeno de intumescência. Adaptado de (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014).

### 3.3.3 Aplicação de diferentes resinas como ligante no sistema intumescente

As resinas contribuem para a formação e expansão da camada carbonosa e asseguram a uniformidade da camada formada, devido a isso, são componentes importantes no sistema intumescente (WANG; YANG, 2010). Atualmente há uma gama de resinas que podem ser utilizadas nesses revestimentos. As resinas epóxi são amplamente utilizadas por apresentarem

uma boa adesão a vários tipos de superfícies, excelentes propriedades mecânicas, resistência química e térmica (JIRASUTSAKUL; PAOSAWATYANYONG; BHANTHUMNAVIN, 2013; WANG *et al.*, 2009). Jimenez *et al.* (2006), provou por um estudo que um revestimento intumescente contendo resina epóxi e ácido bórico apresenta uma ótima estabilidade térmica.

Além da resina epóxi, existem diferentes alternativas de resinas que podem ser utilizadas em formulações de tintas intumescentes. Qian *et al.* (QIAN; LI; WU, 2014) desenvolveu uma tinta intumescente utilizando resina alquídica como polímero ligante, silano como agente de acoplamento e bentonita orgânica como retardador de chama. O silano promoveu a adesão entre a resina e a superfície do substrato pela formação de uma estrutura de rede interpenetrante eficaz que melhorou a resistência ao fogo do revestimento retardador de chama. CHUANG *et al.*, (2011) realizou um estudo utilizando resina acrílica e argilas organicamente modificadas em formulações intumescentes e constatou que a tinta desenvolvida com a resina acrílica obteve um melhor desempenho de proteção contra fogo. Já GARDELLE *et al.* (2013) desenvolveu um revestimento intumescente com resina de silicone, grafite expansível e argilas organicamente modificadas, o qual obteve desempenho retardador de chama relevante. Por fim, outros tipos de resinas que podem ser utilizadas em sistemas intumescentes são resinas híbridas epóxi-silicone. OTÁHAL *et al.* (2011) formulou uma tinta contendo essa resina e demonstrou que uma resina híbrida epóxi-silicone é adequada para aplicações no campo de revestimentos intumescentes, pois forma uma camada fina de cerâmica termicamente estável, que melhora as propriedades de isolamento térmico da camada carbonosa protetora.

Neste trabalho foram preparados revestimentos intumescentes com oito resinas diferentes e também foi avaliada a influência da variação de concentração de cada tipo de resina nas formulações e no desempenho de proteção contra o fogo. Os revestimentos formulados foram avaliados por teste de resistência ao fogo e caracterizados. Além da caracterização das tintas, as resinas também foram avaliadas termicamente, e os grupos funcionais presentes foram determinados.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Os componentes utilizados no preparo das tintas intumescentes e os seus respectivos fornecedores estão descritos na Tabela 3. As placas metálicas utilizadas como substrato para as tintas foram de aço carbono AISI 1010 nas dimensões (200 mm × 250 mm × 0,9 mm).

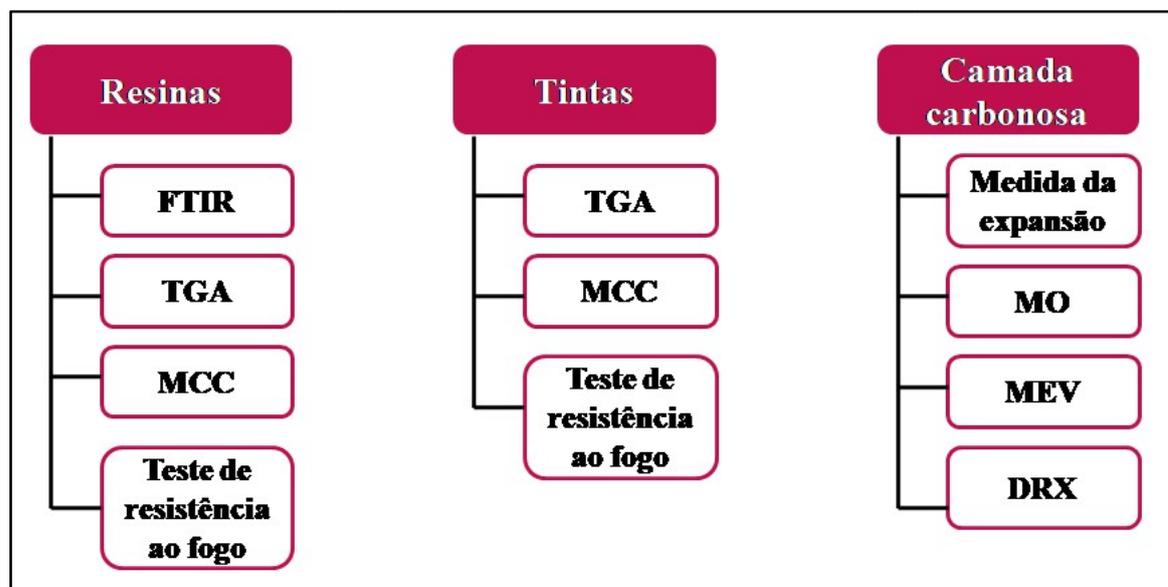
**Tabela 3.** Componentes utilizados no preparo das tintas intumescentes.

<b>Componente</b>	<b>Função</b>	<b>Fornecedor</b>
Epóxi Araldite 488 N-40 (Mono)	Resina	Huntsman
Epóxi Araldite GZ 7071 X75 (Bi)	Resina	Huntsman
Aradur 450	Agente de cura	Huntsman
Butanol	Solvente	Neon
Alquídica RESYGS SPG 6070	Resina	SGS Polímeros
Alquídica RESYGS SPG 5050	Resina	SGS Polímeros
Secante cobalto	Agente de cura	Corfix
Secante Courtrai de zircônio e cálcio	Agente de cura	Corfix
Xileno	Solvente	Neon
Aguarrás	Solvente	Gol Química
Acrílica Degalan® P675	Resina	Evonik
Acrílica Degalan® LP 65-11	Resina	Evonik
Metil-etil-cetona P.A	Solvente	Neon
Borracha de silicone (RTV-2) SQ 8000/3.5M	Resina	Avipol
Catalisador Silacat 70	Agente de cura	Avipol
Híbrida epóxi-silicone SILIKOPON® EF	Resina	Evonik
DYNASYLAN® AMEO	Agente de cura	Evonik
Trifenil fosfato (TPP)	Fonte de fósforo	TCI AMERICA
Pentaeritritol (PER)	Fonte de carbono	Inlab confiança
Ácido bórico 100% p.a. (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	Fonte ácida	Synth
Quartzito (SiO <sub>2</sub> )	Carga	Marc Mineração Indústria e Comércio Ltda.
Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) R902+	Carga	DuPont
Grafite expansível Grafexp 9560-150	Agente de expansão	Companhia Nacional de Grafite

### 4.2 METODOLOGIA

Na Figura 12 está apresentado um fluxograma com a metodologia de caracterização das resinas, das tintas e da camada carbonosa. Todas as resinas utilizadas nas formulações das

tintas foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), microcalorimetria de combustão (MCC) e teste de resistência ao fogo. Já as tintas foram caracterizadas pelos ensaios de resistência ao fogo, TGA e MCC. Por fim, as camadas carbonosas, formadas no teste de resistência ao fogo, foram caracterizadas por ensaios de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).



**Figura 12.** Fluxograma com a metodologia de caracterização de cada etapa do trabalho.

#### 4.2.1 Preparação das tintas

Os revestimentos intumescentes (RI) foram preparados com base em uma formulação presente na literatura (YEW *et al.*, 2015). Diferentes formulações foram propostas igualmente para as resinas epóxi bicomponente (EB), epóxi monocomponente (EM), acrílica isobutílica (ACI), acrílica n-butílica (ACN) alquídica longa em óleo (ALL), alquídica média em óleo (ALM), borracha de silicone (BS) e híbrida epóxi-silicone (HES). Entre as formulações propostas com o melhor desempenho de proteção contra o fogo de cada tipo de resina variou-se a concentração (55,6%, 40,6% e 25,6%) das resinas na formulação da tinta. Também foram formulados revestimentos padrões chamados de brancos (Br), os quais continham apenas resina e pigmento ( $\text{TiO}_2$ ), pois o  $\text{TiO}_2$  é o componente de menor influência na formulação intumescente. Na Tabela 4 estão apresentadas as formulações utilizadas, que, por sua vez, foram calculadas por massa de tinta seca e seus respectivos PVCs.

Tabela 4. Formulações das tintas intumescentes

Amostra	Resina <sup>a</sup> (%)	SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (%)	TiO <sub>2</sub> <sup>c</sup> (%)	GE <sup>d</sup> (%)	Ácido bórico (%)	TPP <sup>e</sup> (%)	PER <sup>f</sup> (%)	PVC <sup>g</sup> (%)
<b>Epóxi Bicomponente</b>								
BrEB	55,6	0	44,4	0	0	0	0	17,9
RIEB	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	46,5
RIEB40	40,6	3,7	18,7	9,25	8,5	10	9,25	55,9
RIEB25	25,6	3,7	33,7	9,25	8,5	10	9,25	60,3
<b>Epóxi Monocomponente</b>								
BrEM	55,6	0	44,4	0	0	0	0	15,1
RIEM	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	41,5
<b>Acrílica Isobutílica</b>								
BrACI	55,6	0	44,4	0	0	0	0	7,4
RIACI	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	24,2
<b>Acrílica n-butílica</b>								
BrACN	55,6	0	44,4	0	0	0	0	7,6
RIACN	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	24,7
RIACN40	40,6	3,7	18,7	9,25	8,5	10	9,25	32,8
RIACN25	25,6	3,7	33,7	9,25	8,5	10	9,25	45,4
<b>Alquídica Longa em óleo</b>								
BrALL	55,6	0	44,4	0	0	0	0	15,2
RIALL	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	41,5
RIALL40	40,6	3,7	18,7	9,25	8,5	10	9,25	43,1
RIALL25	25,6	3,7	33,7	9,25	8,5	10	9,25	56,5
<b>Alquídica Média em óleo</b>								
BrALM	55,6	0	44,4	0	0	0	0	14,1
RIALM	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	37,9
<b>Borracha de Silicone</b>								
BrBS	55,6	0	44,4	0	0	0	0	15,5
RIBS	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	42,2
RIBS40	40,6	3,7	18,7	9,25	8,5	10	9,25	52,0
RIBS25	25,6	3,7	33,7	9,25	8,5	10	9,25	77,7
<b>Híbrida Epóxi-Silicone</b>								
BrHES	55,6	0	44,4	0	0	0	0	10,0
RIHES	55,6	3,7	3,7	9,25	8,5	10	9,25	30,7
RIHES40	40,6	3,7	18,7	9,25	8,5	10	9,25	39,6
RIHES25	25,6	3,7	33,7	9,25	8,5	10	9,25	55,4

<sup>a</sup> % de resina seca; <sup>b</sup> SiO<sub>2</sub> = Sílica; <sup>c</sup> TiO<sub>2</sub> = dióxido de titânio; <sup>d</sup> GE = grafite expansível; <sup>e</sup> TPP = trifetil fosfato; <sup>f</sup> PER = pentaeritritol; <sup>g</sup> PVC = concentração volumétrica de pigmentos.

Os componentes de cada formulação foram misturados manualmente e depois incorporados às resinas. As tintas foram preparadas com o auxílio de um dispersor WMA-

GETZMANN GMBH marca DISPERMAT N1, equipado com um disco *cowles*. Após a incorporação inicial dos componentes na resina, o sistema foi colocado sob agitação de 6.000 rpm durante 60 min. Quando necessário para ajustar a viscosidade das tintas, foram adicionados os respectivos solventes de cada resina utilizada, sendo eles: para epóxi bicomponente, uma mistura de xileno/butanol 4:1; para as resinas epóxi monocomponente, acrílica isobulílica e acrílica n-butílica, metil-etil-cetona P.A; para as resinas borracha de silicone e híbrida de epóxi-silicone, xileno P.A./ACS, para a resina alquídica longa em óleo utilizou-se uma mistura xileno/aguarrás e para a resina alquídica média em óleo utilizou-se aguarrás. Por fim, após a etapa de dispersão, os agentes de cura foram adicionados manualmente aos sistemas a base de resina epóxi bicomponente, borracha de silicone, resina híbrida epóxi-silicone e resinas alquídicas nas proporções presentes na Tabela 5. As quantidades dos secantes utilizadas nas tintas contendo as resinas alquídicas tiveram como base a literatura (MADAÍL; MARQUES, 2008). Já os demais teores de agentes de cura utilizados tiveram como base informações dos fornecedores e foram calculados sobre a massa de resina seca.

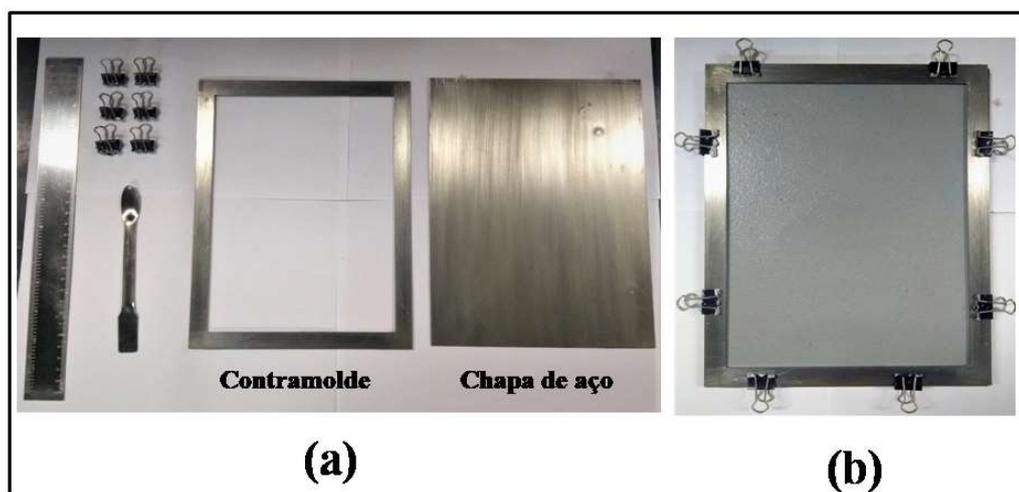
**Tabela 5.** Proporções de agentes de cura para cada resina.

<b>Resinas</b>	<b>Agentes de cura</b>	<b>Quantidade (m/m)</b>
Epóxi Bicomponente	Aradur 450	19%
Borracha de Silicone	Silacat 70	3%
Alquídicas (longa e média em óleo)	Secante de cobalto/secante de zircônia e cálcio	1,4%/10,5%
Híbrida Epóxi- Silicone	DYNASYLAN® AMEO	12,5%

#### 4.2.2 Preparo dos corpos de prova

As placas de aço carbono AISI 1010 utilizadas para os ensaios de caracterização das tintas foram previamente desengraxadas com detergente, lixadas com lixa #100 e limpas com acetona. Um molde de 1,5 mm de espessura com uma abertura de 170 mm x 220 mm foi fixado sobre as placas para padronizar a espessura final da película de tinta seca. Após a preparação da superfície, as tintas foram aplicadas sobre os substratos, as tintas a base de resina epóxi bi componente, borracha de silicone e resina híbrida de epóxi-silicone foram aplicadas com o auxílio de um extensor sendo necessária apenas uma aplicação. Já as demais

tintas (a base de resina epóxi monocomponente, resinas acrílicas e resinas alquídicas) foram aplicadas em camadas com o auxílio de uma espátula. As amostras foram expostas a temperatura ambiente para a secagem completa dos revestimentos. Em relação à secagem das tintas, as amostras contendo resinas acrílicas e as tintas contendo agentes de cura secaram em uma semana; porém, as tintas à base de resinas alquídicas levaram em torno de um mês para secar, pois foram aplicadas em camadas finas e cada camada precisou de três dias para secar completamente. Por fim, as tintas contendo resina epóxi monocomponente levaram duas semanas para secar, pois cada camada aplicada levou em torno de dois dias para secar. As espessuras finais das películas secas das tintas foram de 1,5 mm ( $1,5 \pm 0,1$  mm) e cada amostra foi produzida em duplicata. Na Figura 13 é ilustrado o contramolde utilizado, bem como a chapa de aço e a tinta aplicada sobre o substrato.



**Figura 13.** Imagem fotográfica de: (a) contramolde utilizado para padronização da espessura dos revestimentos e objetos auxiliares para a aplicação; e (b) tinta aplicada sobre o substrato.

### 4.2.3 Caracterização das resinas e das tintas

#### 4.2.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi realizada com um espectrômetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 100 na faixa espectral de  $4000$  a  $400$   $\text{cm}^{-1}$ , para verificar os grupos funcionais característicos de cada resina. Foram utilizadas pastilhas de KBr para o preparo das amostras de resina.

#### **4.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica das resinas e das tintas foi medida pela técnica de TGA, realizada utilizando o equipamento TA Instruments modelo TGA Q50 a uma taxa de aquecimento constante de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em uma faixa da temperatura ambiente a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg e a análise foi conduzida sob atmosfera inerte (nitrogênio) e atmosfera oxidante (ar sintético) com fluxo de gás constante de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

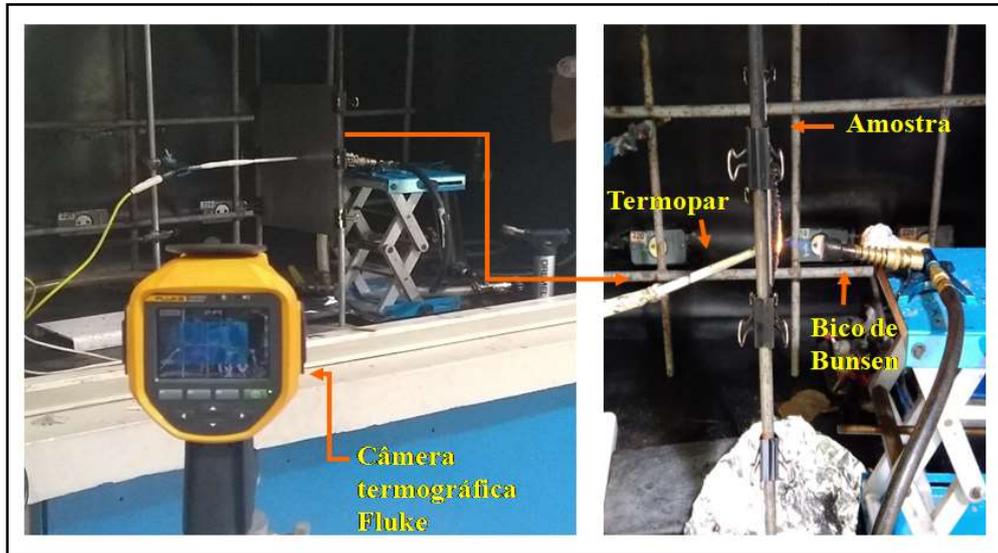
#### **4.2.3.3 Microcalorimetria de combustão (MCC)**

A taxa de calor liberado pelas resinas e 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). As massas das amostras utilizadas foram de aproximadamente 12 mg. O forno foi aquecido até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  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  $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente). Com base no consumo de oxigênio, foram calculadas a taxa de liberação de calor (HRR) e a liberação total de calor (THR) de acordo com a relação de Huggett (HUGGETT, 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 e do cálculo da área sob as curvas e pelo valor máximo de HRR, respectivamente, utilizando o *software* Origin.

#### **4.2.3.4 Teste de chama com bico de Bunsen**

As amostras em duplicata foram submetidas ao teste de resistência ao fogo, durante 3600 s, para avaliar os seus desempenhos na proteção do aço contra o fogo. Para a realização dos testes as amostras foram fixadas a uma distância de 5 cm de um bico de Bunsen da marca Orca modelo f70, onde foi gerada uma chama de 99,5% de gás metano (White Martins). A temperatura na parte posterior (sem revestimento) do substrato metálico foi monitorada com o auxílio de um termopar tipo K da marca Thermomax. A distribuição de temperatura na face posterior das placas de aço foi monitorada usando uma câmera termográfica da marca Fluke modelo Ti400. É importante salientar que a temperatura máxima que a chama com gás

metano pode atingir é de 1.200 °C. Na Figura 14 está apresentado o sistema montado para este teste.

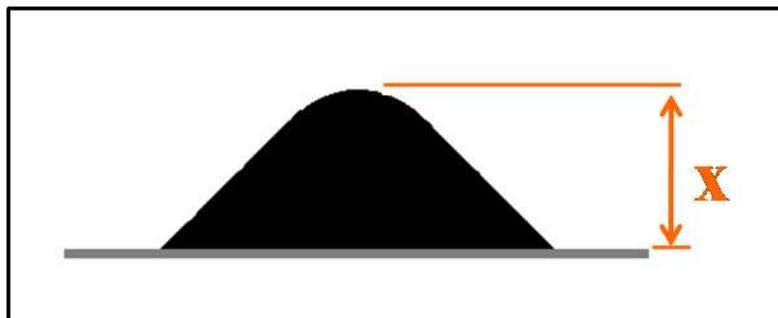


**Figura 14.** Sistema montado para teste de resistência ao fogo.

#### 4.2.4 Caracterização da camada carbonosa protetora

##### 4.2.4.1 Medida da expansão

A expansão da camada carbonosa foi medida com auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo modelo CD-8"VC. A Figura 15 mostra um desenho esquemático indicando como foi realizada a medida da expansão. A medida foi realizada medindo a espessura final da camada carbonosa formada (valor de 'x' indicado na Figura 15) e subtraindo o valor de espessura inicial (1,5 mm). Por fim, a relação do percentual expandido foi calculada em função da espessura inicial.



**Figura 15.** Desenho esquemático da medida da expansão da camada carbonosa.

#### **4.2.4.2 Microscopia óptica (MO)**

A morfologia da camada carbonosa protetora formada durante o teste de resistência ao fogo foi analisada com o auxílio de duas técnicas. Uma delas foi a MO, na qual o topo da região externa da camada carbonosa foi analisado utilizando um microscópio digital portátil Dino-lite Edge modelo AM7915MZT com capacidade para aumentar até 200 vezes.

