

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

DÉBORA STRASSBURGER

**TINTAS INTUMESCENTES BASE ÁGUA PARA PROTEÇÃO DE
ESTRUTURAS EM AÇO CONTRA O FOGO**

**Porto Alegre
2021**

***DÉBORA STRASSBURGER
ENGENHEIRA QUÍMICA***

**TINTAS INTUMESCENTES BASE ÁGUA PARA PROTEÇÃO DE
ESTRUTURAS EM AÇO 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
2021**

DÉBORA STRASSBURGER

**TINTAS INTUMESCENTES BASE ÁGUA PARA PROTEÇÃO DE
ESTRUTURAS EM AÇO 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: 13/01/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Nara Regina de Souza Basso - PUCRS

Prof. Dr. Fernando Cotting - UFMG

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi - UFRGS/PPGE3M

TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos completos em Congressos

- STRASSBURGER, D.; BORGES, I. Y. M.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Efeitos do grafite expansível em revestimentos intumescentes base água para a proteção antichama.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- STRASSBURGER, D.; BORGES, I. Y. M.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Avaliação dos efeitos da lignina na camada carbonosa em tintas intumescentes base água.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- STRASSBURGER, D.; BRUM, F.N.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Tintas intumescentes base água empregando o polifosfato de melamina como agente antichama.** 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPOL), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- BRUM, F.N.; BALDISSERA, A.; STRASSBURGER, D.; CARDOSO, A. P.; DE SÁ, S. C.; CIVEIRA, M. S.; 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.

*Dedico este trabalho à minha
família, que é o meu bem maior e
pela qual sigo lutando todos os dias.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por todo o amor e apoio dado à mim, vocês são minha base, meu porto seguro, meu tudo.

Bernardete (mãe), pelo carinho e dedicação em me criar, você sempre me ensinou a importância de estudar e nunca mediu esforços para que eu chegasse onde cheguei hoje. Waldir (pai), mesmo que tenha partido antes da hora, me ensinou valores e princípios que sempre levarei comigo, tenho a certeza que sempre estará me guiando lá do céu.

Ao meu avô Werno, por ser um avô tão presente, único e especial para mim, meu amor por ti não tem fronteiras.

Ao meu irmão Felipe, por ter crescido junto comigo e ter me ensinado a ser uma pessoa melhor.

Ao meu marido Glauber Ludwig, por ser o meu parceiro de vida e que sempre se mostrou presente e deu seu apoio em todas as minhas decisões.

Ao professor e orientador Carlos Arthur Ferreira, pelo apoio e orientação durante o processo de realização deste trabalho.

Ao Mauro Ricardo Silveira, por toda a sua paciência de compartilhar o seu conhecimento e me auxiliar com todo o seu bom grado durante a realização deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Felipe Brum e Isadora Borges por terem me auxiliado com as produções das tintas e com a caracterização do ensaio de queima.

Aos técnicos e amigos do Lapol, Nicolle e Sara, pela realização dos ensaios de TGA, MCC e RAMAN. Agradeço também ao Lucas (IGEO) pelos ensaios de DRX.

À equipe da professora Dulce Maria de Araújo Melo da UFRN, pela realização dos ensaios de Py-GC/MS.

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

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 Suzano, pelo fornecimento da lignina.

À Basf, pelo fornecimento do polifosfato de melamina.

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.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

Na construção civil as tintas intumescentes são largamente utilizadas em estruturas de aço, pois em um incêndio, este material perde aproximadamente metade do seu módulo elástico à 500°C. O uso deste tipo de revestimento é essencial para garantir a segurança estrutural da construção bem como dos seres humanos. O fenômeno de intumescência em tintas acontece quando estas são submetidas a altas temperaturas formando uma camada carbonosa que se expande na superfície do revestimento. Esta camada tem como objetivo principal servir como isolante térmico do substrato e para a sua formação é necessário que o revestimento contenha três componentes: fonte ácida, fonte de carbono e agente de expansão. O desenvolvimento de tintas com baixo impacto ao meio ambiente vem sendo estimulado devido as restrições de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) imposta por órgãos governamentais. Sendo assim, o desenvolvimento de tintas intumescentes base água se tornou primordial para atender estas diretivas. No presente trabalho foi realizado o desenvolvimento de tintas intumescentes a base água utilizando as resinas epóxi, acrílica e alquídica, onde foram avaliadas quatro formulações diferentes para cada amostra, utilizando em todas o grafite expansível como agente de expansão e variando a fonte ácida entre o polifosfato de amônio e o polifosfato de melamina e a fonte de carbono entre a lignina e o pentaeritritol. As tintas foram aplicadas em substratos de aço e expostas a testes de queima para verificar a resistência contra o fogo, além de terem sido caracterizadas por microcalorimetria de combustão, análise termogravimétrica e pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas. As camadas carbonosas foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura juntamente com a espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios-X e espectroscopia de Raman. Os resultados de microcalorimetria de combustão evidenciaram que as formulações contendo a lignina liberaram menor quantidade de calor em relação às demais. Não foram detectados gases tóxicos na pirólise das tintas do sistema epóxi e acrílico. As análises de difração de raios-X e Raman comprovaram a formação de compostos termicamente estáveis na camada carbonosa.