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

Além da MO também foi utilizada a técnica de MEV para a uma análise mais detalhada da morfológica da região/seção transversal da camada carbonosa. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan modelo Vega 3, com detector de EDS Oxford e com uma tensão de aceleração de 20 kV. Para analisar a superfície foi retirado o topo da camada carbonosa (região central que se encontrava em contato direto com a chama do bico de Bunsen) e, a para analisar a seção transversal o topo da camada foi cortado ao meio (perpendicularmente). Ambos os cortes foram realizados com o auxílio de um estilete, e um pedaço da região central da camada foi retirado e colado sobre um *stub* com auxílio de uma fita de carbono.

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

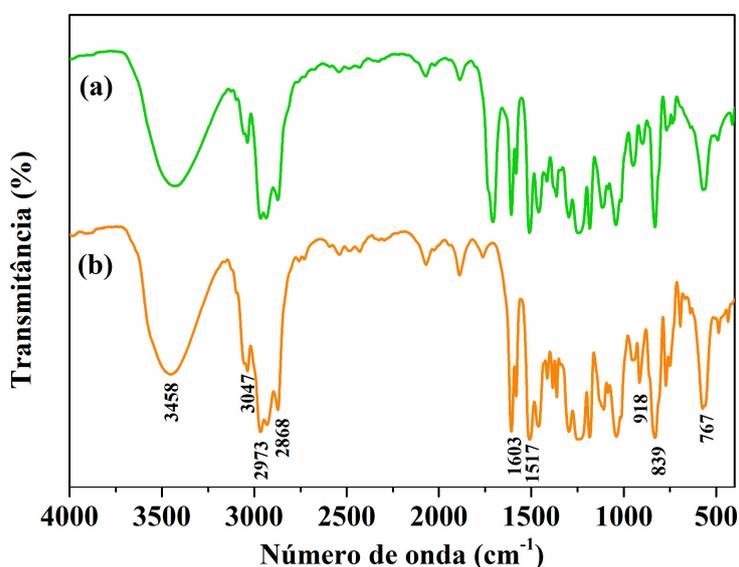
A análise utilizando a técnica de DRX foi realizada para identificar os compostos termicamente estáveis presentes na camada carbonosa protetora após o ensaio de resistência ao fogo. A medida foi realizada utilizando o equipamento Philips X'pert MPD com radiação CuK, taxa de varredura de 0,05° no intervalo de 4° a 80°. O preparo das amostras para essa análise consistiu, primeiramente, na retirada da camada carbonosa (cinzas) com auxílio de uma espátula. Essas cinzas foram posteriormente moídas com auxílio de um almofariz e pistilo e peneiradas em peneira vibratória com malha ABNT 325. A análise de DRX foi realizada somente para as formulações intumescentes com uma concentração de resina de 55,6%.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISES DAS RESINAS

#### 5.1.1 Espectroscopia de infravermelho das resinas

Os grupos funcionais das resinas epóxis, alquídicas, acrílicas, e as contendo silicone na sua composição foram avaliados por FTIR. Já que sua presença influencia na decomposição térmica e na liberação de calor das mesmas, conforme já observado por (KREVELEN, 1975). Os espectros de infravermelho obtidos foram analisados e divididos em duplas, considerando as resinas que são semelhantes em suas composições. Os espectros das resinas epóxis são mostrados na Figuras 16 e os espectros das resinas alquídicas na Figura 17, enquanto que os espectros das resinas acrílicas estão presentes na Figura 18 e, por fim, os espectros das resinas que contém silicone estão apresentados na Figura 19. As análises destes espectros, utilizando números de onda característicos presentes na literatura, para cada tipo de resina estão apresentados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9.

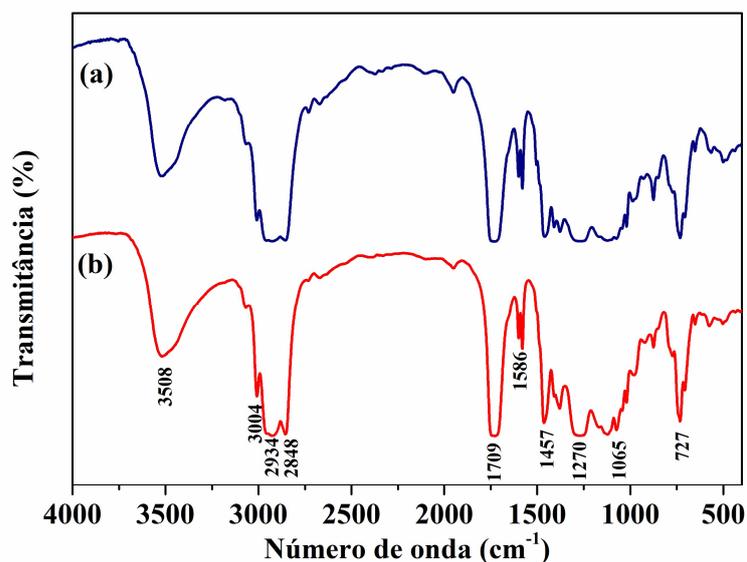


**Figura 16.** Espectros de FTIR das amostras de resinas epóxi a) Resina Epóxi Monocomponente; b) Resina Epóxi Bicomponente.

**Tabela 6.** Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas epóxis por comparação com dados da literatura.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Deformações e grupos associados
<b>Epóxis*</b>	
3458	Estiramento O-H
3047	Estiramento de C-H do anel oxirano
2973-2868	Estiramento C-H de $\text{CH}_2$ e CH aromático e alifático
1603	Estiramento C=C de anéis aromáticos
1517	Estiramento C-C de aromático
918	Estiramento C-O do grupo oxirano
839	Estiramento C-O-C do grupo oxirano
767	Vibração de $\text{CH}_2$

\* (GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012).

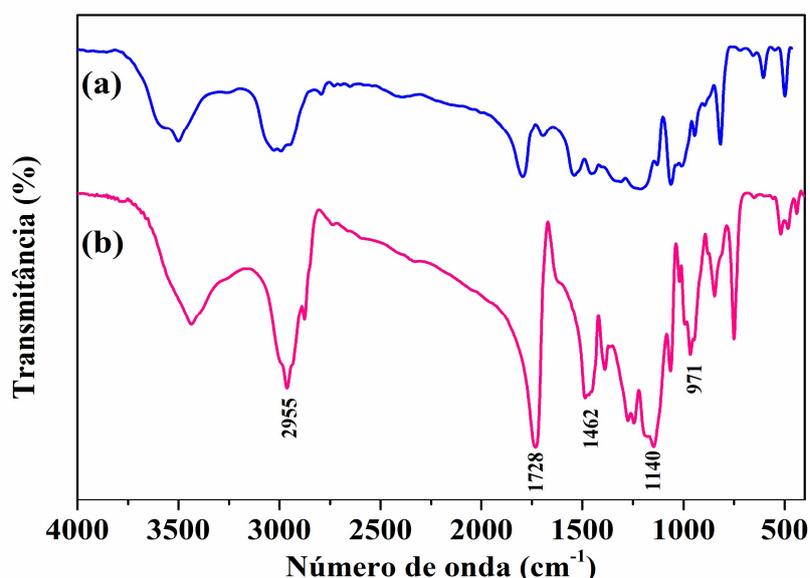


**Figura 17.** Espectros de FTIR das amostras de resinas alquídicas a) Resina Alquídica longa em óleo; b) Resina Alquídica média em óleo.

**Tabela 7.** Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas alquídicas por comparação com dados da literatura.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Deformações e grupos associados
<b>Alquídicas<sup>a,b</sup></b>	
3508	Estiramento O-H
3004	Estiramento olefínico de C-H devido a matérias-primas insaturadas
2934-2848	Estiramento alifático de C-H
1709	Estiramento do grupo éster C-O
1586-1575	Estiramento de alceno e banda aromática
1457	Curvatura simétrica e assimétrica de grupos metil
1270-1065	Vibração de estiramento de C-O-C
727	Vibração de flexão aromática fora do plano de C-H

<sup>a</sup> (CHIPLUNKAR; PRATAP, 2016); <sup>b</sup> (ELBA; ABDEL REHIM; ASHERY, 2018).

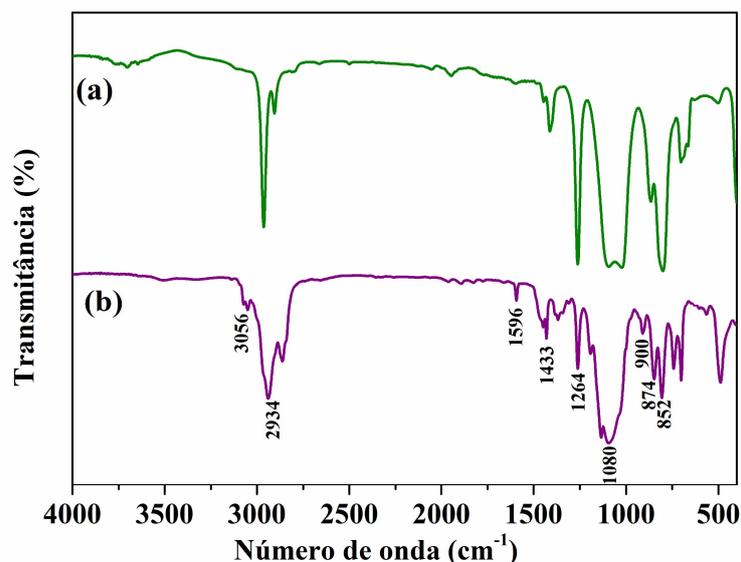


**Figura 18.** Espectros de FTIR das amostras de resinas acrílicas a) Resina Acrílica isobutílica; b) Resina Acrílica n-butílica.

**Tabela 8.** Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas acrílicas por comparação com dados da literatura.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Deformações e grupos associados
<b>Acrílicas</b>	
2920-2850	Deformação axial dos grupos $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ <sup>b</sup>
1728	Deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ <sup>b</sup>
1462 - 1140	Curvaturas de $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ <sup>b</sup>
971	Grupo $\text{C}=\text{C}$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup> (PARK; JIN, 2005); <sup>b</sup> (TUGUT; TURGUT; SARAYDIN, 2019).



**Figura 19.** Espectros de FTIR das amostras de resinas contendo silicone a) Borracha de silicone; b) Resina Híbrida Epóxi - Silicone.

**Tabela 9.** Análise dos espectros de FTIR das amostras de resinas contendo silicone por comparação com dados da literatura.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Deformações e grupos associados
<b>Híbrida epóxi silicone e Borracha de silicone</b>	
3056	Si-OH <sup>a*</sup>
2934	C-H associado a presença de Si-O-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>
1596	Fenil-H <sup>a*</sup>
1433	Estiramento C-C de aromático <sup>a</sup>
1264	Oscilações planas e fora do plano de Si-CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>
1080	Vibração Si-O-Si <sup>a</sup>
900	Estiramento C-O do grupo oxirano <sup>c*</sup>
874	Oscilações planas e fora do plano de Si-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>
852	Vibração Si-O-Si <sup>a</sup>

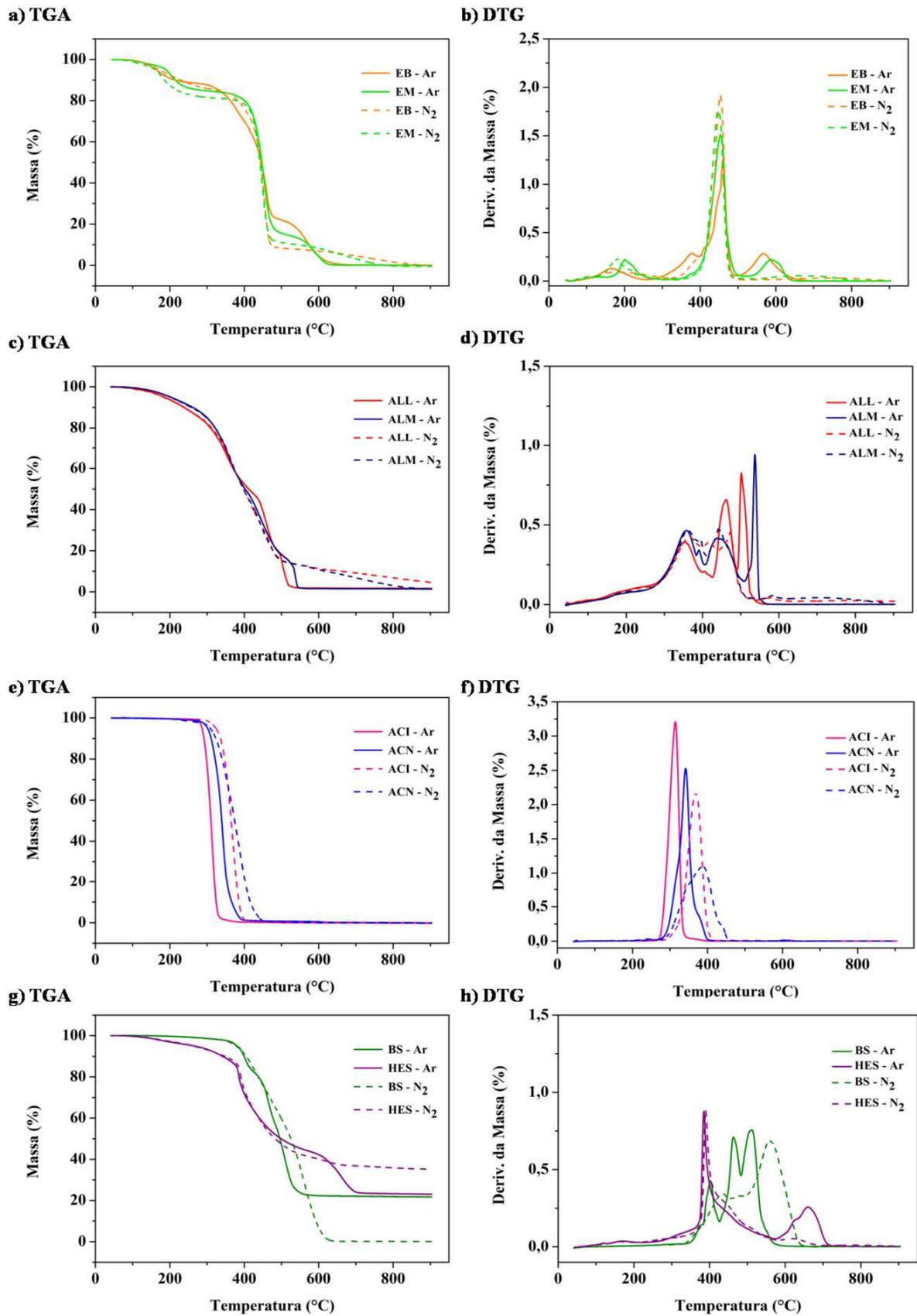
<sup>a</sup> (LI *et al.*, 2014); <sup>b</sup> (PERES *et al.*, 2018); <sup>c</sup> (YAO *et al.*, 2014); \* Apenas a amostra Híbrida de epóxi-silicone apresenta esses grupos.

As resinas epóxis, acrílicas e alquídicas são polímeros orgânicos, com ligações que se dissociam facilmente e favorecem a degradação e liberação de calor. Além disso, suas estruturas são formadas essencialmente por carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H), que contribuem na flamabilidade e combustão das resinas, conforme relatado por (KASHIWAGI, 1994; SONNIER *et al.*, 2017). Já as resinas borracha de silicone e híbrida epóxi-silicone apresentam em sua estrutura silício que ao se degradar forma sílica, o que diminui a flamabilidade do polímero, podendo extinguir a chama ou manter uma taxa de queima constante e baixa, conforme observado por (KASHIWAGI, 1994). Por fim, a presença de

anéis aromáticos, evidenciada na estrutura química das resinas avaliadas (com exceção das resinas acrílicas), é vantajosa em aplicações a altas temperaturas, devido à simetria e à estabilidade do anel. Essas características auxiliam na estabilidade térmica da resina e favorecem a formação de uma camada carbonosa protetora eficiente em revestimentos intumescentes. Além disso, a presença de OH<sup>-</sup> nas estruturas das resinas é muito promissora, pelo fato das hidroxilas serem fundamentais para iniciar a reação com a fonte ácida no processo de formação da camada carbonosa expandida, conforme observado por (DE SÁ *et al.*, 2017).

### **5.1.2 Caracterização térmica das resinas**

A estabilidade térmica das resinas utilizadas nos revestimentos foi avaliada utilizando a técnica TGA em atmosferas inerte (N<sub>2</sub>) e oxidante (Ar sintético). Os termogramas e a derivada da TGA (DTG) estão apresentados na Figura 20 e as informações obtidas das curvas estão presentes na Tabela 10.



**Figura 20.** Termogramas TGA e curvas DTG das resinas em atmosferas oxidante (Ar) e inerte (N<sub>2</sub>): (a) e (b) EB x EM; (c) e (d) ALL x ALM; (e) e (f) ACI x ACN; e (g) e (h) BS x HES.

**Tabela 10.** Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG das resinas.

<b>Resina</b>	<b>T<sub>10%</sub><sup>a</sup> (°C)</b>	<b>T<sub>50%</sub><sup>b</sup> (°C)</b>	<b>T<sub>deriv.</sub><sup>c</sup> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
EB (Ar)	215	445	160/380/455/550	0
EB (N <sub>2</sub> )	229	443	150/454	0
EM (Ar)	215	447	204/455/590	0
EM (N <sub>2</sub> )	185	442	179/447	0
ALL (Ar)	213	444	354/459/501	1,6
ALL (N <sub>2</sub> )	238	397	363/414/476	4,5
ALM (Ar)	262	402	359/395/444/538	1,4
ALM (N <sub>2</sub> )	258	397	362/445	1,5
ACI (Ar)	215	445	300	0
ACI (N <sub>2</sub> )	336	364	368	0
ACN (Ar)	310	339	350	0
ACN (N <sub>2</sub> )	324	374	387	0
BS (Ar)	215	446	401/466/510	21,8
BS (N <sub>2</sub> )	404	525	430/500/561	0
HES (Ar)	212	442	386/660	23
HES (N <sub>2</sub> )	348	482	388/620	35,2

<sup>a</sup>Temperatura a 10% de perda de massa da amostra; <sup>b</sup>Temperatura a 50% de perda de massa da amostra;

<sup>c</sup>Temperatura dos picos das curvas DTG.

Na Figura 20 e na Tabela 10 é possível verificar um maior número de eventos em atmosfera oxidante do que em atmosfera inerte nas resinas com exceção das resinas acrílicas (ACI e ACN). Isso ocorre, pois em atmosfera oxidante ocorrem reações termo-oxidativas com as matérias orgânicas e inorgânicas e em atmosfera inerte a matéria inorgânica só degrada em altas temperaturas, devido à estabilidade térmica dos materiais inorgânicos, conforme já foi relatado por (DE SÁ *et al.*, 2017). As resinas que contém silicone (BS e HES) apresentam átomo de silício em sua cadeia principal, que pode se oxidar e formar sílica. Durante a análise termogravimétrica, os compostos termicamente estáveis nas condições de ensaio permanecem na forma de resíduo final, enquanto que os outros componentes vão se degradando.

As amostras de resina epóxi (EB e EM) e as amostras de resina acrílica (ACI e ACN) se degradaram por completo, não restando resíduo em ambas as atmosferas, como apresentado na Tabela 10. Já as amostras de resina alquídica (ALL e ALM) e de resina híbrida de epóxi-silicone (HES) apresentaram maior quantidade de resíduo em atmosfera inerte do que em atmosfera oxidante. A amostra HES se destaca por apresentar uma maior quantidade de resíduo em comparação a todas as resinas analisadas, o que pode ser uma vantagem em formulações de tintas intumescentes. Isso ocorre pelo fato de uma maior quantidade de

resíduo favorecer a formação e a capacidade de isolamento térmico da camada carbonosa, conforme já relatado por (BERALDO *et al.*, 2019).

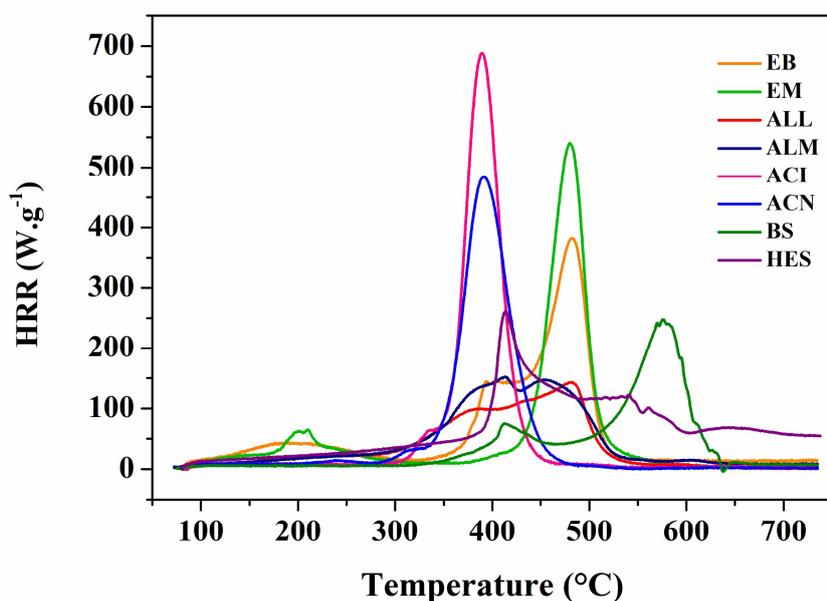
A amostra BS apresentou um valor de resíduo alto em atmosfera oxidante; porém em atmosfera de nitrogênio não apresentou resíduo. O resíduo gerado em atmosfera oxidante se deve às reações químicas que levaram à formação e precipitação de sílica, pela reação do silício da cadeia da resina com o oxigênio presente na atmosfera de ar sintético e na própria macromolécula. É importante ressaltar que esse composto só se degrada em temperaturas superiores a 1000 °C. Já o resíduo dessa amostra em nitrogênio é consistente com a literatura (PERES *et al.*, 2018) e pode estar relacionado com a quebra da macromolécula em moléculas menores, ocorrendo à degradação de toda a massa de resina, não restando resíduo. Essa quebra da cadeia possivelmente ocorre nas ligações do oxigênio, que são mais instáveis. As ligações Si-O apresentam alta energia de vibração (GARDELLE *et al.*, 2013b).

As temperaturas  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$  em atmosfera inerte, apresentadas na Tabela 10, e as temperaturas de degradação, visualizadas nas curvas DTG (Figura 20), indicam que as resinas BS e HES,  $T_{10\%}$  (404 °C e 348 °C) e  $T_{50\%}$  (525 °C e 482 °C), apresentam uma maior estabilidade térmica em relação às demais resinas estudadas. A presença de silício nas cadeias poliméricas das resinas BS e HES pode estar relacionada com essa estabilidade térmica, pois como já visto anteriormente, o mesmo pode reagir e formar sílica inorgânica que é um composto estável, conforme já foi observado por (EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2017). As resinas EB, EM, ALL, ALM, ACI e ACN, apresentaram temperaturas de degradação semelhantes, o que pode estar relacionado com as suas estruturas químicas que são formadas por C, O e H, verificadas por FTIR seção 5.1.1 (página 50), que favorecem a degradação térmica dessas resinas, conforme já relatado por (SONNIER *et al.*, 2017).

As curvas DTG (Figura 20) apresentam os picos de degradação de cada resina e as informações obtidas dessas curvas estão apresentadas na Tabela 10. Assim é possível observar que as temperaturas dos picos das resinas puras correspondem às temperaturas de degradação encontradas na literatura pelos autores citados a seguir. As resinas acrílicas ACI e ACN apresentam apenas um pico de degradação cada em ambas as atmosferas entre 290 e 450 °C (WANG; HAN; KE, 2006a). As resinas epóxi EB e EM se degradam em temperaturas entre 160 e 600 °C, sendo a que a maior degradação ocorre em torno de 450 °C em ambas as atmosferas (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2009). As resinas alquídicas ALL e ALM apresentam três picos de degradação, melhor visualizados em atmosfera oxidante, entre 290 °C e 550 °C (QIAN; LI; WU, 2014). A amostra BS também apresenta três picos de degradação, mas entre 350 °C e 650 °C, melhor visualizados em atmosfera oxidante

(GARDELLE *et al.*, 2013b). Por fim, a amostra HES apresenta dois picos de degradação semelhantes em ambas as atmosferas entre 390 °C e 700 °C (YANG *et al.*, 2019).

Além da técnica de TGA, as resinas também foram analisadas durante a reação de combustão, utilizando a técnica de MCC para medir o HRR, apresentado na Figura 21. Além disso, o calor total liberado (THR), o pico máximo de liberação de calor (pHRR) e a respectiva temperatura de cada pico ( $T_{pHRR}$ ) e o tempo ( $\text{Tempo}_{pHRR}$ ), de cada resina estão apresentados na Tabela 11. O valor de THR foi obtido a partir da área sob as curvas de HRR *versus* temperatura com auxílio do *software* Origin.



**Figura 21.** HRR *versus* temperatura das resinas comerciais.

**Tabela 11.** Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria.

Resina	pHRR (W.g <sup>-1</sup> )	T <sub>pHRR</sub> (°C)	Tempo <sub>pHRR</sub> (min)*	THR (kJ.g <sup>-1</sup> )
EB	382	485	8,1	38
EM	538	480	8,0	33
ALL	143	480	8,0	24
ALM	150	410	6,8	29
ACI	689	390	6,5	36
ACN	483	390	6,5	32
BS	243	575	9,6	26
HES	261	420	7,0	44

\*Com base na taxa de aquecimento do teste de MCC, que é de 60 °C / min.

Utilizando um cálculo baseado no consumo de oxigênio que reage com os gases da combustão das amostras, foram obtidos os valores de HRR em função da temperatura. Os valores de pHRR são considerados parâmetros críticos, pois indicam o calor máximo liberado da combustão do material e favorecem a propagação da chama, conforme destacado por (PEREIRA; MARTINS, 2014). Na Figura 21 e considerando os valores de pHRR apresentados na Tabela 11, observa-se que as resinas acrílicas (ACI e ACN) apresentam valores elevados em comparação com às demais resinas, o que pode estar relacionado com o alto valor de calor liberado na degradação das ligações ésteres, conforme já constatado por (BENIN; DURGANALA; MORGAN, 2012; SONNIER *et al.*, 2017). Além das resinas acrílicas, as resinas epóxis (EB e EM) também apresentam valores elevados de pHRR; porém, em temperaturas mais elevadas (485 e 480 °C).

As demais resinas apresentam picos de liberação de calor com menores intensidades e em temperaturas elevadas, o que caracteriza uma maior estabilidade térmica. Isto pode indicar que as resinas ALL, ALM, BS e HES apresentam potencial para utilização em revestimentos intumescentes. Entre essas resinas, destacam-se as resinas BS e HES. A resina BS que tem liberação de calor mais acentuada em altas temperaturas (575 °C), indicando degradação, e a resina HES que assim como a resina ALM apresenta uma liberação gradual de calor. Ambos os comportamentos de degradação dessas resinas podem estar relacionados com o fato de apresentarem silício ao longo da suas cadeias principais, o qual se oxida e forma sílica.

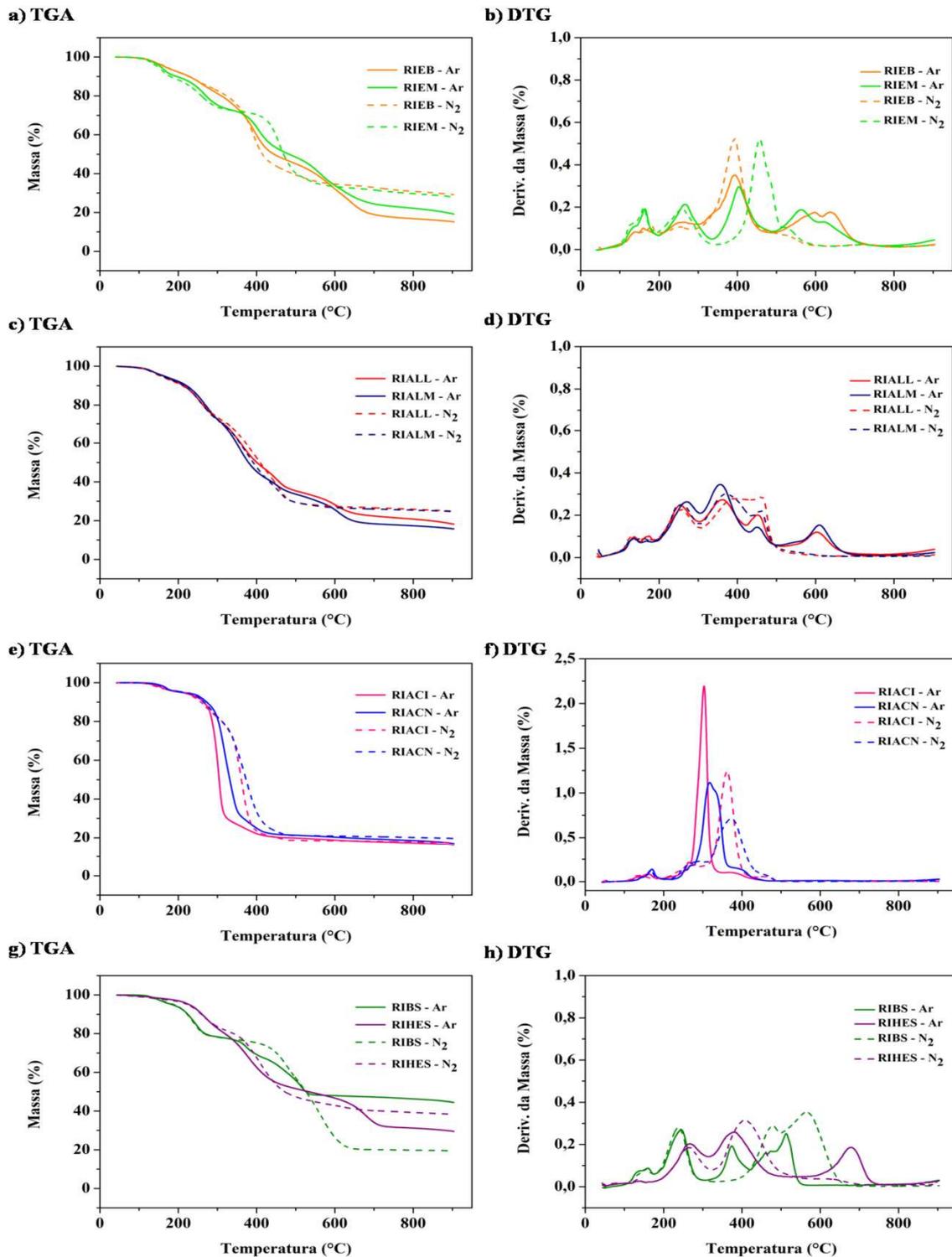
## 5.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO INTUMESCENTE DAS TINTAS

O comportamento intumescente das tintas foi avaliado, desde a análise térmica das tintas até a avaliação da camada carbonosa protetora formada durante o ensaio de resistência ao fogo. Estas amostras se diferem quanto à resina utilizada no sistema intumescente (epóxi, alquídica, acrílica, borracha de silicone e híbrida epóxi-silicone). Foi utilizado o trifetil fosfato, organofosforado já utilizado em sistemas intumescentes, como retardante de chama, o ácido bórico como fonte ácida e o grafite expansível como agente de expansão no sistema intumescente.

### 5.2.1 Caracterização térmica dos revestimentos

A estabilidade térmica dos revestimentos formulados com as diferentes resinas foi verificada utilizando a técnica de TGA em atmosfera inerte e oxidante. Foi verificada a

presença de compostos estáveis termicamente em altas temperaturas e quantificado o resíduo final. As TGAs e DTGs estão presentes na Figura 22, e as informações obtidas a partir das curvas estão apresentadas na Tabela 12.



**Figura 22.** Termogramas TGA e curvas DTG das tintas intumescentes em atmosferas oxidante (Ar) e inerte (N<sub>2</sub>): (a) e (b) RIEB x RIEM; (c) e (d) RIALM x RIALM; (e) e (f) RIACI x RIACN; e (g) e (h) RIBS x RIHES.

**Tabela 12.** Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG.

<b>Resina</b>	<b>T<sub>10%</sub><sup>a</sup> (°C)</b>	<b>T<sub>50%</sub><sup>b</sup> (°C)</b>	<b>T<sub>deriv.</sub><sup>c</sup> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
RIEB (Ar)	228	444	136/163/258/391/596/641	15,2
RIEB (N <sub>2</sub> )	226	415	140/178/257/389/530	29,1
RIEM (Ar)	196	482	164/265/407/562	19,1
RIEM (N <sub>2</sub> )	179	468	129/160/259/456/533	27,9
RIALL (Ar)	214	400	134/165/250/361/456/605	18,1
RIALL (N <sub>2</sub> )	210	409	130/166/258/393/460	24,8
RIALM (Ar)	221	379	136/269/357/454/610	15,7
RIALM (N <sub>2</sub> )	214	391	141/257/371/460	21,7
RIACI (Ar)	264	304	136/164/266/305/379/597	15,9
RIACI (N <sub>2</sub> )	258	361	138/168/265/364/460	17,4
RIACN (Ar)	272	331	171/252/270/316/393	16,9
RIACN (N <sub>2</sub> )	265	373	169/284/371/466	19,6
RIBS (Ar)	224	527	140/163/248/376/476/515	44,5
RIBS (N <sub>2</sub> )	223	526	151/243/478/478/567	19,4
RIHES (Ar)	261	533	135/168/267/382/683	29,5
RIHES (N <sub>2</sub> )	259	472	136/264/405	38,4

<sup>a</sup>Temperatura a 10% de perda de massa da amostra; <sup>b</sup>Temperatura a 50% de perda de massa da amostra; <sup>c</sup>Temperatura dos picos das curvas DTG.

Na Figura 22 e na Tabela 12 é possível observar que os resíduos finais da degradação das amostras RIEB, RIEM, RIBS e RIHES são maiores do que os apresentados pelas amostras RIALL, RIALM, RIACI e RIACN em ambas as atmosferas. As amostras de tinta intumescente apresentaram uma maior quantidade de resíduo em comparação às suas respectivas resinas, devido à presença dos componentes adicionados para obter o sistema intumescente. Em tintas intumescentes o desempenho de proteção contra o fogo é beneficiado por uma maior quantidade de resíduo, que deve ser isolante térmico; logo, esse aumento de resíduo nas tintas em comparação com as resinas pode beneficiar o desempenho de proteção contra o fogo da tinta, conforme já observado por (DE SÁ *et al.*, 2017).

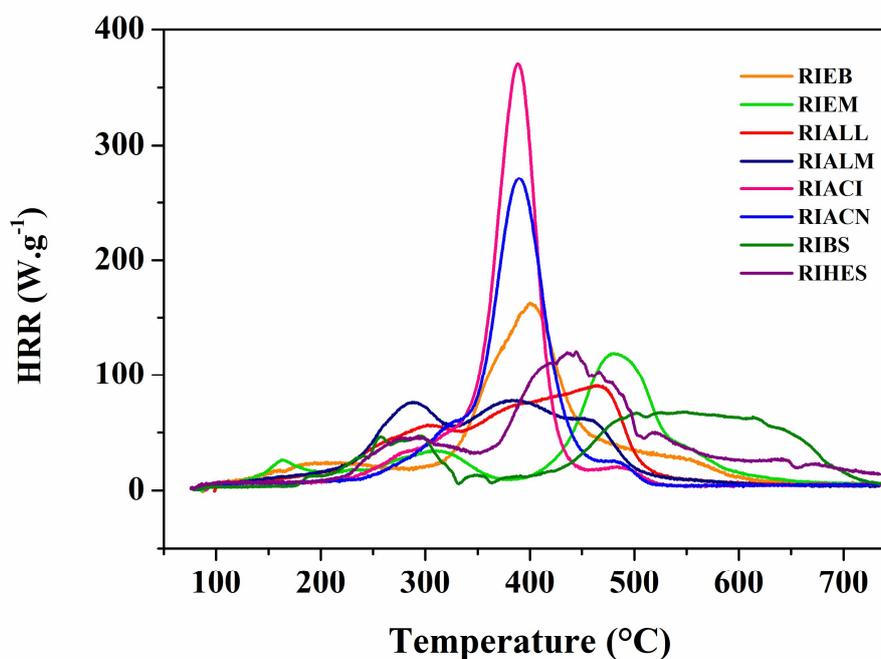
As amostras RIBS, RIHES e RIEM apresentaram as maiores T<sub>50%</sub>; logo, é necessária uma maior temperatura para se atingir a mesma porcentagem de degradação do material, o que confere uma maior estabilidade térmica a estas amostras em comparação às demais amostras de tinta intumescente. Essas maiores temperaturas de degradação possivelmente vão auxiliar numa maior eficiência do sistema intumescente, devido aos compostos formadores da camada carbonosa serem mais estáveis e, portanto, necessitarem de uma temperatura mais elevada para se degradarem e, conseqüentemente, protegerem o substrato por um maior período de tempo.

Os picos presentes nas curvas DTG (Figura 22) e descritos na Tabela 11 são referentes aos eventos de degradação dos componentes presentes nas formulações. É possível observar um maior número de picos em atmosfera oxidante do que em atmosfera inerte, assim como foi observado na análise termogravimétrica das resinas (Figura 20). Isso se deve ao fato de ser possível degradar material inorgânico em atmosfera de ar sintético nas condições de ensaio adotadas, o que não ocorre em atmosfera de nitrogênio, como já discutido anteriormente.

As temperaturas dos picos de degradação dos componentes presentes nas tintas intumescentes correspondem às temperaturas de degradação encontradas na literatura pelos autores citados a seguir. Os picos entre 135 °C e 168 °C podem ser atribuídos à degradação do ácido bórico, pela formação de borofosfato e óxido de boro (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006a; YEW *et al.*, 2015). Já os picos entre 243°C e 267 °C podem estar relacionados à degradação do TPP (KUMAR TRIVEDI, 2015), assim como à degradação do PER (200 °C-250 °C) (WANG *et al.*, 2015) e à degradação do GE (250 °C). Na degradação do GE, o grafite é oxidado pelo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> interlamelar, que ao se oxidar gera gases como SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, levando à expansão deste composto (ZHAO; PANG; LIN, 2016).

As amostras de tinta apresentaram os picos correspondentes à degradação dos seus respectivos tipos de resina utilizados, como já foi destacado na Figura 20. Os picos referentes à degradação das resinas foram os seguintes: pico entre 389 e 391 °C na amostra RIEB e entre 389 e 407 °C na amostra RIEM (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2009); pico entre 364 e 379 °C na amostra RIACI e entre 363 e 466 °C na amostra ACN (WANG; HAN; KE, 2006a); pico entre 361 e 393 °C na amostra RIALI e entre 357 e 460 °C na amostra RIALM (QIAN; LI; WU, 2014); pico entre 476 e 478 °C na amostra RIBS (GARDELLE *et al.*, 2013b); e pico entre 382 e 405 °C na amostra RIHES (YANG *et al.*, 2019). Por fim, os picos de degradação em temperaturas em torno de 600 °C indicam a presença de compostos com alta estabilidade térmica, os quais foram avaliados posteriormente por DRX.

Assim como nas resinas puras, a técnica de MCC foi utilizada para medir o calor liberado pela combustão das tintas intumescentes. As curvas obtidas estão presentes na Figura 23 e na Tabela 13 estão as informações obtidas a partir da análise dessas curvas (valores de pHRR, T<sub>pHRR</sub>, Temp<sub>pHRR</sub> e o THR de cada amostra).



**Figura 23.** HRR *versus* temperatura dos revestimentos intumescentes.

**Tabela 13.** Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria das tintas intumescentes.

Amostra	pHRR (W.g <sup>-1</sup> )	T <sub>pHRR</sub> (°C)	Tempo <sub>pHRR</sub> (min)*	THR (kJ.g <sup>-1</sup> )
RIEB	163	401	6,7	23
RIEM	119	480	1,9	18
RIALL	90	466	8,0	20
RIALM	75	383	6,4	20
RIACI	370	389	6,5	25
RIACN	271	389	6,5	23
RIBS	66	530	8,8	20
RIHES	119	438	7,3	25

\*Com base na taxa de aquecimento do teste de MCC, que é de 60 °C / min.

Na Figura 23 e da Tabela 13 é possível observar nas formulações intumescentes, picos de liberação de calor de menor intensidade e mais largos nas formulações intumescentes, além da diminuição dos valores de THR em comparação aos valores obtidos pelas resinas puras (Figura 21 e Tabela 11). Este comportamento se deve principalmente à menor quantidade de resina presente nos revestimentos intumescentes, que é de 55,6% para todas as resinas, conforme já foi observado por (BERALDO *et al.*, 2019). Os picos de liberação de calor ocorreram em temperaturas próximas ou iguais às apresentadas pelas resinas puras. As amostras contendo resinas acrílicas, RIACI e RIACN, apresentaram comportamento similar

ao comportamento das suas resinas bases, ACI e ACN, com valores de pHRR mais elevados que as demais amostras. Além disso, não foi possível verificar comportamento semelhante ao de componentes retardantes de chama para estas amostras, caracterizado pela simultânea diminuição dos valores de THR e pelo alargamento da curva de HRR (indicando que o calor seria liberado aos poucos e não em um único evento), pois o calor liberado dessas amostras é liberado em um único evento.

As amostras RIEM, RIALM, RIBS e RIHES apresentaram mudanças de perfis das curvas de HRR (Figura 23) em relação às obtidas pelas suas respectivas resinas puras (Figura 21). Apresentaram picos de liberação de calor mais largos, ou seja, liberam calor em uma maior faixa de temperatura. Esse comportamento é semelhante ao apresentado por retardantes de chama. Além disso, a amostra RIBS apresentou o menor valor de pHRR em comparação às demais amostras de tintas. Essa amostra não libera calor em um único pico, conforme observado na Figura 23, o que pode indicar uma elevada estabilidade térmica.

A fim de verificar a influência da resina no THR das formulações intumescentes, foi realizada uma comparação entre o valor esperado de THR e o valor obtido da medida experimental de THR das formulações. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Valores comparativos de THR das formulações intumescentes e das resinas.