Palavras-chave: Intumescência. Base água. Epóxi. Acrílica. Alquídica. Polifosfato de Amônio. Polifosfato de Melamina. Lignina. Pentaeritritol.

ABSTRACT

In civil construction, intumescent coating are widely used in steel structures, because in a fire, this material loses approximately half of its elastic modulus at 500°C. The use of this type of coating is essential to ensure the structural safety of the construction as well as of human beings. The phenomenon of intumescent in coatings occurs when they are subjected to high temperatures forming a carbon char that expands on the surface of the coating. This char has as main objective to serve as a thermal insulator of the substrate and for its formation it is necessary that the coating contains three components: acid source, carbon source and blowing agent. The development of coating with a low impact on the environment has been stimulated due to restrictions on the emission of volatile organic compounds (VOCs) imposed by government agencies. Therefore, the development of water-based intumescent coatings has become essential to meet these guidelines. In the present work, the development of water-based intumescent coatings was carried out using epoxy, acrylic and alkyd resins, where four different formulations were evaluated for each sample, using in all the expandable graphite as an blowing agent and varying the acid source between the ammonium polyphosphate and melamine polyphosphate and the carbon source between lignin and pentaerythritol. The coatings were applied to steel substrates and exposed to burning tests to verify fire resistance. In addition, they were characterized by combustion microcalorimetry, thermogravimetric analysis and pyrolysis coupled with gas chromatography and mass spectrometry. The carbon char were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy together with dispersive energy spectroscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The results of combustion microcalorimetry showed that formulations containing lignin released less heat than the others. No toxic gases were detected in the pyrolysis of epoxy and acrylic system paints. The X-ray diffraction and Raman spectroscopy analyzes confirmed the formation of thermally stable compounds in the carbon char.

Keywords: Intumescence. Water based. Epoxy. Acrylic. Alkyd. Ammonium polyphosphate. Melamine polyphosphate. Lignin. Pentaerythritol.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Processo tradicional da fabricação de tintas. Adaptado de FAZENDA (2009) 27
- Figura 2.** Composição básica das tintas base solvente e base água. Adaptado de IKEMATSU (2007) 28
- Figura 3.** Tempo de secagem dos sistemas de revestimento (a) à base de solvente (polímero dissolvido em solvente) e (b) à base de água (partículas de látex dispersas na água). Adaptado de SWARTZ; CLARE (2012) 29
- Figura 4.** Grupo glicídila, característico da resina epóxi. Adaptado de JIN; LI; PARK (2015) 31
- Figura 5.** Síntese da resina epóxi. Adaptado de CALIXTO; CERVINI; CAVALHEIRO (2008) 31
- Figura 6.** Estrutura químicas das resinas epóxi DGEBA e Novolac. Adaptado de JIN; LI; PARK (2015) 32
- Figura 7.** Esquema da reação de cura da resina epóxi por uma amina primária. Adaptado de JIN; LI; PARK (2015) 32
- Figura 8.** Reação de aumento do número de hidroxilas por macromolécula da resina epóxi. Adaptado de FAZENDA (2009) 33
- Figura 9.** Estrutura dos acrilatos e de metacrilatos, respectivamente. Adaptado de PILZ (2004) 34
- Figura 10.** Unidades de repetição do copolímero acrílico estirenado. Adaptado de CAPILLER; CHOI (2012) 35
- Figura 11.** Reação de produção de resina alquídica via esterificação a partir de monoglicerídeos. Adaptado de HARTMANN (2011) 36
- Figura 12.** Formação da camada carbonosa em uma tinta intumescente durante o contato direto com a chama. Adaptado de <http://www.pinturaintumescente.com.br/> 37
- Figura 13.** Projeção da participação de mercado por tecnologia dos revestimentos intumescentes nos EUA em bilhões de dólares (2014-2025). Adaptado de GRAND VIEW

RESEARCH	38
Figura 14. Estrutura molecular do APP. Adaptado de KHALILI <i>et al.</i> (2017)	40
Figura 15. Estrutura molecular do MPP. Adaptado de WANG; YANG (2011)	41
Figura 16. Estrutura molecular (a) pentaeritritol (PER) e (b) dipentaeritritol (DPER). Adaptado de KOEICHEM	42
Figura 17. Estrutura química proposta da lignina. Adaptado de RÉTI <i>et al.</i> (2008)	43
Figura 18. Estrutura química da melamina. Adaptado de PURI; KHANNA (2017)	44
Figura 19. Estrutura do grafite expansível. Adaptado de WANG; HAN; KE (2007)	45
Figura 20. Imagem das <i>wormlikes</i> obtida por MEV evidenciado sua estrutura (a) geral e (b) detalhada. Adaptado de BEREZKIN <i>et al.</i> (2017)	46
Figura 21. Representação esquemática do processo de intumescência. Adaptado de PURI; KHANNA (2017)	46
Figura 22. Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço ASTM A36: (a) tensão de escoamento, (b) tensão máxima e (c) módulo de elasticidade. Adaptado de TIDE (1998) ...	48
Figura 23. Ciclo de combustão dos polímeros. Adaptado de MALUCELLI <i>et al.</i> (2014)	50
Figura 24. Fluxograma do preparo das tintas	54
Figura 25. Fluxograma da metodologia de caracterização das tintas e da camada carbonosa...55	
Figura 26. Esquema de aplicação da tinta sobre a placa metálica: (a) placa e molde, (b) aplicação da tinta, (c) ajuste de espessura com extensor e (d) tinta já curada sobre a placa	57
Figura 27. Esquema de montagem para o ensaio de queima	58
Figura 28. Termogramas TGA e curvas DTGA das matérias primas utilizadas para as formulações intumescente	62
Figura 29. Temperatura em função do tempo na face posterior à aplicação da chama nas placas de aço contendo as formulações à base de resina epóxi	65
Figura 30. Temperatura em função do tempo na face posterior à aplicação da chama nas placas	

de aço contendo as formulações à base de resina acrílica	67
Figura 31. Temperatura em função do tempo na face posterior à aplicação da chama nas placas de aço contendo as formulações à base de resina alquídica	68
Figura 32. Distribuição de temperatura das formulações do sistema epóxi utilizando a câmara termográfica: (a) Sem-revestimento, (b) BEP, (c) EPAPP, (d) EPAPPLIG, (e) EPMPPPER, (f) EPMPLIG	70
Figura 33. Distribuição de temperatura das formulações do sistema acrílico utilizando a câmara termográfica: (a) Sem-revestimento, (b) BAC, (c) ACAPP, (d) ACAPPLIG, (e) ACMPPPER, (f) ACMPLIG	71
Figura 34. Distribuição de temperatura das formulações do sistema alquídico utilizando a câmara termográfica: (a) Sem-revestimento, (b) BAL, (c) ALAPP, (d) ALAPPLIG, (e) ALMPPPER, (f) ALMPLIG	72
Figura 35. (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina epóxi em atmosfera inerte	74
Figura 36. (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina acrílica em atmosfera inerte	75
Figura 37. (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina alquídica em atmosfera inerte	76
Figura 38. HRR <i>versus</i> temperatura tintas à base de resina epóxi	78
Figura 39. HRR <i>versus</i> temperatura tintas à base de resina acrílica	79
Figura 40. HRR <i>versus</i> temperatura tintas à base de resina alquídica	79
Figura 41. MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BEP, (b) EPAPP, (c) EPAPPLIG, (d) EPMPPPER, (e) EPMPLIG	89
Figura 42. MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BAC, (b) ACAPP, (c) ACAPPLIG, (d) ACMPPPER, (e) ACMPLIG	90
Figura 43. MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BAL, (b) ALAPP, (c) ALAPPLIG, (d) ALMPPPER, (e) ALMPLIG	91