<b>Resinas (100%)</b>	<b>THR experimental (kJ.g<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></b>	<b>Tintas (com 55,6% de resina)</b>	<b>THR esperado (kJ.g<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></b>	<b>THR experimental (kJ.g<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></b>
<b>EB</b>	38	<b>RIEB</b>	21	23
<b>EM</b>	33	<b>RIEM</b>	18	18
<b>ALL</b>	24	<b>RIALL</b>	13	20
<b>ALM</b>	29	<b>RIALM</b>	16	20
<b>ACI</b>	36	<b>RIACI</b>	20	25
<b>ACN</b>	32	<b>RIACN</b>	18	23
<b>BS</b>	26	<b>RIBS</b>	14	20
<b>HES</b>	44	<b>RIHES</b>	25	25

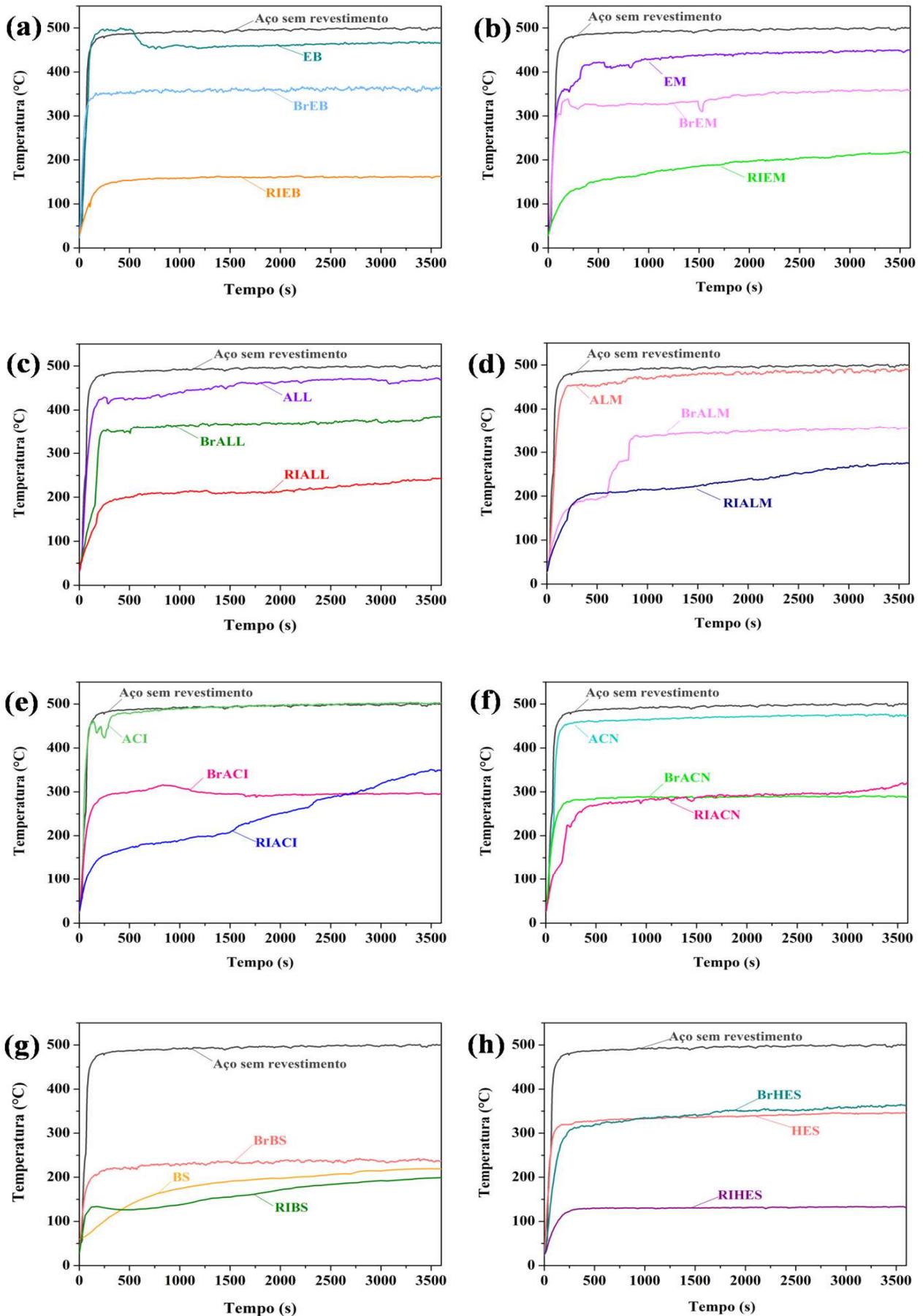
<sup>a</sup> cálculo realizado em relação ao valor de THR da resina pura; <sup>b</sup> cálculo realizado em relação ao THR experimental de cada amostra.

Nos dados apresentados na Tabela 19, observa-se que nas amostras RIEB, RIALL, RIALM, RIACI, RIAN e RIBS os valores de THR experimentais foram maiores em

comparação aos valores de THR teóricos previstos, calculados dos valores experimentais para as resinas, indicando que a adição dos componentes do sistema intumescente acabou influenciando no comportamento térmico das resinas. O mesmo não ocorreu nas amostras RIEM e RIHES, pois apresentaram os valores de THR esperados calculados a partir dos valores experimentais das resinas.

### **5.2.2 Teste de resistência ao fogo**

O ensaio de resistência ao fogo das tintas intumescentes foi realizado pelo monitoramento da temperatura do substrato metálico por um termopar durante a aplicação da chama de um bico de Bunsen, como esquematizado na Figura 14. Na Figura 24 estão apresentados os gráficos referentes ao monitoramento da temperatura durante 3600 s de teste para verificação da proteção contra o fogo conferida ao substrato metálico. Os gráficos estão separados conforme a resina utilizada, as amostras revestidas com as resinas puras, com os brancos (resina e  $\text{TiO}_2$ ) e as formulações intumescentes estão comparadas com o aço sem revestimento.



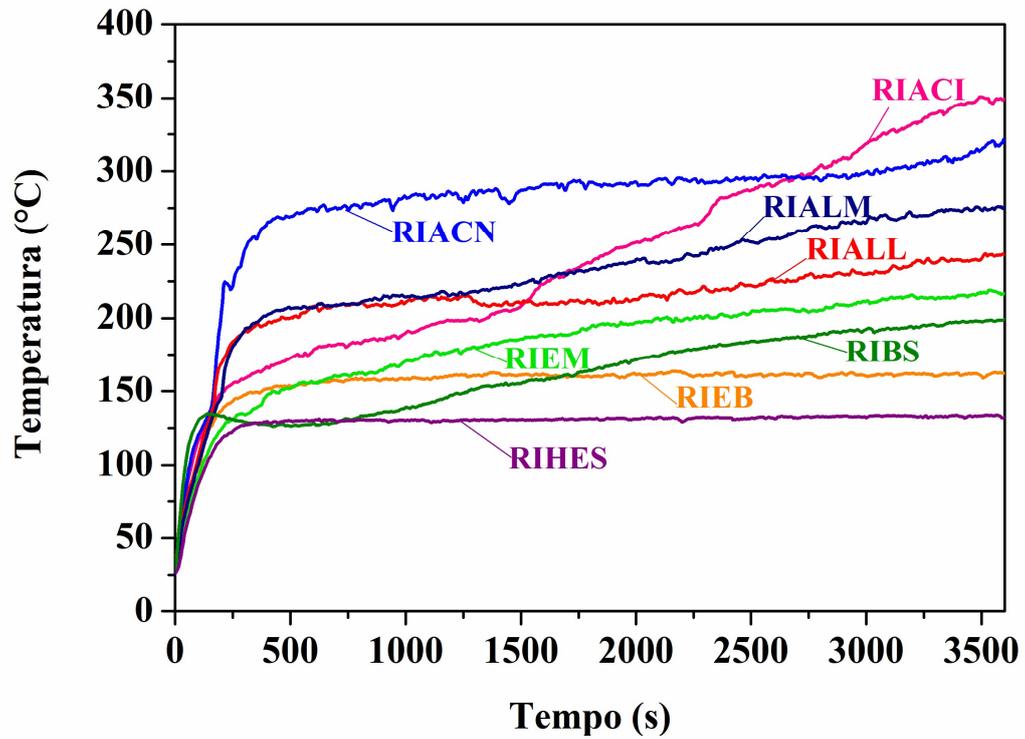
**Figura 24.** Monitoramento da temperatura do substrato de aço durante o teste de resistência ao fogo referente às formulações de cada resina: a) EB; b) EM; c) ALL; d) ALM; e) ACI; f) ACN; g) BS e h) HES.

Observa-se, na Figura 24, que a face posterior da placa de aço sem revestimento atingiu, nos primeiros instantes de teste, uma temperatura média próxima a 500 °C. Essa temperatura corresponde à temperatura crítica na qual o aço começa a perder grande parte de suas propriedades mecânicas, conforme já observado por (BERALDO *et al.*, 2019). Assim como o aço sem revestimento, as amostras de aço revestido apenas com as resinas EB, ALL, ALM, ACI e ACN também atingiram temperaturas próximas a 500 °C, pois as resinas se degradaram logo no início do teste.

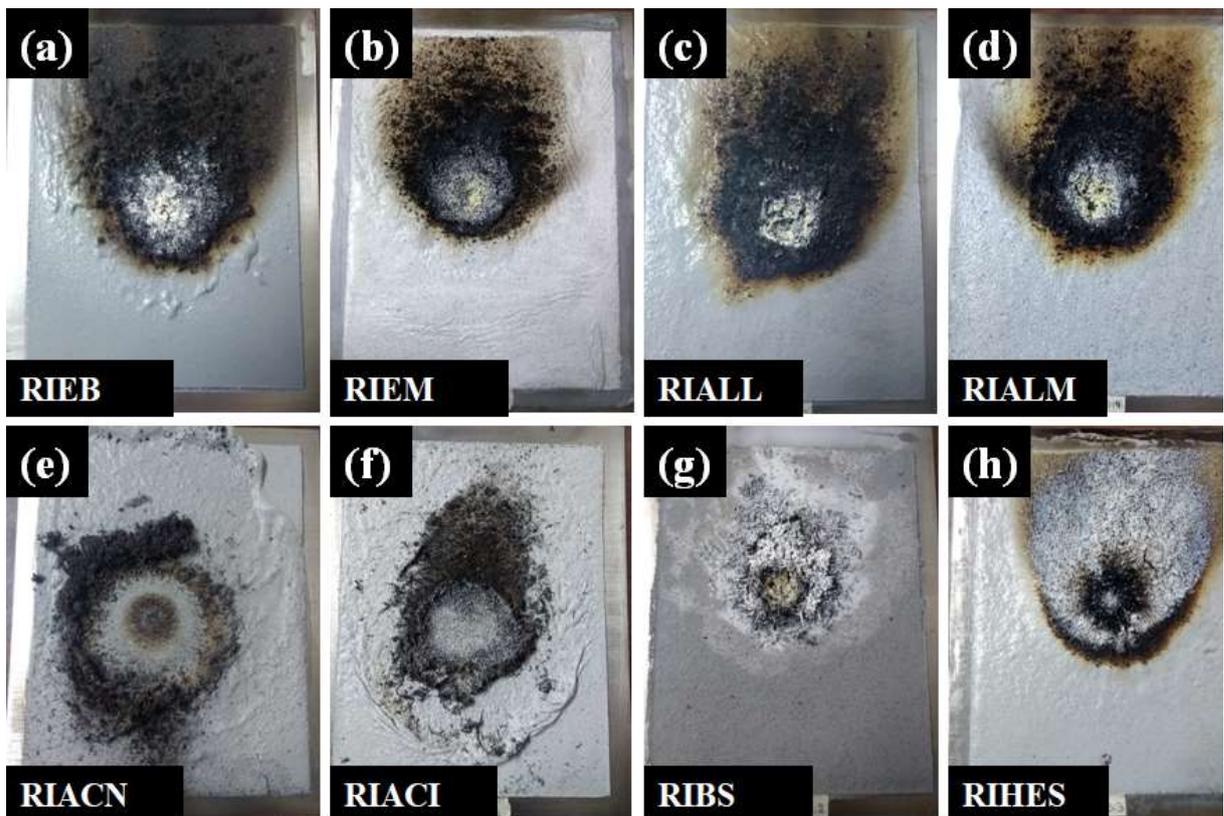
Já as amostras de aço revestidas com as resinas BS e HES apresentaram temperaturas menores do que as do aço sem revestimento e temperaturas menores ou semelhantes às amostras contendo apenas resina e TiO<sub>2</sub> (componente de menor influência no sistema intumescente) denominadas de brancos (BrBS e BrHES). Isso está relacionado às próprias resinas que contêm silicone na sua composição, que, como visto nas análises de TGA (Figura 20) e MCC (Figura 21), são termicamente mais estáveis que as demais.

Todas as amostras de RI que estão apresentadas na Figura 24 expandiram e formaram a camada carbonosa protetora. A ocorrência do fenômeno de intumescência em todas as amostras proporcionou o isolamento térmico do substrato metálico, diminuindo a temperatura da placa de aço de cerca de 500 °C (aço sem revestimento) para temperaturas abaixo de 350 °C.

O comportamento das tintas intumescentes de cada resina pode ser melhor observado e comparado com os perfis de temperatura apresentados na Figura 25 e com as imagens das placas após o teste de resistência ao fogo apresentadas na Figura 26. Além disso, os tempos necessários para extinguir completamente as chamas nas amostras estão apresentados na Tabela 15.



**Figura 25.** Monitoramento da temperatura durante teste de resistência ao fogo das amostras RIEB, RIEM, RIALM, RIALL, RIACI, RIACN, RIBS e RIHES.



**Figura 26.** Imagens fotográficas das placas após teste de resistência ao fogo das amostras: (a) RIEB; (b) RIEM; (c) RIALM; (d) RIALM; (e) RIACN; (f) RIACI; (g) RIBS e (h) RIHES.

**Tabela 15.** Tempos necessários para extinção completa da chama nas tintas intumescentes.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo necessário para extinguir completamente a chama</b>
RIEB	4 min
RIEM	2 min
RIALL	1 min 42 s
RIALM	1 min 42 s
RIACI	3 min 45 s
RIACN	2 min 27 s
RIBS	1 min 39 s
RIHES	2 min 2 s

Na Tabela 15 é possível observar que, na maioria das amostras, a chama extinguiu em torno de 2 min, exceto as amostras RIEB e RIACI, em que a chama extinguiu em torno de 4 min. É importante ressaltar que o processo de expansão da camada carbonosa ocorre durante a extinção da chama. Todas as amostras apresentadas na Figura 25 expandiram e formaram a camada carbonosa protetora durante a queima, proporcionando o isolamento térmico do substrato.

As amostras RIACI e RIACN apresentaram camadas carbonosas com pouca coesão e no decorrer do teste de resistência ao fogo, ocorreu a degradação, resultando na abertura de cavidade e consequente exposição do aço na parte central e aumento gradativo de temperatura do substrato até 350 °C. Durante o teste de resistência ao fogo da amostra RIACI, a partir de 1500 s houve o aparecimento de chama, alterando o perfil da curva da amostra (Figura 25). O perfil de temperatura apresenta degraus e aumento de temperatura, o que pode estar relacionado com o fato das resinas acrílicas se decomporem a baixas temperaturas, como observado nos TGAs (Figura 20), devido aos seus baixos pesos moleculares e falta de anel aromático em sua estrutura, conforme observado por (WANG; HAN; KE, 2006b).

As amostras RIEB, RIEM, RIALL, RIALM, RIACN, RIBS e RIHES não apresentaram variação de temperaturas no decorrer da queima. Enquanto, as amostras RIEM, RIALL e RIALM apresentam aumento gradativo de temperatura devido à degradação da camada carbonosa. Já as amostras RIEB, RIBS e RIHES atingiram temperaturas menores em comparação as demais amostras (150 °C, 175°C e 130 °C, respectivamente). Isso pode estar relacionado com o fato das resinas EB, BS e HES apresentarem maior estabilidade térmica, conforme analisado por TGA (Figura 20), e possuírem anéis aromáticos em sua estrutura, conforme verificado por FTIR (Figuras 17, 18 e 19).

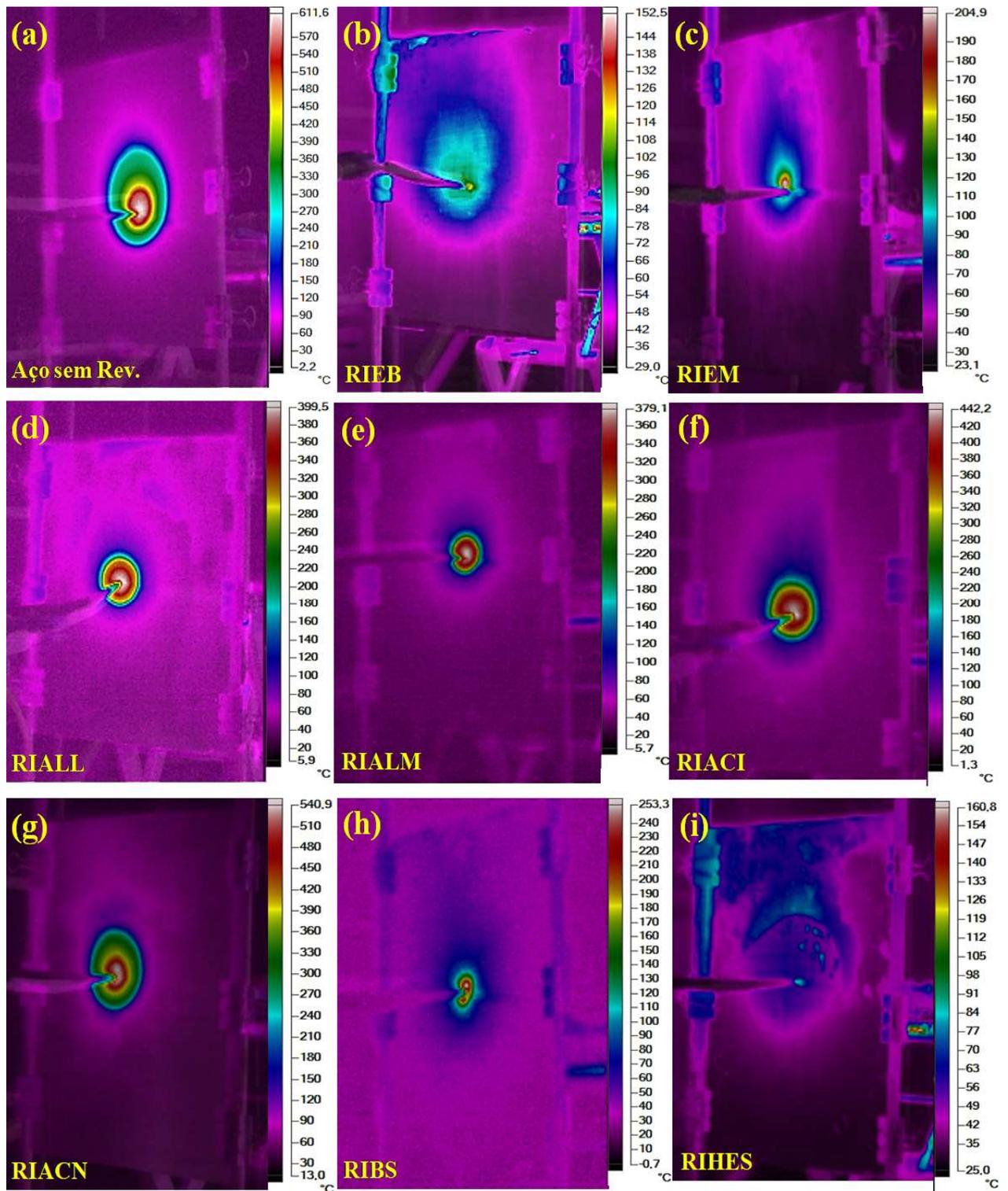
Entre as amostras formuladas com diferentes resinas, a placa revestida com a amostra RIHES foi a que apresentou menor e mais estável temperatura em relação às demais, tendo, assim, um melhor isolamento térmico entre a chama e o substrato metálico. Possivelmente isso se deve à resina utilizada, pois a resina híbrida de epóxi-silicone soma as propriedades das duas resinas. Além disso, o fato de a sua estrutura conter silício pode ter contribuído para que ocorresse uma maior formação de sílica na sua superfície, favorecendo a formação de uma camada carbonosa coesa, não deformável durante a sua exposição a uma fonte de calor. Isso acontece, pois o silício tem a capacidade de migrar rapidamente para a superfície, se acumulando nessa região, conforme já afirmou (FAN *et al.*, 2013). É importante salientar que esse elemento desempenha um importante papel na expansão da camada carbonosa e na formação dos poros, o que pode levar a uma maior eficiência na proteção contra o fogo proporcionada por esses revestimentos, como observado por (SHI; WANG, 2016; YANG *et al.*, 2019).

As imagens termográficas das distribuições de temperatura obtidas pela câmera termográfica em 3600 s do teste de resistência ao fogo estão apresentadas na Figura 27. Essas imagens termográficas dos substratos na região do infravermelho complementam os resultados obtidos pelo monitoramento de temperatura com o termopar.

Observa-se que a temperatura é maior na região central das placas em comparação às outras regiões, devido a estar na linha de aplicação da chama. A amostra de aço sem revestimento (Figura 25a) mostra uma distribuição de temperatura bem definida com regiões circulares (formação de óxidos de ferro), atingindo na região central temperatura da ordem de 612 °C, comprometendo, assim, as propriedades estruturais do aço. Essa perda de propriedades começa a ocorrer a partir de uma temperatura crítica (500 °C) (FAN *et al.*, 2013).

O mesmo comportamento pode ser observado nas amostras revestidas com as tintas RIAL, RIALM, RIACI e RIACN em 3600 s de contato direto com a chama. Portanto, a placa revestida com a amostra RIEM apresentou os círculos concêntricos; porém, não tão definidos quanto os da placa de aço sem revestimento e das revestidas com as tintas contendo as resinas acrílica e alquídica.

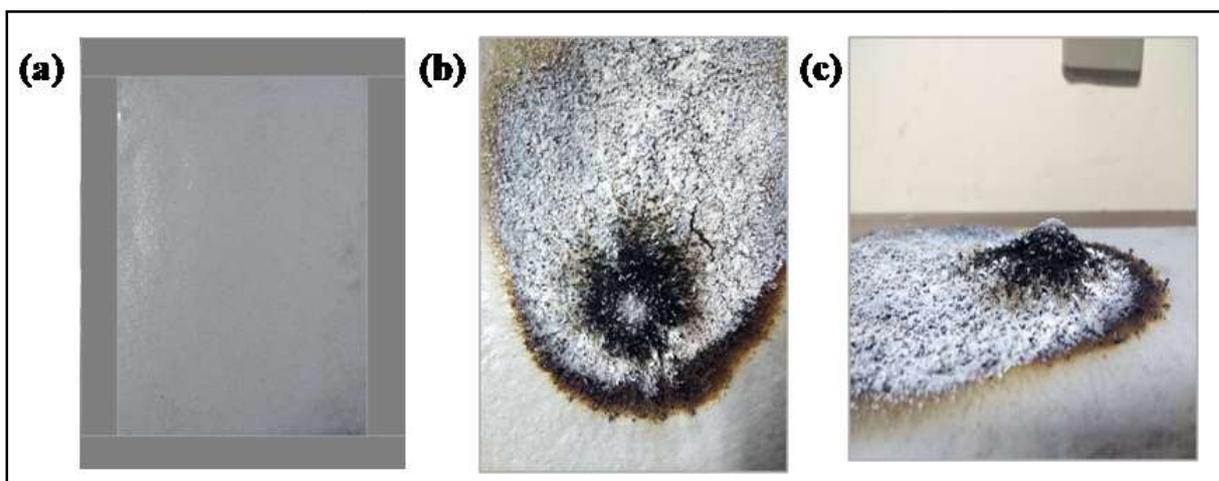
O substrato de aço revestido com essa amostra atingiu temperatura de 204 °C. Por fim, as placas revestidas com as amostras RIEB e RIHES não apresentaram os círculos concêntricos, pois alcançaram temperaturas de 152 e 160 °C, cerca de 450 °C mais baixas do que as temperaturas do aço sem revestimento. O fato de não terem apresentado os círculos concêntricos ilustra que o substrato metálico foi isolado termicamente.