Figura 44. MEV das camadas carbonosas das formulações (a) BEP, (b) EPAPP, (c) EPAPPLIG, (d) EPMPPPER, (e) EPMPLIG	92
Figura 45. MEV das camadas carbonosas das formulações (a) BAC, (b) ACAPP, (c) ACAPPLIG, (d) ACMPPPER, (e) ACMPLIG	93
Figura 46. MEV das camadas carbonosas das formulações (a) BAL, (b) ALAPP, (c) ALAPPLIG, (d) ALMPPPER, (e) ALMPLIG	95
Figura 47. Difrátogramas DRX das cinzas das amostras intumescentes. Os picos estão identificados como (1) grafite, (2) dióxido de titânio rutilo (TiO_2), (3) pirofosfato de titânio (TiP_2O_7), (4) fosfato de ferro ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)\text{O}_3$) e (5) óxido de ferro III (Fe_2O_3)	98
Figura 48. Espectro Raman das camadas carbonosas do sistema epóxi	101
Figura 49. Espectro Raman das camadas carbonosas do sistema acrílico	102
Figura 50. Espectro Raman das camadas carbonosas do sistema alquídico	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns dos componentes utilizados em tintas intumescentes. Adaptado de PURI; KHANNA (2017)	39
Tabela 2. Componentes utilizados na formulação das tintas intumescentes	54
Tabela 3. Formulação das tintas intumescentes em % (m/m)	56
Tabela 4. Análise termogravimétrica das matérias primas	61
Tabela 5. Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTGA sob atmosfera inerte	73
Tabela 6. Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria	78
Tabela 7. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra BEP	81
Tabela 8. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra EPAPP	81
Tabela 9. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra EPAPPLIG	82
Tabela 10. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra BAC	83
Tabela 11. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ACAPP	84
Tabela 12. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ACAPPLIG	85
Tabela 13. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra BAL	86
Tabela 14. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ALAPP	86
Tabela 15. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ALAPPLIG	87
Tabela 16. Elementos químicos da análise elementar EDS das amostras do sistema epóxi ...	96
Tabela 17. Elementos químicos da análise elementar EDS das amostras do sistema acrílico..	96
Tabela 18. Elementos químicos da análise elementar EDS das amostras do sistema alquídico	97
Tabela 19. Picos dos difratogramas com os ângulos e planos dos compostos identificados...	100

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Reação de formação de pirofosfato de titânio através da desidratação do polifosfato de amônio. Adaptado de WANG <i>et al.</i> (2007)	40
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
APP	<i>Amonium polyphosphate</i> (polifosfato de amônio)
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DGEBA	Diglicidil éter de Bisfenol A
DMPA	<i>Dimethylolpropionic acid</i> (ácido dimetilol-propiónico)
DRX	Difração de raios-X
DPER	Dipentaeritritol
DTGA	<i>Derivative thermogravimetric analysis</i> (derivada da análise termogravimétrica)
GE	Grafite expansível
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (espectroscopia de energia dispersiva)
HRR	<i>Heat release rate</i> (taxa de calor liberada)
MCC	Microcalorimetria de combustão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEL	Melamina
MO	Microscopia óptica
MPP	<i>Melamine polyphosphate</i> (polifosfato de melamina)
PPA	<i>Polyphosphoric acid</i> (ácido polifosfórico)
PER	Pentaeritritol
pHRR	<i>Pick of heat release rate</i> (pico da taxa de calor liberado)
PY- GC/MS	<i>Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry</i> (pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas)
RAMAN	Espectroscopia de Raman
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
THR	<i>Total heat release</i> (calor total liberado)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVO	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 TINTAS	25
3.2 TINTAS BASE ÁGUA	27
3.2.1 Histórico e meio ambiente	27
3.2.2 Composição, Cura, Aplicações, Vantagens e Desvantagens	28
3.3 RESINA EPÓXI	31
3.4 RESINA ACRÍLICA	34
3.5 RESINA ALQUÍDICA	35
3.6 TINTAS INTUMESCENTES	36
3.6.1 Tintas intumescentes base água	37
3.6.2 Componentes do sistema intumescente	39
3.6.3 Fonte ácida	40
3.6.4 Fonte de carbono	42
3.6.5 Agente de expansão	43
3.6.6 Processo de intumescência	46
3.7 A AÇÃO DA TEMPERATURA NOS MATERIAIS	48
3.7.1 Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço	48
3.7.2 O ciclo da combustão dos polímeros, gases tóxicos e seus efeitos	49
3.7.3 Os compostos retardantes de chama	52
4. EXPERIMENTAL	54
4.1 MATERIAIS	54
4.2 METODOLOGIA	54
4.2.1 Preparação das tintas	55