**Figura 27.** Imagens termográficas das faces posteriores das placas revestidas com as formulações intumescentes a base das resinas, EB, EM, ALL, ALM, ACI, ACN, BS e HES, em 3600 s de teste de resistência ao fogo: a) Aço sem Rev.; b) RIEB; c) RIEM; d) RIALL; e) RIALM; f) RIACI; g) RIACN; h) RIBS e i) RIHES.

### 5.2.3 Morfologia e espessura da camada carbonosa protetora

O teste de resistência ao fogo mostrou que o sistema intumescente adotado na formulação das tintas com as diferentes resinas foi eficiente para o isolamento térmico do substrato de aço e que a camada expandida foi formada quando o revestimento foi posto em contato com uma fonte de calor (no caso, o bico de Bunsen). Na Figura 28 ilustra de forma macroscópica esta expansão que ocorre.



**Figura 28.** Imagens fotográficas de um corpo de prova com a tinta intumescente (a) antes, (b) e (c) após o teste de resistência ao fogo.

Durante a expansão das tintas intumescentes, ocorreu a formação da camada carbonosa protetora (ALONGI *et al.*, 2015). A análise morfológica das camadas carbonosas foi realizada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A formação da camada carbonosa porosa é de extrema importância para a efetividade dos revestimentos intumescentes (DE SÁ *et al.*, 2017). As micrografias das camadas formadas pelas amostras RIEB, RIEM, RIAL, RIALM, RIACI, RIACN, RIBS e RIHES estão apresentadas na Figura 29.

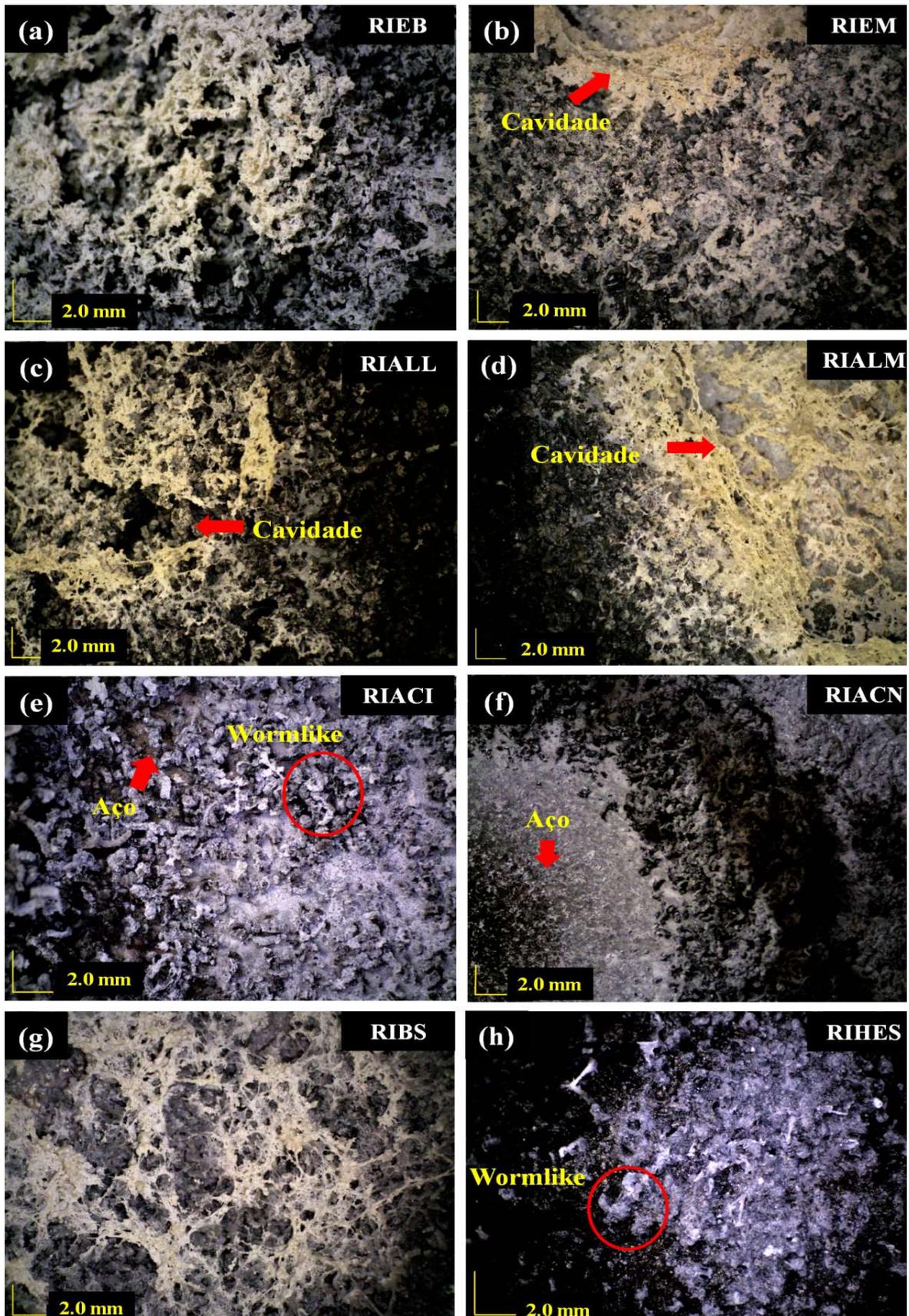


Figura 29. Micrografias obtidas por MO das camadas carbonosas protetoras formadas durante teste de resistência ao fogo das amostras (a) RIEB, (b) RIEM, (c) RIALL, (d) RIALM, (e) RIACI, (f) RIACN, (g) RIBS e (h) RIHES.

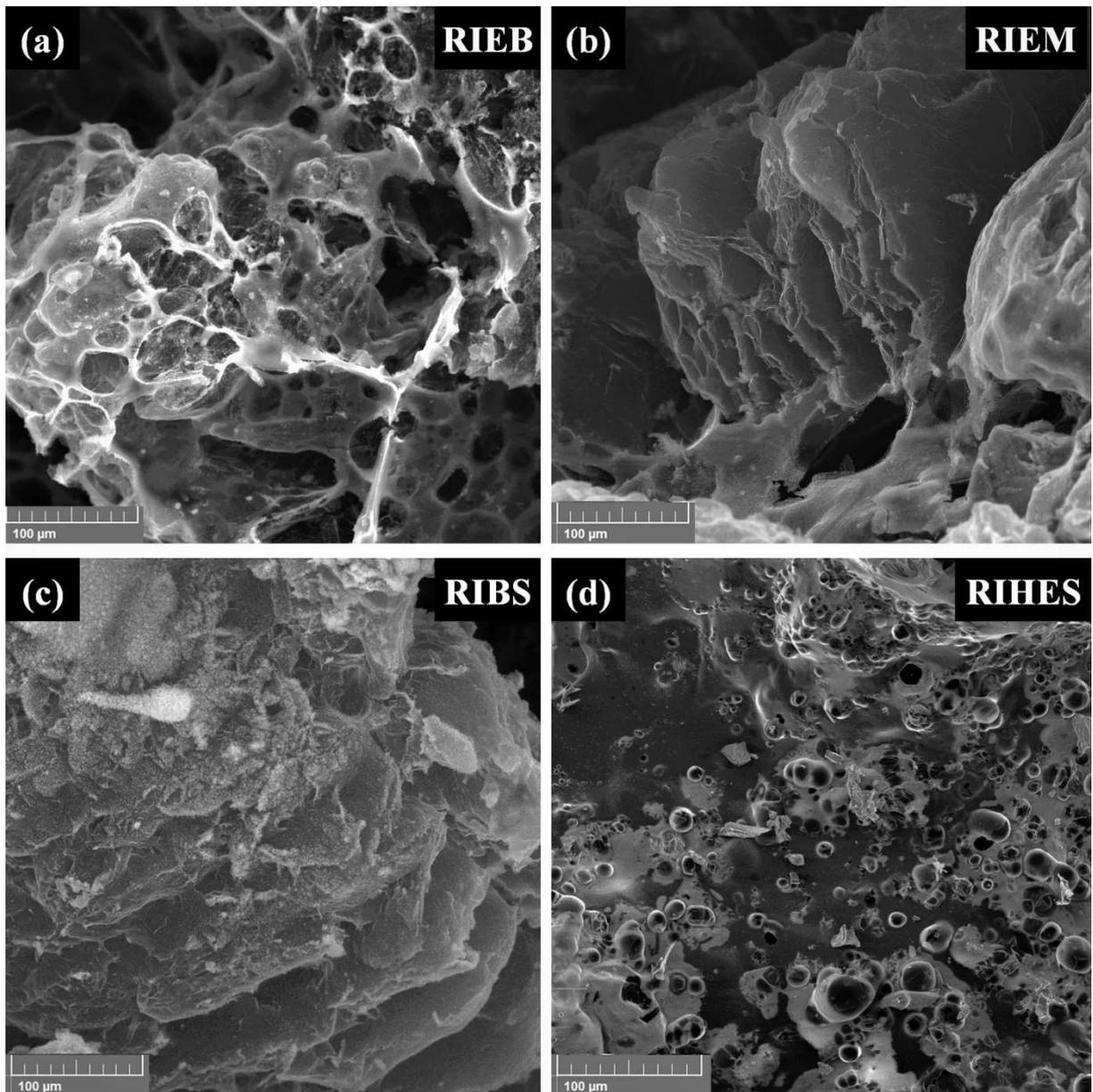
A partir das micrografias apresentadas na Figura 29 é possível observar que as camadas carbonosas formadas pelas amostras RIACI e RIACN (Figuras 29e e 29f) foram degradadas no decorrer do teste de resistência ao fogo, já que o aço ficou exposto na parte central do corpo de prova. Com a degradação da camada carbonosa formada e exposição do aço, houve um aumento na temperatura do substrato, como já apresentado nas Figuras 24 e 25. Esse resultado é coerente com o obtido no teste de chama, já que as placas revestidas com as amostras RIACI e RIACN foram as que apresentaram as maiores temperaturas em comparação às demais.

As camadas formadas pelas amostras RIEM, RIALl e RIALM, visualizadas nas Figuras 29b, 29c e 29d, também ocorre degradação da camada e abertura de cavidade; porém, o aço não é exposto por completo. No entanto, mesmo ocorrendo o aumento de temperatura do substrato de aço, as temperaturas que ele atinge ainda são menores do que as atingidas pelas amostras RIACI e RIACN (Figura 25). É possível constatar que as camadas carbonosas formadas por essas amostras apresentam pouca coesão em comparação às amostras RIEB (Figura 29a), RIBS (Figura 29g) e RIHES (Figura 29h). As amostras RIEB e RIHES apresentaram uma camada carbonosa aparentemente coesa, ressaltando que na amostra RIHES quase não é possível observar os poros da mesma. Essas características morfológicas da camada carbonosa possivelmente contribuíram para que as placas revestidas com essas amostras atingissem as menores temperaturas em comparação com as demais amostras no teste de resistência ao fogo.

Na Figura 29 também observa-se que todas as camadas carbonosas apresentam estruturas chamadas de “*wormlikes*”, que são formações típicas da expansão do grafite expansível presente nas tintas formuladas. Essas estruturas são formadas devido ao aumento da distância entre as lamelas de grafite após a degradação do ácido sulfúrico, que leva à formação dos gases CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, conforme já observado por (ZHAO; PANG; LIN, 2016). Além disso, também observa-se regiões mais claras nas micrografias das camadas carbonosas das amostras, o que pode indicar a presença de compostos termicamente estáveis, que serão analisados posteriormente por DRX das cinzas.

A fim de complementar a análise morfológica das camadas expandidas, foi realizada a avaliação do topo e da seção transversal das camadas formadas pelas amostras RIEB, RIEM, RIBS e RIHES com o auxílio de MEV. Nas camadas expandidas das amostras RIALl, RIALM, RIACI e RIACN não foi possível fazer esta análise, devido à degradação durante o teste de resistência ao fogo. Na Figura 30 estão apresentadas as micrografias de topo e na

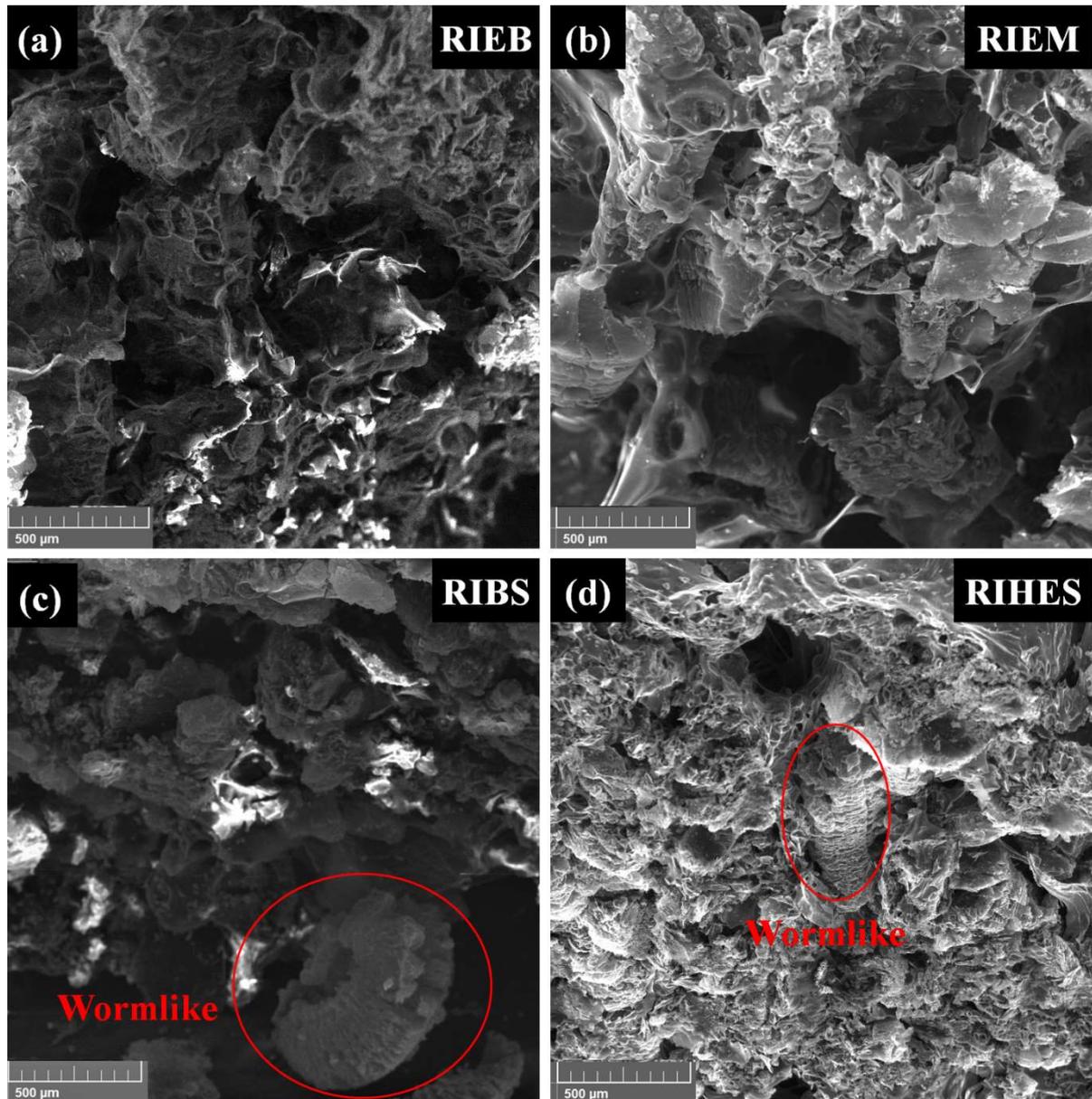
Figura 30 da seção transversal das camadas expandidas das amostras RIEB, RIEM, RIBS e RIHES.



**Figura 30.** Micrografias obtidas por MEV do topo das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RIEB, (b) RIEM, (c) RIBS e (d) RIHES.

Na Figura 30 é possível observar a estrutura porosa da camada carbonosa e os poros de diferentes tamanhos que são formados durante o processo de expansão. A textura e a estrutura das camadas expandidas sofreram modificações com a alteração da resina. Na Figura 30d observa-se que a camada carbonosa da amostra RIHES é coesa e uniforme, tendo poros menores e mais definidos que as demais, o que não foi possível visualizar com clareza nas micrografias obtidas por MO. Essa morfologia mais coesa e uniforme da camada da amostra

RIHES favorece o isolamento térmico, conforme observado por (KANDOLA *et al.*, 2015). Essas características morfológicas corroboram os resultados obtidos a partir do teste de resistência ao fogo apresentado na Figura 25, em que a placa revestida com formulação RIHES apresentou baixas temperaturas na sua parte posterior durante o teste de queima.



**Figura 31.** Micrografias obtidas por MEV da seção transversal das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RIEB, (b) RIEM, (c) RIBS e (d) RIHES.

A Figura 31 apresenta a seção transversal da parte interna das camadas carbonosas das amostras expandidas e os poros que as originaram. É possível observar a presença dos “wormlikes”, que são caracterizados por lamelas oriundas da expansão do grafite expansível quando em contato com temperaturas elevadas, conforme relatado por (ZHAO; PANG; LIN,

2016). A presença dessas estruturas nas camadas carbonosas formadas comprova a eficiência do grafite expansível como agente de expansão no sistema intumescente, o que influencia diretamente na capacidade de isolamento térmico do revestimento, conforme já observado por (GARDELLE *et al.*, 2013c; ZHAO; PANG; LIN, 2016).

Foram realizadas as medidas das espessuras das camadas carbonosas formadas para verificar a expansão, sendo que a espessura de tinta seca nos corpos de prova foi de 1,5 mm. Na Tabela 16 estão apresentados os valores das expansões das camadas carbonosas de cada uma das amostras após o teste de resistência ao fogo.

**Tabela 16.** Medida da expansão da camada carbonosa formada durante o teste de resistência ao fogo.

<b>Amostra</b>	<b>Expansão* (%)</b>
RIEB	510,5
RIEM	488,4
RIALL	657,8
RIALM	714,2
RIACI	833,6
RIACN	852,0
RIBS	895,8
RIHES	988,5

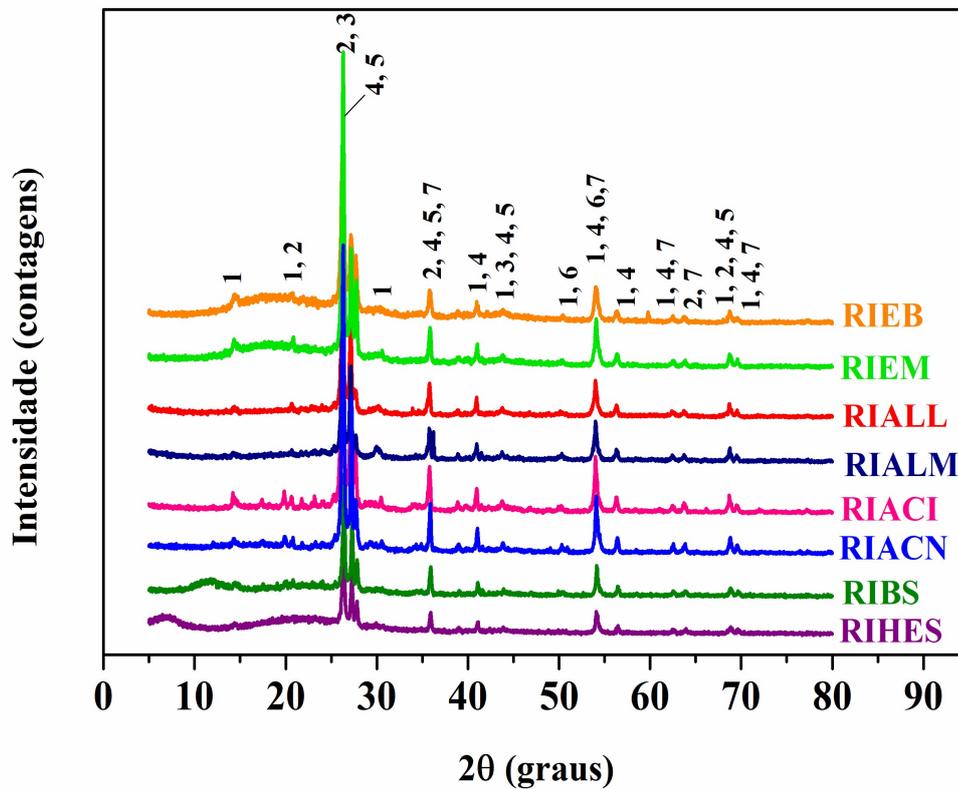
\* Medida da expansão da camada carbonosa a partir da relação com a espessura inicial (1,5 mm).

A amostra RIHES (Figura 28), que apresentou a maior expansão da tinta intumescente quando em contato com a chama, foi a que obteve os melhores resultados de resistência ao fogo. As amostras RIACI e RIACN também apresentaram um valor alto de expansão; porém, as camadas formadas eram frágeis e se degradavam no decorrer da queima. A expansão da camada tem grande influência no bom funcionamento do sistema intumescente, mas não é o único parâmetro relevante para proporcionar um bom isolamento térmico do substrato, conforme relatado por (ALONGI *et al.*, 2015), um exemplo disso, é a amostra RIEB, que expandiu pouco, mas apresentou temperaturas baixas no teste de queima.

#### 5.2.4 Análise das cinzas formadas no teste de resistência ao fogo

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para avaliar a composição da camada carbonosa protetora (formada no teste de resistência ao fogo) das amostras RIEB, RIEM, RIALL, RIALM, RIACI, RIACN, RIBS e RIHES. Os difratogramas das amostras, mesmo com a variação de resina, são muito semelhantes. A elevada quantidade de resíduo a 900 °C,

observada no TGA (Tabela 12), indica a presença de compostos termicamente estáveis, que são responsáveis por fornecer isolamento térmico da camada carbonosa, conforme observado por (DE SÁ *et al.*, 2017). Na Figura 32 estão apresentados os difratogramas das cinzas formadas durante o teste de resistência ao fogo, já os ângulos referentes aos picos e os respectivos planos dos compostos identificados para as amostras estão presentes na Tabela 17. Os compostos foram identificados a partir do banco de dados do *software* X'pert Highscore.



**Figura 32.** Difratogramas DRX das cinzas das amostras (RIEB, RIEM, RIALI, RIALM, RIACI, RIACN, RIBS e RIHES). Os picos estão identificados como (1) ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), (2) sílica ( $\text{SiO}_2$ ), (3) grafite, (4) dióxido de titânio rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), (5) óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), (6) óxido de grafite e (7) óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

**Tabela 17.** Picos dos difratogramas com os ângulos e planos dos compostos identificados.

Ângulo 2θ do pico	Plano do Dióxido de titânio	Plano do Dióxido de silício	Plano do grafite	Plano do ácido bórico	Plano do óxido de Alumínio	Plano do óxido de ferro	Plano do óxido de grafite
14,357°	-	-	-	(-1 1 0)	-	-	-
20,826°	-	(1 0 0)	-	(-2 1 0)	-	-	-
26,246°	-	(1 0 1)	(0 0 2)	-	-	-	-
27,184°	(1 1 0)	-	-	-	(0 1 2)	-	-
30,518°	-	-	-	(-1 1 2)	-	-	-
35,775°	(1 0 1)	(1 1 0)	-	-	(1 0 4)	(1 1 0)	-
40,989°	(1 1 1)	-	-	(-1 -2 -2)	-	-	-
43,807°	(2 1 0)	-	(1 0 0)	(-1 -2 -2)	(1 1 3)	-	-
50,459°	-	-	-	(-2 2 3)	-	-	*
54,025°	(2 1 1)	-	-	(-4 1 1)	-	(1 1 6)	*
56,767°	(2 2 0)	-	-	(-4 1 2)	-	-	-
62,482°	(3 1 0)	-	-	(-2 -1 4)	-	(2 1 4)	-
63,790°	-	(0 2 4)	-	-	-	(3 0 0)	-
68,773°	(3 0 1)	(2 1 2)	-	(-3 5 1)	(3 0 0)	-	-
69,559°	(1 1 2)	-	-	(-5 3 2)	-	(2 0 8)	-

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

Os padrões de DRX das amostras analisadas indicaram a presença de dióxido de titânio, sílica, grafite, óxido de alumínio, ácido bórico, óxido de grafite e óxido de ferro. Nas cinzas das amostras RIEB, RIEM, RIBS e RIHES, é possível observar a presença de parcela amorfa entre os ângulos 15° e 30°, ou seja, há parcelas dessas amostras que não apresentam empacotamento das cadeias poliméricas, conforme observado por (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011).

A presença de parcela amorfa nessas amostras indica que a resina não foi totalmente consumida, o que favorece o desempenho de isolamento térmico dessas amostras. Isso ocorre por ainda ter fonte de carbono disponível para continuar reagindo com o ácido bórico que está presente nas cinzas, o que permite que o fenômeno de intumescência permaneça ocorrendo, protegendo o substrato metálico. A presença da parcela amorfa pode justificar o fato das placas revestidas com essas amostras terem apresentado as menores temperaturas no teste de resistência ao fogo (Figura 25).

A presença dos compostos dióxido de titânio, sílica, grafite e ácido bórico já era esperada, pois estão presentes nas formulações dos revestimentos estudados assim como o observado por (DE SÁ *et al.*, 2017; DE SOUZA *et al.*, 2016). Já a presença de grafite indica um aumento na resistência térmica do revestimento, conforme relatado por (ULLAH; AHMAD;

YUSOFF, 2013). Em relação à presença do ácido bórico, ela indica que ainda há fonte ácida do sistema intumescente disponível, o que possibilitaria que o fenômeno de intumescência permanecesse ocorrendo, caso o contato com a chama continuasse. A presença do mineral sassolita (ácido bórico) é importante em tintas, pois eleva a viscosidade do sistema, conforme observado por (ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013).

A presença de óxido de ferro nas cinzas das amostras pode ser explicada pela oxidação térmica do substrato metálico a altas temperaturas, assim como observado por (MARCIUŠ *et al.*, 2012). Já presença de óxido de alumínio provavelmente se deve a alguma impureza da sílica presente na formulação estudada. Por fim, outro componente identificado foi o óxido de grafite, que é um produto da decomposição do grafite expansível adicionado à formulação.

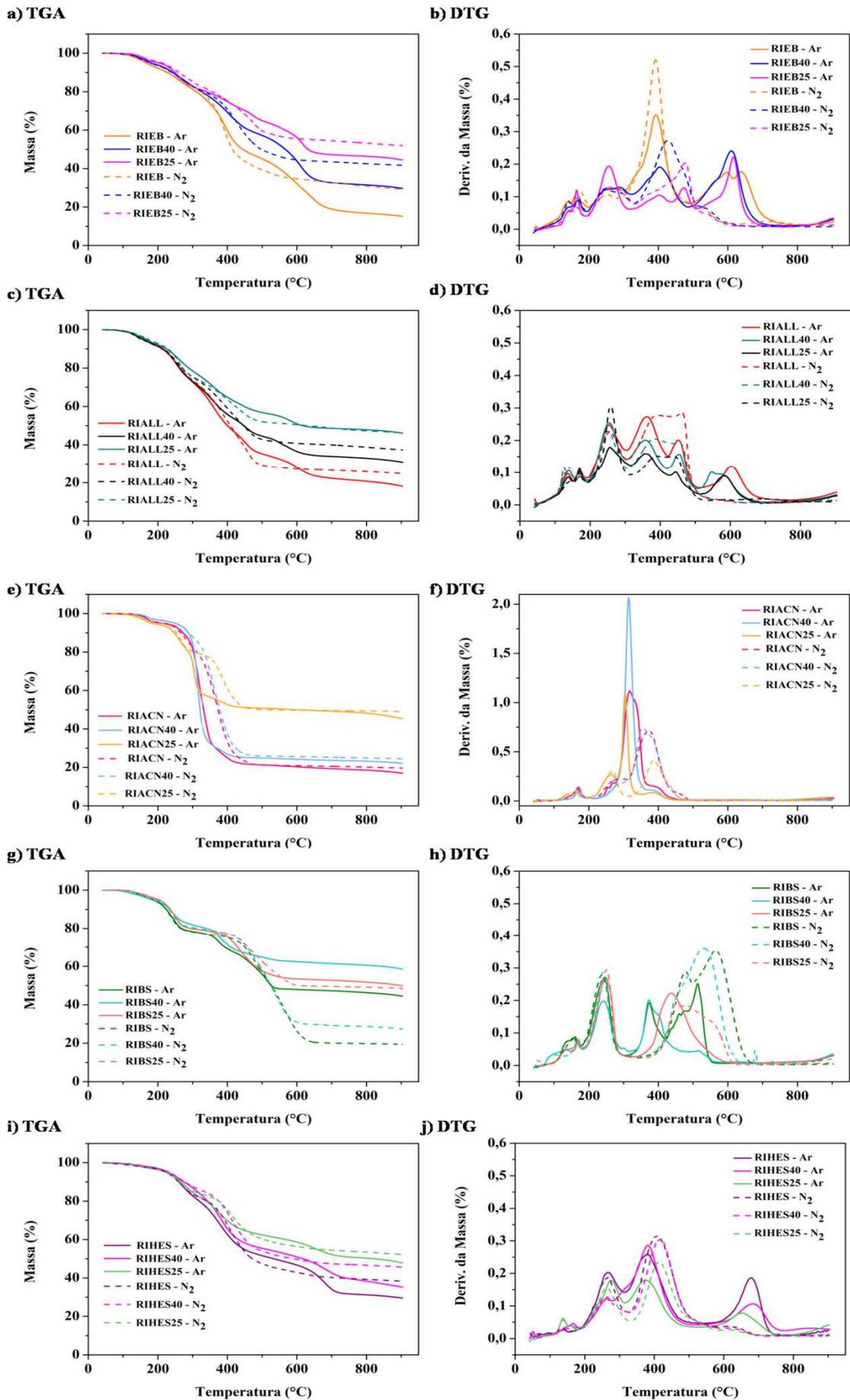
A formação desse óxido ocorre devido à presença de ácido sulfúrico interlamelar no GE que, quando exposto a altas temperaturas, passa por reações de oxidação que formam esse óxido, conforme relatado por (BANNOV *et al.*, 2018; WANG; HAN; KE, 2007). A presença dos óxidos de grafite e de ferro nas cinzas das amostras indica que os revestimentos não atingiram altas temperaturas, pois esses óxidos degradam apenas em temperaturas superiores a 250 °C, encontrados por (BERALDO *et al.*, 2019). Sendo então coerente com os resultados do teste de resistência ao fogo (Figura 25), com exceção das amostras RIACI e RIACN que apresentam esses óxidos; porém, atingem altas temperaturas. O que pode estar relacionado com as cinzas analisadas que não foram da parte central da camada carbonosa, devido à degradação da mesma durante o teste de queima. Os resultados obtidos pelo DRX confirmam, então, a presença de óxidos e compostos termicamente estáveis e são consistentes com os resultados obtidos pelo teste de resistência ao fogo e pelo TGA.

### **5.2.5 Avaliação do comportamento intumescente das tintas com diferentes concentrações de resina**

Pelos resultados obtidos pela caracterização das formulações com diferentes resinas, foi selecionada a de melhor desempenho de proteção contra o fogo de cada tipo (RIEB, RIAL, RIACN), a RIBS e a RIHES e foi feita a variação da concentração de resina em percentual em massa para cada uma delas a partir da formulação padrão contendo 55,6% de resina. As concentrações de resina utilizadas nessas novas formulações foram 40,6% e 25,6%. Essa diminuição da concentração de resina teve o intuito de aprimorar o sistema intumescente, além de poder ocasionar em uma diminuição do custo final do revestimento.

#### ***5.2.5.1 Análise térmica das tintas intumescentes com variação da concentração de resina***

A estabilidade térmica dos revestimentos formulados variando as concentrações das resinas (40,6% e 25,6%) foi verificada utilizando a técnica de TGA em atmosfera inerte e oxidante. As TGAs e DTGs são mostradas na Figura 33, e as informações obtidas a partir das curvas nas atmosferas oxidantes e inertes estão apresentadas nas Tabelas 18 e 19, respectivamente.



**Figura 33.** TGA e DTG, respectivamente, das variações de concentrações de cada resina em ambas as atmosferas (Ar e N<sub>2</sub>): a) e b) EB; c) e d) ALL; e) e f) ACN; g) e h) BS; i) e j) HES.

**Tabela 18.** Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG em atmosfera oxidante (Ar).

Resina	T <sub>10%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>deriv.</sub> <sup>c</sup> (°C)	Resíduo (%)
RIEB	228	444	136/163/258/391/596/641	15,2
RIEB40	242	566	140/170/259/402/564/608	29,6
RIEB25	249	632	139/163/256/405/469/619	44,5
RIALL	214	400	134/165/250/361/456/605	18,1
RIALL40	213	448	137/171/253/357/451/552	30,9
RIALL25	223	617	136/172/258/360/445/583	46,1
RIACN	272	331	171/252/270/316/393	16,9
RIACN40	287	321	167/263/315/388	22,0
RIACN25	246	599	134/163/262/305/387	45,3
RIBS	224	527	140/163/248/376/476/515	44,5
RIBS40	233	-	165/245/303/369/402/512	58,6
RIBS25	235	898	131/172/247/437	49,8
RIHES	261	533	135/168/267/382/683	29,5
RIHES40	274	617	164/261/384/686	35,2
RIHES25	266	822	158/257/414/626	47,8

<sup>a</sup>Temperatura a 10% de perda de massa da amostra; <sup>b</sup>Temperatura a 50% de perda de massa da amostra;

<sup>c</sup>Temperatura dos picos das curvas DTG.

**Tabela 19.** Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

Resina	T <sub>10%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>deriv.</sub> <sup>c</sup> (°C)	Resíduo (%)
RIEB	226	415	140/178/257/389/530	29,1
RIEB40	240	497	139/174/255/425/534	41,7
RIEB25	260	-	150/170/267/481/541	51,9
RIALL	210	409	130/166/258/393/460	24,8
RIALL40	215	447	128/175/251/380/461	37,4
RIALL25	228	632	136/168/263/388/442	46,3
RIACN	265	373	169/284/371/466	19,6
RIACN40	288	377	170/284/363	24,5
RIACN25	252	518	156/272/388	49,0
RIBS	223	526	151/243/478/478/567	19,4
RIBS40	232	524	163/237/532/677	27,4
RIBS25	236	603	152/245/461	48,5
RIHES	259	472	136/264/405	38,4
RIHES40	277	590	141/162/274/376/648	45,6
RIHES25	263	-	135/261/417/624	52,18

<sup>a</sup>Temperatura a 10% de perda de massa da amostra; <sup>b</sup>Temperatura a 50% de perda de massa da amostra;

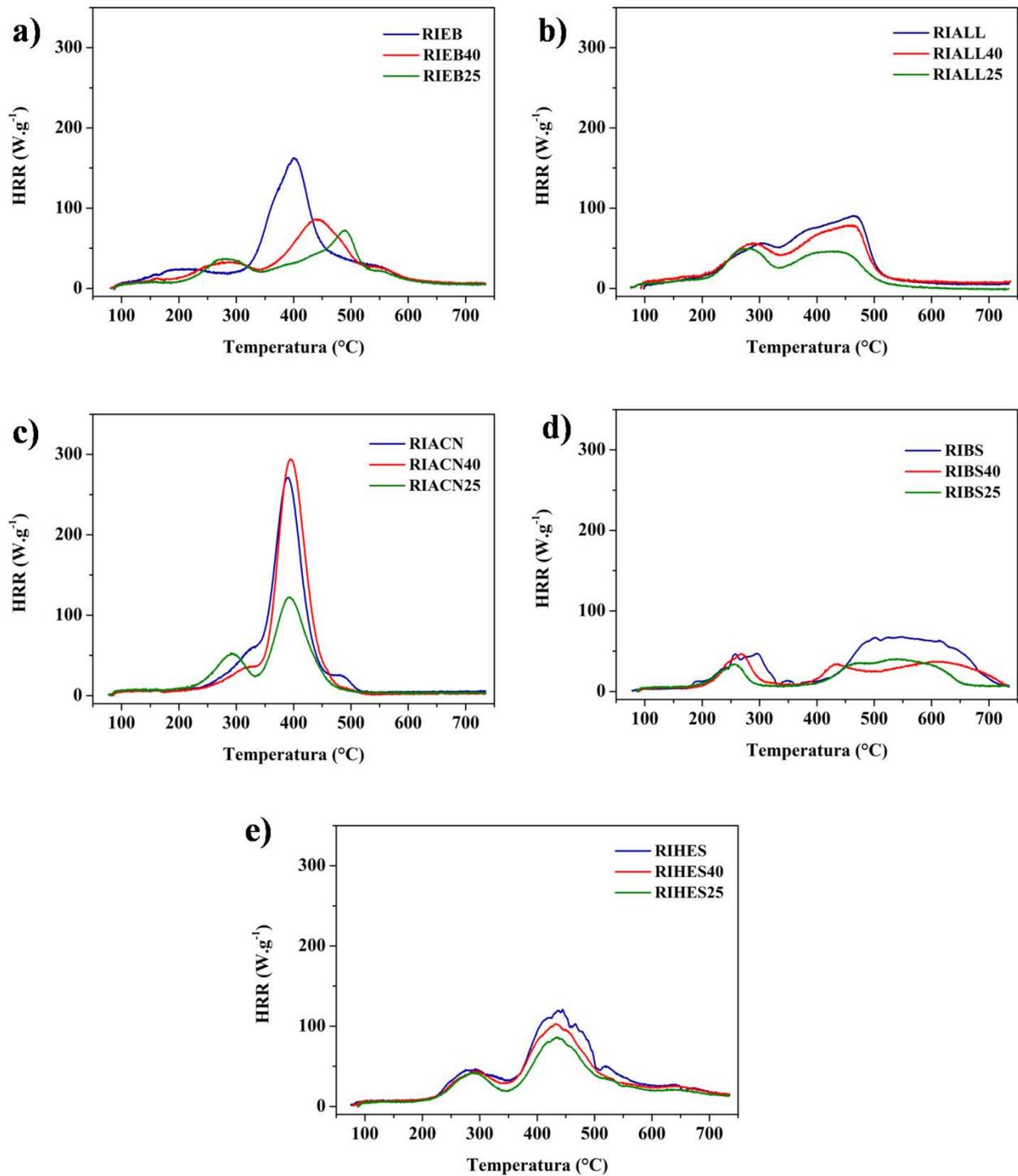
<sup>c</sup>Temperatura dos picos das curvas DTGA.

Na Figura 33 e nas Tabelas 18 e 19 é possível verificar que, ao diminuir a quantidade de resina, é observado um aumento na quantidade de resíduo final, principalmente em atmosfera inerte. Isso ocorre pelo fato da quantidade de resina diminuída ter sido substituída por  $\text{TiO}_2$ , que é um composto termicamente estável. Então o aumento na quantidade de resíduo é proporcional à diminuição da concentração de resina. Esse aumento do resíduo poderá ser uma vantagem no desempenho dos revestimentos intumescentes, pois, como já visto anteriormente, uma maior quantidade de resíduo favorece a formação da camada carbonosa e aumenta o retardamento de chama, conforme já observado por (BERALDO *et al.*, 2019).

As amostras com a concentração de 25,6% de cada resina, além de apresentarem as maiores quantidades de resíduo também apresentaram as maiores  $T_{50\%}$ . As amostras RIEB25 e RIHES25, não chegam a ter 50% da sua massa degradada, não apresentando  $T_{50\%}$ ; logo, se destacam em relação às demais resinas por terem uma melhor estabilidade térmica. Essas maiores temperaturas de degradação apresentadas pelas amostras com essa concentração possivelmente irão auxiliar na eficiência do sistema intumescente, pois os compostos formadores da camada carbonosa são mais estáveis.

Nas curvas DTGs apresentadas na Figura 33 e descritas nas Tabelas 18 e 19, é possível observar que as amostras contendo as resinas ALL, ACN e HES, mesmo variando a concentração de resina, apresentam perfis de curva semelhantes. Já as amostras com as variações de concentração das resinas EB e BS apresentam variação nos perfis das curvas. Porém, todas as formulações apresentam as temperaturas de degradação dos componentes da formulação correspondentes aos das formulações padrões já estudadas na seção 5.2.1 (página 59).

Além das análises de TGA, a técnica de MCC foi utilizada para medir o calor liberado pela combustão das tintas intumescentes com as diferentes concentrações de cada resina. As curvas obtidas estão presentes na Figura 34 e na Tabela 20 estão às informações obtidas a partir da análise dessas curvas (valores de  $p\text{HRR}$ ,  $T_{p\text{HRR}}$ ,  $\text{Tempo}_{p\text{HRR}}$  e o THR de cada amostra).



**Figura 34.** HRR *versus* temperatura da variação de concentração das resinas: (a) EB; (b) ALL; (c) ACN; (d) BS e (e) HES.

**Tabela 20.** Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria das formulações com variação de concentração de resina.

<b>Amostra</b>	<b>pHRR (W.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>TpHRR (°C)</b>	<b>Tempo<sub>pHRR</sub> (min)*</b>	<b>THR (kJ.g<sup>-1</sup>)</b>
RIEB	163	401	6,7	23
RIEB40	84	445	7,4	17
RIEB25	71	490	8,2	14
RIALL	90	466	7,8	20
RIALL40	78	460	7,7	19
RIALL25	49	440	7,3	12
RIACN	271	389	6,5	23
RIACN40	294	389	6,5	22
RIACN25	122	389	6,5	15
RIBS	66	500	8,3	20
RIBS40	46	267	4,5	14
RIBS25	33	533	8,9	12
RIHES	119	438	7,3	25
RIHES40	102	438	7,3	22
RIHES25	85	438	7,3	18

\*Com base na taxa de aquecimento do teste de MCC, que é de 60 °C / min.

Na Figura 34 é possível observar que os perfis das curvas obtidas para as formulações com concentrações diferentes de cada resina, separadamente, são muito semelhantes. Logo, não há variação no comportamento térmico da amostra, mesmo diminuindo a quantidade de resina nas formulações.

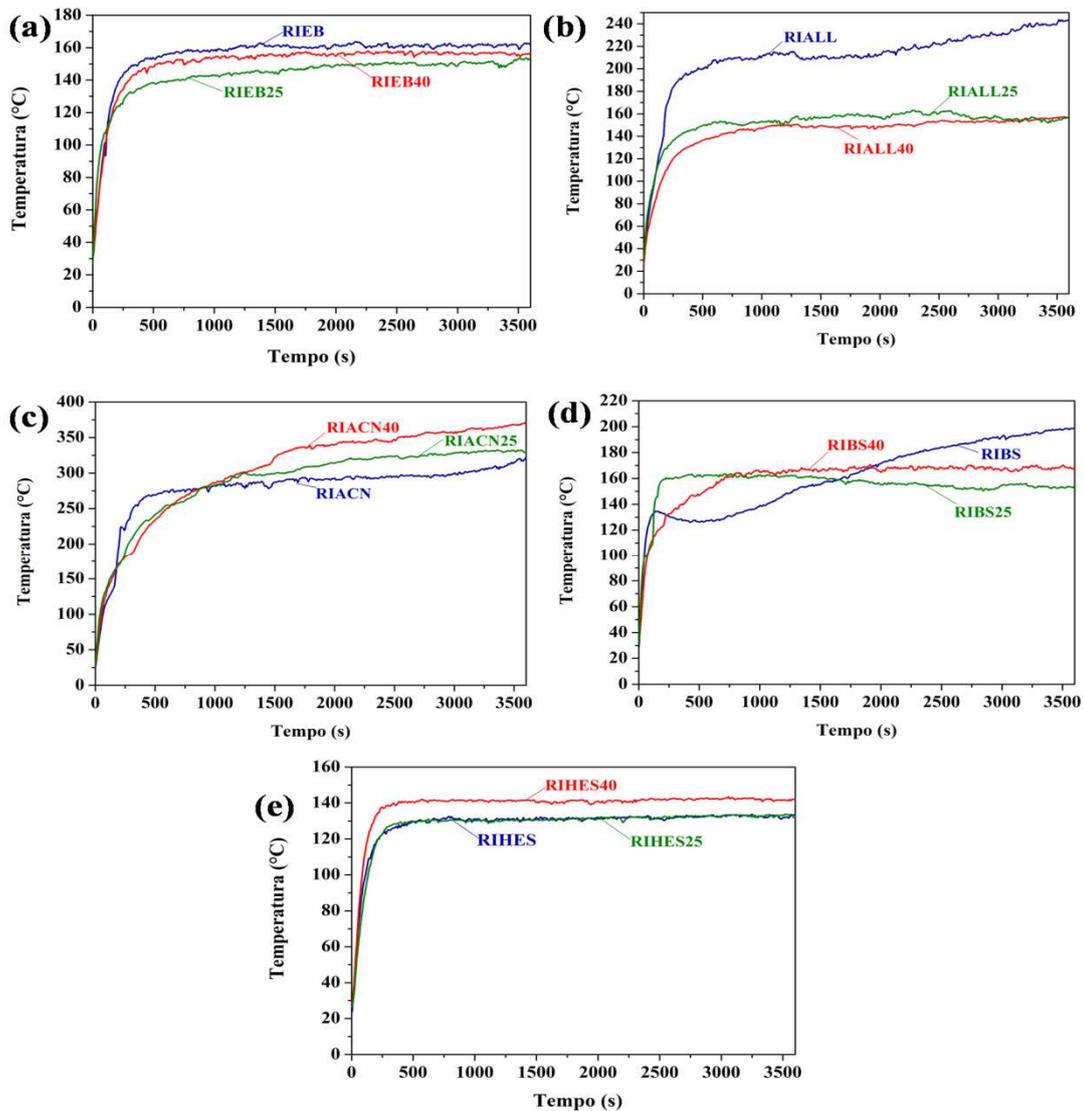
Na Tabela 20 observa-se que quanto menor a quantidade de resina, menor o THR. Esse comportamento é independente do tipo de resina. Isso pode estar relacionado com o fato de que, ao diminuir a concentração de resina, também se diminui a quantidade de material orgânico presente nas formulações. Como o material orgânico é o principal componente que reage com o oxigênio no processo de combustão das amostras, está diretamente relacionado com a liberação de calor, o que pode explicar a diminuição no valor de THR quando a concentração de resina na formulação diminui, conforme observado por (BERALDO *et al.*, 2019).

Nas amostras com diferentes concentrações de resina epóxi (RIEB, RIEB40 e RIEB25) conforme se diminui a quantidade de resina nas formulações, além de diminuir os valores de THR, os picos de pHRR se tornam menos intensos e mais largos e em temperaturas mais elevadas conforme pode ser observado na Tabela 20 (445 °C e 490 °C), comportamento semelhante ao de retardantes de chama, conforme já observado por (KANDOLA *et al.*, 2015). Pelos resultados é possível constatar que as formulações intumescentes com as menores

concentrações de resina liberam menores quantidades de calor, o que pode favorecer seu desempenho de proteção contra o fogo.

### 5.2.5.2 Avaliação do fenômeno de intumescência

O teste de resistência ao fogo das tintas intumescentes com as variações de concentração de resina foi realizado nas mesmas condições que as formulações padrões avaliadas anteriormente na seção 5.2.1 (página 59). Na Figura 35 estão apresentados os gráficos referentes ao monitoramento da temperatura durante 3600 s de teste para verificação da proteção contra o fogo conferida ao substrato metálico. Os gráficos estão separados conforme as formulações com as variações de concentração de cada resina.



**Figura 35.** Monitoramento da temperatura durante teste de resistência ao fogo das amostras variando a concentração das resinas: (a) EB; (b) ALL; (c) ACN; (d) BS e (e) HES.

**Tabela 21.** Formulações intumescentes mais eficientes contra o fogo para cada resina.

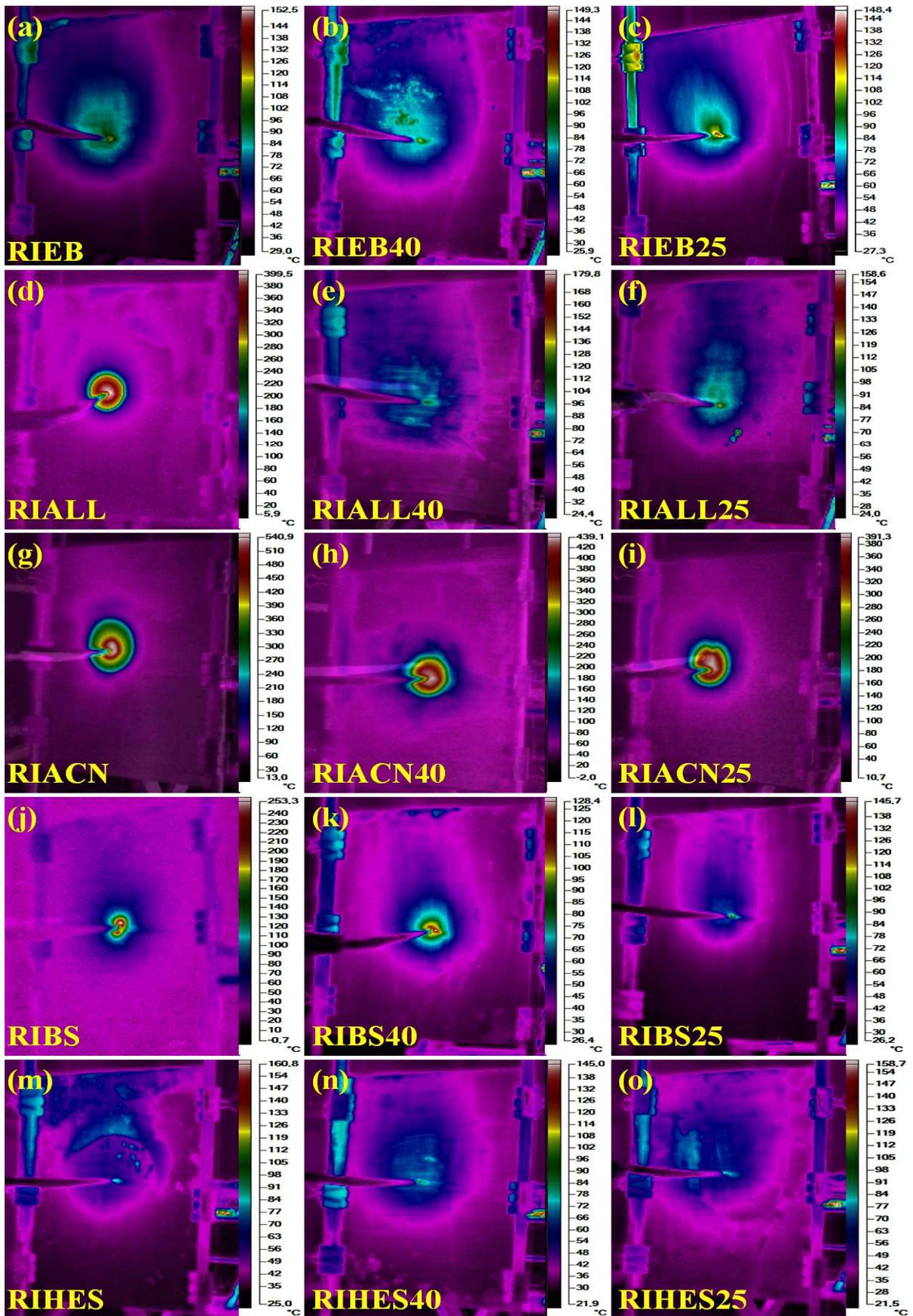
<b>Resina</b>	<b>Formulação com melhor desempenho de proteção contra o fogo</b>	<b>T* (°C)</b>
EB	RIEB25 (25,6% de resina)	150
ALL	RIALL40 (40,6% de resina)	150
ACN	RIACN (55,6% de resina)	325
BS	RIBS25 (25,6% de resina)	160
HES	RIHES e RIHES25 (55,6% e 25,6% de resina respectivamente)	130

\*Temperatura máxima atingida durante o teste de resistência ao fogo.

Todas as amostras apresentadas na Figura 35 expandiram e formaram a camada carbonosa protetora durante a queima, proporcionando o isolamento térmico do substrato. A partir dos gráficos apresentados na Figura 35 é possível observar que, ao diminuir as quantidades das resinas EB, ALL, BS e HES nas formulações, houve uma melhora no desempenho de proteção contra o fogo. Já quando se diminui a quantidade da resina ACN, a eficiência do isolamento térmico do substrato também diminui. Isso é evidenciado pelo fato da placa revestida com a amostra RIACN40 (com 40,6% de resina) atingir temperaturas mais elevadas quando comparada às placas revestidas com as amostras RIACN e RIACN25.

Na Tabela 21 constata-se que, para as resinas EB e BS, as formulações contendo 25,6% de resina são as mais eficientes, já que os substratos revestidos com as mesmas atingem temperaturas mais baixas que os revestidos com as formulações padrões de cada resina (contendo 55,6%). Já para resina HES, ambas as placas revestidas com as amostras (RIHES e RIHES25), apresentaram temperaturas mais baixas do que a revestida com a amostra RIHES40, sendo as temperaturas muito semelhantes. Constata-se, então, que, para as formulações com as variações de concentração estudadas, é possível diminuir a concentração de resina na formulação e obter melhores desempenhos de isolamento térmico do substrato. Porém, cada tipo de resina apresenta uma concentração crítica na formulação intumescente, em que a relação entre a quantidade de resina e a quantidade de carga ( $\text{TiO}_2$ ) irá proporcionar melhores resultados.

Na Figura 36 estão presentes as imagens termográficas da distribuição da temperatura no substrato metálico obtidas pela câmera termográfica durante o teste de resistência ao fogo (em 3600 s). As quais corroboram os resultados obtidos pelo monitoramento com o termopar, sendo que as distribuições que não apresentaram círculos concêntricos ou apresentaram sem definição foram as correspondentes às menores temperaturas.



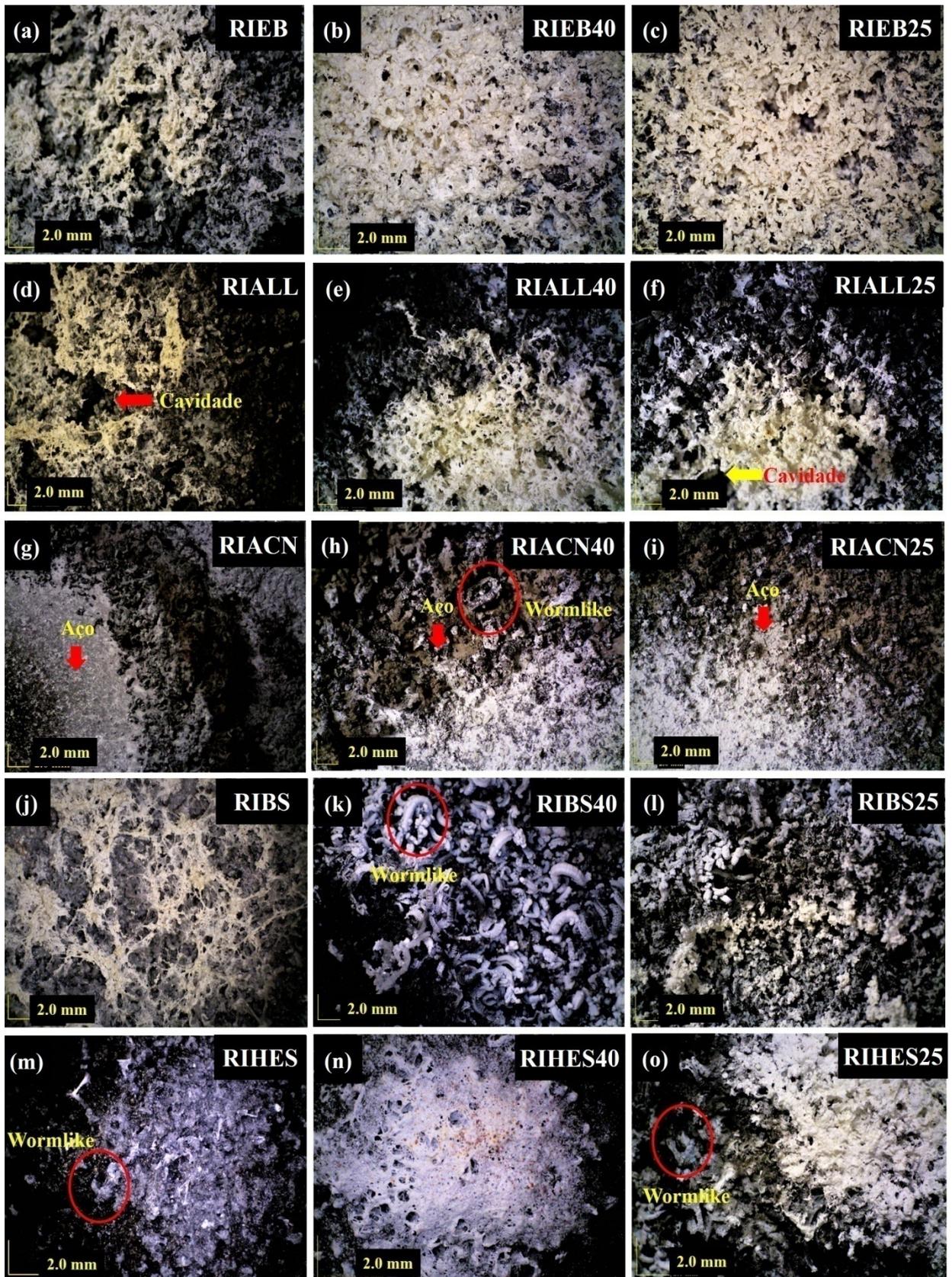
**Figura 36.** Imagens termográficas das placas revestidas com as formulações das variações de concentração das resinas, em 3600 s de teste de resistência ao fogo: a) RIEB; b) RIEB40; c) RIEB25; d) RIAL; e) RIAL40; f) RIAL25; g) RIACN; h) RIACN40; i) RIACN25; j) RIBS; k) RIBS40; l) RIBS25; m) RIHES; n) RIHES40 e o) RIHES25.

Na Figura 36 é possível observar que, com exceção das amostras contendo resina ACN, mesmo diminuindo a concentração de resina nas amostras, o comportamento das placas revestidas com as mesmas em 3600 s de contato direto com a chama não sofre alterações negativas. Esse comportamento pode ser evidenciado pela ausência ou falta de definição dos círculos concêntricos na imagem termográfica, que se justifica pelo fato das temperaturas atingidas pelas placas revestidas com essas amostras terem sido iguais ou inferiores a 250 °C, conforme já observado por (DE SÁ *et al.*, 2017). Nas placas revestidas com as amostras com a variação de resina EB (RIEB, RIEB40 e RIEB25), Figuras 36a, 36b e 36c, o comportamento se mantém igual entre as amostras, não apresentando círculos concêntricos na distribuição de temperatura. O mesmo ocorre com os substratos de aço revestidos com as amostras com variação de resina HES (RIHES, RIHES40 e RIHES25), Figuras 36m, 36n e 36o.

Já nas amostras contendo resina ALL, diferentemente da placa revestida com a amostra RIALL, as revestidas com as amostras RIALL40 e RIALL25, Figuras 36d, 36e e 36f, não apresentaram círculos concêntricos. Isso se deve ao fato delas apresentarem temperaturas menores que 200 °C. Nas amostras contendo a resina BS, a placa revestida com a amostra RIBS25 não apresenta círculos concêntricos, já as revestidas com as amostras RIBS e RIBS40 apresentam círculos concêntricos; porém, não estão bem definidos. Por fim, as amostras contendo a resina ACN, Figuras 36g, 36h e 36i, apresentaram o mesmo comportamento em todas as concentrações de resina, todos os substratos de aço revestidos com elas possuem círculos concêntricos bem definidos e atingiram temperaturas superiores a 250 °C.

### ***5.2.5.3 Morfologia da camada carbonosa***

A análise morfológica das camadas carbonosas das amostras variando a concentração de resina foi realizada a partir de MO, conforme realizada com as amostras padrões (com 55,6% de resina) na seção 5.2.3 (página 72). As micrografias das camadas formadas pelas amostras variando as quantidades das resinas EB, ALL, ACN, BS e HES estão apresentadas na Figura 37.



**Figura 37.** Micrografias obtidas por MO das camadas carbonosas protetoras formadas durante teste de resistência ao fogo das amostras variando a concentração das resinas: (a), (b) e (c) EB; (d), (e) e (f) ALL; (g), (h) e (i) ACN; (j), (k) e (l) BS e (m), (n) e (o) HES.

Nas micrografias apresentadas na Figura 37 é possível observar que a morfologia das camadas carbonosas formadas pelas amostras contendo as resinas EB, ALL, ACN, BS e HES não sofrem alterações significativas com a variação na concentração de resina na formulação. Além disso, observa-se que, ao diminuir a quantidade de cada tipo de resina, a parte central da camada carbonosa fica com uma coloração mais branca. Isso se deve ao  $\text{TiO}_2$  adicionado para substituir a resina. Como já discutido anteriormente, o  $\text{TiO}_2$  é um composto termicamente estável, assim como também relatou (DE SÁ *et al.*, 2017).

Nas amostras contendo resina ALL, a amostra RIAL40 se diferencia das amostras RIAL e RIAL25, pois não há degradação da camada carbonosa formada, não ocorrendo abertura de cavidade. Isso corrobora os resultados obtidos no teste de resistência ao fogo (Figura 35) dessas amostras. As placas revestidas com a amostra RIAL40 atingiram baixas temperaturas. Já as amostras contendo a resina ACN, mesmo variando a concentração de resina, as camadas formadas degradaram durante o teste de queima, o que resultou na exposição do aço. A degradação da camada e formação da cavidade justificam as elevadas temperaturas atingidas pela placa revestida com esta amostra no teste de resistência ao fogo (Figura 35). Já as amostras contendo resina BS apresentaram uma camada carbonosa aparentemente mais coesa com a diminuição da concentração de resina. Essa maior coesão refletiu nas temperaturas apresentadas pela placa revestida com esta amostra no teste de resistência ao fogo, pois a amostra com melhor desempenho foi a RIBS25 com 25,6% de resina. Por fim, as camadas carbonosas das amostras contendo a resina HES se mantiveram coesas, mesmo variando a quantidade de resina.

Além da análise das características morfológicas das amostras, também foram realizadas as medidas das espessuras das camadas carbonosas formadas para verificar se houve alteração no quanto ela expandiram, sendo que a espessura de tinta seca nos corpos de prova foi de 1,5 mm. Os valores das expansões das camadas carbonosas das formulações variando a quantidade de cada tipo resina após o teste de resistência ao fogo estão presentes na Tabela 22.

**Tabela 22.** Medida da expansão da camada carbonosa formada durante o teste de resistência ao fogo das amostras variando a concentração das resinas EB, ALL, ACN, BS e HES.

<b>Amostra</b>	<b>Expansão* (%)</b>
RIEB	510,5
RIEB40	799,6
RIEB25	522,7
RIALL	657,8
RIALL40	910,4
RIALL25	705,4
RIACN	852,0
RIACN40	666,4
RIACN25	612,4
RIBS	510,5
RIBS40	674,5
RIBS25	634,1
RIHES	988,5
RIHES40	972,1
RIHES25	945,2

\* Medida da expansão da camada carbonosa em duplicata obtida pela relação com a espessura inicial (1,5 mm).

A expansão das camadas carbonosas das amostras contendo as resinas EB, ALL e BS, aumentou quando a quantidade de resina diminuiu. Esse comportamento não foi proporcional, pois as amostras que mais expandiram foram as amostras RIEB40, RIALL40 e RIBS40 (todas com 40,6% de resina). Isso não ocorre com as amostras contendo as resinas ACN e HES. Nessas amostras, ao diminuir a quantidade de resina, também diminui a expansão da camada carbonosa. A expansão da camada tem grande influência no bom funcionamento do sistema intumescente, mas não é o único parâmetro relevante para proporcionar um bom isolamento térmico do substrato, conforme já observado por (ALONGI *et al*, 2015). Já que, com exceção da amostra RIALL40, que teve a maior expansão e o substrato revestido com ela atingiu as menores temperaturas em relação às demais formulações contendo a resina ALL, a concentração de resina que apresentou o melhor desempenho de proteção contra o fogo não foi a que atingiu os maiores valores de expansão.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ❖ A técnica de FTIR mostrou que as resinas BS e HES apresentam estruturas mais favoráveis para aplicação em tintas intumescentes, pois contém silício e anéis aromáticos, que podem aumentar a estabilidade térmica e diminuir a liberação de calor das resinas;
- ❖ O TGA da resina HES apresentou uma grande quantidade de resíduo em atmosfera inerte e oxidante, o que é favorável para a formação da camada carbonosa protetora em revestimentos intumescentes. Além disso, a resina HES e a resina BS são mais estáveis termicamente em relação às demais resinas estudadas, pois as temperaturas  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$  são mais elevadas e para se atingir a mesma porcentagem de degradação do material é necessária uma maior temperatura;
- ❖ As resinas acrílicas ACI e ACN apresentaram picos de liberação de calor acentuados e em temperaturas mais baixas, o que indica uma menor estabilidade térmica que as demais resinas. As resinas BS e HES destacam-se, pois, a resina BS apresenta picos de liberação de calor em altas temperaturas e a resina HES apresenta uma liberação gradual de calor, o que indica uma maior estabilidade térmica dessas resinas em comparação as demais.
- ❖ As amostras de tinta apresentaram uma maior quantidade de resíduo em comparação às respectivas resinas puras no TGA, devido à presença dos componentes adicionados para se ter o sistema intumescente. Esse aumento de resíduo nas tintas em comparação com as resinas pode beneficiar o efeito retardante de chama das mesmas;
- ❖ As amostras de tinta intumescente RIBS e RIHES apresentaram as maiores  $T_{50\%}$  e se destacam em relação às demais amostras com resinas diferentes por terem uma maior estabilidade térmica. Essas maiores temperaturas de degradação auxiliam no aumento da eficiência do sistema intumescente, devido aos compostos formadores da camada carbonosa serem mais estáveis;
- ❖ Nas DTGs, os picos de degradação dos revestimentos intumescentes em temperaturas em torno de 600 °C indicam a presença de compostos termicamente estáveis;
- ❖ As formulações intumescentes apresentam picos de liberação de calor menos intensos e mais largos, ocorrendo a diminuição dos valores de HRR, pHRR e THR em relação

aos valores obtidos pelas resinas puras. Este comportamento se deve principalmente a menor quantidade de resina presente nos revestimentos intumescentes;

- ❖ As amostras contendo resinas acrílicas, RIACI e RIACN, apresentaram comportamento similar ao comportamento das suas resinas bases, ACI e ACN, com valores de pHRR mais elevados que as demais amostras.
- ❖ As amostras RIEM, RIALM, RIBS e RIHES apresentaram mudanças de perfis das curvas de HRR em relação às obtidas pelas suas respectivas resinas puras. Apresentaram picos de liberação de calor mais largos, ou seja, liberam calor em uma maior faixa de temperatura. Além disso, a amostra RIBS apresentou o menor valor de pHRR em comparação as demais amostras, e não libera calor em um único pico, o que pode indicar uma elevada estabilidade térmica.
- ❖ As amostras RIEB, RIALL, RIALM, RIACI, RIAN e RIBS apresentaram valores de THR experimentais maiores em comparação aos valores de THR teóricos previstos, calculados com os valores experimentais para as resinas, indicando que a adição dos componentes do sistema intumescente acabou influenciando no comportamento térmico das resinas;
- ❖ Todas as amostras de revestimento intumescente expandiram e formaram a camada carbonosa protetora no teste de chama. A ocorrência do fenômeno de intumescência em todas as amostras proporcionou o isolamento térmico do substrato metálico, diminuindo a temperatura da placa de aço de cerca de 500 °C para temperaturas abaixo de 350 °C;
- ❖ A amostra RIHES foi a que apresentou menor temperatura e maior estabilidade no teste de chama em relação às demais amostras contendo diferentes resinas, proporcionando, assim, um melhor desempenho no isolamento térmico do substrato metálico quando em contato direto com a chama;
- ❖ As amostras RIEB e RIHES não apresentaram círculos concêntricos nas imagens termográficas durante teste de queima, pois alcançaram temperaturas de 152 e 160 °C, o que indica que o substrato metálico foi isolado termicamente;
- ❖ A morfologia da camada carbonosa formada é porosa e depende diretamente da formulação da tinta. As amostras RIACI e RIACN formaram camadas carbonosas com pouca coesão que se degradaram formando cavidade. Já as amostras RIBS e RIHES apresentaram uma camada carbonosa aparentemente coesa. Pelas micrografias obtidas

por MEV foi possível observar com clareza a presença dos “*wormlikes*”, que são característicos da expansão do grafite expansível presente nas amostras;

- ❖ A amostra RIHES foi a que apresentou a maior valor de expansão da camada carbonosa formada durante a queima (988,5%);
- ❖ As análises de DRX das cinzas das camadas carbonosas identificaram os compostos: dióxido de titânio, sílica, ácido bórico, grafite, óxido de alumínio, óxido de grafite e óxido de ferro. Além disso, indicaram a presença de parcela amorfa nas amostras RIEB, RIEM, RIBE e RIHES. Por sua vez, a resina não foi totalmente consumida, o que favorece o desempenho de isolamento térmico dessas amostras;
- ❖ Nas análises comparativas entre as formulações intumescentes com diferentes resinas, a melhor formulação de cada tipo de resina foi RIEB, RIAL, RIACN RIBS e RIHES. A partir dessas formulações foi variada a concentração de resina em cada amostra;
- ❖ As amostras com a concentração de 25,6% de cada resina, além de apresentarem as maiores quantidades de resíduo no TGA também apresentaram as maiores  $T_{50\%}$ , sendo que as amostras RIEB25 e RIHES25 não chegaram nem a atingir 50% da sua massa degradada, não apresentando  $T_{50\%}$ ;
- ❖ Os valores de THR são afetados pela quantidade de resina presente nas formulações das tintas. Assim, quanto menor a quantidade de resina nas formulações intumescentes, menor o THR. Esse comportamento é independente do tipo de resina;
- ❖ No teste de resistência ao fogo, ao diminuir as quantidades das resinas EB, ALL, BS e HES nas formulações, houve uma melhora no desempenho de proteção contra o fogo. O mesmo não ocorreu ao diminuir a quantidade de resina ACN;
- ❖ Nos resultados do teste de chama, verificou-se que é possível diminuir a concentração de resina na formulação intumescente e obter melhores desempenhos de isolamento térmico do substrato. Porém, para cada tipo de resina existe possivelmente uma concentração crítica de resina, em que a relação entre a quantidade de resina e a quantidade de carga ( $TiO_2$ ) irá proporcionar melhores resultados;
- ❖ Por fim, a morfologia das camadas carbonosas das amostras contendo as resina EB, ALL, ACN, BS e HES não sofreram grandes alterações, mesmo diminuindo as quantidades de resina; Já a expansão das amostras contendo as resina EB, ALL e BS aumentam quando a quantidade de resina diminui. O mesmo não ocorre com as

amostras contendo as resinas ACN e HES, que, ao diminuir a quantidade de resina, também diminui a expansão da camada carbonosa.

## 7. CONCLUSÕES

O sistema intumescente adotado para a formulação das tintas tendo como ligante as resinas epóxis, alquídicas, acrílicas, borracha de silicone e híbrida de epóxi-silicone foi eficiente na proteção do substrato metálico contra o fogo, em relação às formulações sem componentes intumescentes, denominadas de brancos (resina e  $\text{TiO}_2$ ). As formulações intumescentes contendo a resina híbrida epóxi-silicone (HES) apresentaram os melhores resultados de isolamento térmico do substrato metálico em relação às demais amostras. A temperatura média das placas de aço revestidas com essas formulações foi de 130 °C.

As formulações contendo resinas acrílicas apresentaram camadas carbonosas com pouca coesão, chegando a temperaturas de 350 °C, as quais são inferiores ao aço sem revestimento. As resinas acrílicas puras apresentam baixa estabilidade térmica e liberam altas quantidades de calor.

Variando as concentrações de resina nas formulações intumescentes, de 55,6% para 40,6% e 25,6%, com exceção das formulações contendo resina acrílica (ACN), houve uma melhora na proteção contra o fogo ou foi mantida como para as amostras com 55,6% de resina. As amostras contendo 25,6% das resinas EB, BS e HES apresentaram temperaturas de 150 °C, 160 °C e 130 °C respectivamente, caracterizando um aumento do isolamento térmico proporcionado ao substrato metálico pela tinta.

Por fim, conclui-se que é possível utilizar diferentes resinas em formulações intumescentes; porém, as contendo resinas com silicone, como a HES, proporcionam melhor isolamento térmico ao substrato metálico. Além disso, também é possível utilizar menores quantidades de resina e manter ou até melhorar o isolamento térmico dos revestimentos intumescentes.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Aperfeiçoar as formulações intumescentes para cada tipo de resina especificamente variando as quantidades dos componentes utilizados;
- ❖ Testar a utilização de diferentes cargas de menores custos que possam substituir grande parte do  $\text{TiO}_2$  em formulações com menores quantidades de resina mantendo o desempenho de proteção contra o fogo dos revestimentos;
- ❖ Identificar os compostos voláteis formados durante a queima;
- ❖ Testar outras resinas híbridas nas formulações intumescentes;
- ❖ Submeter as formulações aos meios de degradação, como ambiente salino e o industrial;
- ❖ Fazer um estudo do uso de diferentes resinas em *topcoats* para a proteção de revestimentos intumescentes padrão expostos a ambientes agressivos;
- ❖ Verificar por quanto tempo cada formulação mantém o desempenho de isolamento térmico dos substratos, ou seja, analisar até a falha;
- ❖ Verificar a capacidade de isolamento térmico das formulações em testes de resistência ao fogo em fornos controlados e estudar de forma mais detalhada a estrutura e expansão das camadas carbonosas;
- ❖ Realizar testes de grande escala e sob tensão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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**. West Conshohocken

BAJPAI, P.; BAJPAI, M. Development of a high performance hybrid epoxy silicone resin for coatings. **Pigment and Resin Technology**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 96–100, 2010.

BANNOV, A. G.; MANAKLOV, A.; SHIBAEV, A. A., UKHINA, A. V.; POLCAK, J.; MAKSIMOVSKII, E.A. Synthesis dynamics of graphite oxide. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 663, p. 165–175, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.03.017>>

BENIN, V.; DURGANALA, S.; MORGAN, A. B. Synthesis and flame retardant testing of new boronated and phosphonated aromatic compounds. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 1180–1190, 2012.

BERALDO, C. H. M. **Desenvolvimento de tintas intumescentes a base de resinas benzoxazina e epóxi : avaliação da proteção contra fogo após exposição à radiação UV**. 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/193889>>

BERALDO, C. H. M. et al. Progress in Organic Coatings A new benzoxazine-based intumescent coating for passive protection against fire. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 137, n. December 2018, p. 105321, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105321>>

BJÖRKNER, B. Acrylic Resins. **Handbook of Occupational Dermatology**, [s. l.], p. 562–569, 2000.

CHIANTORE, O.; LAZZARI, M. Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. **Polymer**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 17–27, 2001.

CHIPLUNKAR, P. P.; PRATAP, A. P. Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 93, p. 61–67, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.002>>

CHUANG, C.; TSAI, K.; YANG, T.; KO, C.; WANG, M. Effects of adding organo-clays for acrylic-based intumescent coating on fire retardancy of painted thin plywood. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 709–715, 2011.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Cellulose Allomorphs: Structure and characterization. **Cellulose chemistry and technology**, [s. l.], v. 45, n. 1–2, p. 13–21, 2011.

CIOSEK HÖGSTRÖM, K.; LUNDGREN, H.; WILKEN, S.; ZAVALIS, T. G.; BEHM, M.; EDSTROM, K.; JACOBSSON, P.; JOHANSSON, P.; LINDBERGH, G. Impact of the flame retardant additive triphenyl phosphate (TPP) on the performance of graphite/LiFePO<sub>4</sub> cells in high power applications. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 256, p. 430–439, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.022>>

DASARI, A.; YU, Z.; CAI, G.; MAI, Y. 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.; DE SOUZA, M.M.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; BRAGA, R. M.; MELO, D. D. A.; FERREIRA, C. A. Environmentally friendly intumescent coatings formulated with vegetable compounds. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 113, n. June, p. 47–59, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.007>>

DE SOUZA, M. M.; DE SÁ, S. C.; DE SOUZA, M.M.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; FERREIRA, C. A. 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.

DÍAZ, I.; FUENTE, D. L.; SIMANCAS, J.; VEGAS, J.; MORCILLO, M. Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 69, n. 3, p. 278–286, 2010.

DUQUESNE, S.; MAGNET, S.; JAMA, C.; RELOBEL, R. Intumescent paints: Fire protective coatings for metallic substrates. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 180–181, p. 302–307, 2004.

EDUOK, U.; FAYE, O.; SZPUNAR, J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 111, n. May, p. 124–163, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.012>>

ELBA, M. E.; ABDEL REHIM, E. M.; ASHERY, R. E. Synthesis and characterization of alkyl resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octoate as catalyst. **International Journal of Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 34–43, 2018.

FAIN, J. H.; GAD, S. Silicones. **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition**, [s. l.], v. 4, p. 270–272, 2014.

FAN, F. et al. Progress in Organic Coatings Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 76, n. 5, p. 844–851, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.002>>

FATEH, T.; GUILLAUME, E.; JOSEPH, P. An experimental study of the thermal performance of a novel intumescent fire protection coating. **Fire Safety Journal**, [s. l.], v. 92, n. June, p. 132–141, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.firesaf.2017.05.021>>

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

GARDELLE, B.; DUQUESNE, S. VANDEREECKEN, P.; BELLAYER, S.; BOURBIGOT, S. Resistance to fire of curable silicone/expandable graphite based coating: Effect of the catalyst. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 49, n. 8, p. 2031–2041, 2013. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.021>>

GARDELLE, B.; DUQUESNE, S. RERAT, V.; BELLAYER, S.; BOURBIGOT, S. Thermal degradation and fire performance of intumescent silicone-based coatings. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 62–69, 2013. b.

GARDELLE, B.; DUQUESNE, S. VANDEREECKEN, P.; BELLAYER, S.; BOURBIGOT, S. Characterization of the carbonization process of expandable graphite/silicone formulations in a simulated fire. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 98, n. 5, p. 1052–1063, 2013. c. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.001>>

GARRIGUES, S. **Organic Solvent-Based**. 3. ed. [s.l.] : Elsevier Inc., 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14227-1>>

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**, [s. l.], v. 2, 2012.

HUGGETT, C. Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption

Measurements + 1. [s. l.], v. 4, n. 2, p. 61–65, 1980.

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. a.

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. b.

JIMENEZ, M.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S. Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 94, n. 3, p. 404–409, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.021>>

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>>

JIRASUTSAKUL, I.; PAOSAWATYANYONG, B.; BHANTHUMNAVIN, W. Aromatic phosphorodiamidate curing agent for epoxy resin coating with flame-retarding properties. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 76, n. 12, p. 1738–1746, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.05.009>>

JOSEPH, P.; EBDON, J. R. **Recent developments in flame-retarding thermoplastics and thermosets**. [s.l.]: Woodhead Publishing Ltd, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9781855737464.220>>

KANDOLA, B. K.; LUANGTRIRATANA, P.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S. 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.

KASHIWAGI, T. Polymer combustion and flammability - role of the condensed phase. **Review Literature And Arts Of The Americas**, [s. l.], p. 1423–1437, 1994.

KATSOULIS, D. E.; SCHMIDT, R. G.; ZANK, G. A. **Siloxanes and Silicones (Advances in Silicone Technologies 2000-15)**. [s.l.]: Elsevier Inc., 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814213-4.00007-1>>

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. **Polymers on Fire**. [s.l.] : Elsevier B.V., 2014.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00001-9>>

KREVELEN, D. W. Van. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. **Polymer**, [s. l.], v. 16, n. November 1974, p. 615–620, 1975.

TRIVEDI, M. K.; BRANTON, A.; TRIVEDI, D.; NAYAK, G.; BAIRWA, K.; JANA, S. Physicochemical and Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Triphenyl Phosphate. **American Journal of Applied Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 168, 2015.

LI, W.; HUANG, D.; XING, X. Y.; TANG, J.; XING, Y.; LI, X. ZHANG, J. Study the factors affecting the performance of organic-inorganic hybrid coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, n. 21, p. 1–8, 2014.

MACIULAITIS, R.; GRIGONIS, M.; MALAISKIENE, J. The impact of the aging of intumescent fire protective coatings on fire resistance. **Fire Safety Journal**, [s. l.], v. 98, n. April, p. 15–23, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2018.03.007>>

MADAÍL, M. J.; MARQUES, F. **Revestimentos decorativos cumprindo COVs 2010 impostos no DL 181/06**. 2008. Universidade de Aveiro, [s. l.], 2008.

MARCIUŠ, M.; RISTIĆ, M.; IVANDA, M.; MUSIĆ, S. Formation of Iron Oxides by Surface Oxidation of Iron Plate. **Croatica Chemica Acta**, [s. l.], n. December 2013, p. 117–124, 2012.

MARIAPPAN, T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. **Journal of Fire Sciences**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 120–163, 2016.

NOVOZHILOV, V.; JOSEPH, P.; ISHIKO, K.; SHIMADA, T.; WANG, H.; LIU, J. 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.

OTÁHAL, R. VESELÝ, D.; NÁSAĐAVÁ, J.; ZÍMA, V.; NĚMEC, P.; KALEŇDA, P. Intumescent coatings based on an organic-inorganic hybrid resin and the effect of mineral fibres on fire-resistant properties of intumescent coatings. **Pigment and Resin Technology**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 247–253, 2011.

PARK, S. J.; JIN, F. L. Synthesis and characterization of UV-curable acrylic resin containing fluorine groups. **Polymer International**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 705–709, 2005.

PEREIRA, C. M. C.; MARTINS, M. S. S. **Flame Retardancy of Fiber-Reinforced Polymer Composites Based on Nanoclays and Carbon Nanotubes**. [s.l.] : Elsevier B.V., 2014.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00017-2>>

PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; BRUST, F. R.; MACEDO, A. J.; ARMELIN, E.; ALEMÁN, C.; FERREIRA, C. A. Multifunctional coatings based on silicone matrix and propolis extract. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 123, n. June, p. 223–231, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.015>>

QIAN, W.; LI, X.; WU, Z. Effects of Silane Coupling Agent / Organic Bentonite on Tea Saponin Intumescent Flame-retardant Coatings. [s. l.], v. 877, p. 1318–1323, 2014.

ROCHA, R. J.; ROCCO, J. A. F. F.; OLIVEIRA, M. A. S.; IHA, K. Revestimentos de alta camada obtidos com a modificação de resinas epóxi novolaca pela reação com organosiloxano e catálise ácida. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 146–153, 2017.

SHI, Y.; WANG, G. Applied Surface Science The novel silicon-containing epoxy / PEPA phosphate flame retardant for transparent intumescent fire resistant coating. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 385, p. 453–463, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.107>>

SONNIER, R.; OTAZAGHINE, B.; DUMAZERT, L.; MÉNARD, R.; VIRETTO, A.; DUMAS, L.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P.; SAFRONAVA, N.; WALTER, R.; LYON, R. Prediction of thermosets flammability using a model based on group contributions. **Polymer**, [s. l.], v. 127, p. 203–213, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.012>>

SUBASINGHE, A.; BHATTACHARYYA, D. Performance of different intumescent ammonium polyphosphate flame retardants in PP/kenaf fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 65, p. 91–99, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.06.001>>

TUGUT, F.; TURGUT, M.; SARAYDIN, D. Influence of Concentrations of Methacrylate and Acrylate Monomers on the Properties of Fiber Reinforced Polymethyl Methacrylate Denture Base Materials. **Acta Chemica Iasi**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 329–350, 2019.

ULLAH, S.; AHMAD, F.; SHARIFF, A. M.; BUSTAM, M. A.; GONFA, G.; GILLANI, Q. F. 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. August 2016, p. 70–82, 2017.

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.

WANG, G.; YANG, J. Surface & Coatings Technology Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure. **Surface & Coatings Technology**, [s. l.], v. 204, n. 8, p. 1186–1192, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.040>>

WANG, J.; LIU, Y.; ZHAO, H.; LIU, J.; WANG, D.; SONG, Y.; WANG, Y. 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, W.; PENG, Y.; ZHANG, W.; LI, J. Effect of Pentaerythritol on the Properties of Wood-Flour/Polypropylene/Ammonium Polyphosphate Composite System. **BioResources**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 6917–6927, 2015.

WANG, Z.; HAN, E.; KE, W. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO<sub>2</sub> on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 91, n. 9, p. 1937–1947, 2006. a.

WANG, Z.; HAN, E.; KE, W. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO<sub>2</sub> on thermal degradation and fire resistance of APP e DPER e MEL coating. [s. l.], v. 91, 2006.b.

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.

XIE, W. Q.; CHAI, X. S. Determination of epoxy groups in epoxy resins by reaction-based headspace gas chromatography. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 59, p. 113–117, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2017.01.020>>

YAN, L.; XU, Z.; WANG, X. Synergistic effects of organically modified montmorillonite on the flame-retardant and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 122, n. May, p. 107–118, 2018.

YANG, P.; REN, M.; CHEN, K.; LIANG, Y.; LÜ, Q.; ZHANG, T. Synthesis of a novel silicon-containing epoxy resin and its effect on flame retardancy, thermal, and mechanical properties of thermosetting resins. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 19, n.

December 2018, p. 186-195, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.01.014>>

YANG, Z.; FENG, L.; DIAO, S.; FENG, S.; ZHANG, C. Study on the synthesis and thermal degradation of silicone resin containing silphenylene units. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 521, n. 1–2, p. 170–175, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.020>>

YAO, H.; HANG, J.; SUN, X.; JIN, L.; SHI, L.; ZHANG, J. Preparation and anticorrosive behavior of epoxy-polysiloxane hybrid coatings modified by polyetheramines. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [s. l.], v. 28, n. 12, p. 1103–1116, 2014.

YASIR, M.; AMIR, N.; AHMAD, F.; ULLAH, S.; JIMENEZ, M. Effect of basalt fibers dispersion on steel fire protection performance of epoxy-based intumescent coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 122, n. February, p. 229–238, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.029>>

YE, G.; COURTCUISSE, F.; ALLONAS, X.; LEY, C.; BARGHORN, C.C.; RAJA, P.; TAYLOR, P.; BESCOND, G. Photoassisted oxypolymerization of alkyd resins: Kinetics and mechanisms. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 73, n. 4, p. 366–373, 2012.

YEW, M. C.; SULONG, N. H. R.; YEW, M. K.; AMALINA, M. A.; JOHAN, M. R. Influences of flame-retardant fillers on fire protection and mechanical properties of intumescent coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 78, p. 59–66, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.10.006>>

YILGÖR, E.; YILGÖR, I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 1165–1195, 2014.

YIN, X.; DUAN, H.; WANG, X.; SUN, L.; SUN, W.; QI, H.; MA, L. An investigation on synthesis of alkyd resin with sorbitol. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 77, n. 3, p. 674–678, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.005>>

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.

ZULKIFLI, F.; ALI, N.; YUSOF, M. S. M.; ISA, M. I. N.; YABUKI, A.; NIK, W. B. W. Henna leaves extract as a corrosion inhibitor in acrylic resin coating. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 105, p. 310-319, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.01.017>>