4.2.2	Preparação das amostras	57
4.2.3	Caracterização das matérias primas	57
4.2.3.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	57
4.2.4	Caracterização das tintas	58
4.2.4.1	<i>Ensaio de queima</i>	58
4.2.4.2	<i>Microcalorimetria de combustão (MCC)</i>	58
4.2.4.3	<i>Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS)</i>	59
4.2.5	Caracterização da camada carbonosa	59
4.2.5.1	<i>Microscopia Óptica (MO)</i>	59
4.2.5.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	59
4.2.5.3	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	60
4.2.5.4	<i>Espectroscopia de Raman (RAMAN)</i>	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	61
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS	65
5.2.1	<i>Avaliação do desempenho antichama</i>	65
5.2.2	<i>Estabilidade térmica das tintas</i>	73
5.2.3	<i>Calor liberado pelas tintas</i>	77
5.2.4	<i>Avaliação dos componentes voláteis liberados durante o processo de queima das tintas intumescentes</i>	80
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA CARBONOSA	88
5.3.1	<i>Morfologia da camada carbonosa – Microscopia Óptica (MO)</i>	88
5.3.2	<i>Morfologia da camada carbonosa – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	91
5.3.3	<i>Análise elementar da camada carbonosa</i>	
5.3.4	<i>Composição da camada carbonosa por DRX</i>	98
5.3.5	<i>Análise por espectroscopia Raman</i>	100

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
7. CONCLUSÕES	108
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
REFERÊNCIAS	110
ANEXOS	122

1. INTRODUÇÃO

As tintas possuem uma ampla utilização no mundo moderno, desempenham o papel decorativo e além disso também podem apresentar propriedades funcionais: isolamento, reflexão, condução, intumescência, segundo FAZENDA (2009). Devido a questões de segurança as tintas intumescentes vem ganhando grande importância no mercado, pois podem ser utilizadas em diversos substratos como metais, cerâmicos, têxteis e madeira como revestimento para proteção contra o fogo. Na construção civil as tintas intumescentes são largamente utilizadas em estruturas metálicas, pois em um incêndio, o aço por exemplo, perde aproximadamente metade do seu módulo elástico entre outras propriedades mecânicas à uma temperatura em torno de 500°C, segundo estudos anteriores realizado pelos autores WANG; HAN; KE (2007), NØRGAARD *et al.* (2013), JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT (2006)-a e JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT (2006)-b, o uso deste tipo de revestimento é essencial para limitar a proliferação da chama e garantir a segurança estrutural da construção bem como dos seres humanos.

O fenômeno de intumescência em tintas acontece quando estas são submetidas a altas temperaturas formando uma camada carbonosa que se expande na superfície do revestimento. Esta camada tem como objetivo principal servir como isolante térmico do substrato em questão, tendo uma baixa condutividade térmica e assim reduzindo a transferência de calor entre a fonte e o substrato. De acordo com ALONGI; HAN; BOURBIGOT (2014), DUQUESNE *et al.* (2005) e HU; ZHU; SUN (2018) para a formação desta camada é necessário que o sistema tenha três componentes principais: fonte ácida, fonte de carbono e agente de expansão.

O emprego de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente movimentam o cenário socioeconômico global e explora o que o ecossistema oferece de forma ecologicamente correta, tópico já previsto pelo autor MARTINS (2016). A fim de reduzir os danos ambientais, o conceito de sustentabilidade está sendo estimulado para o desenvolvimento de novas tecnologias. Tintas base água apresentam baixa toxicidade e o desenvolvimento de revestimentos mais ecológicos vem sendo impulsionado pelas restrições de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs), impostos por órgãos governamentais e ambientais. Revestimentos de menor impacto ambiental são a nova promessa de pesquisadores da área, QIAN *et al.* (2015), CAROSIO *et al.* (2013) e CHENG; WANG (2012), que tem a intenção de produzir tintas funcionais que podem satisfazer as necessidades presentes sem comprometer as gerações futuras. Portanto o desenvolvimento de tintas intumescentes base água é muito

importante para atender esta demanda, permitindo a obtenção de produtos com COVs próximos de zero e baixo odor, além de ser menos inflamável que os revestimentos à base solvente, atendendo às necessidades e legislações ambientais.

Um estudo realizado pelo autor DE SOUZA (2016), confirma a eficiência da aplicação de diferentes biomassas (caroço de pêssego, serragem de MDP e fibra de coco) como fonte de carbono e a influência da concentração de cada uma no desempenho da tinta intumescente. Os resultados foram positivos, ocorrendo uma redução na temperatura atingida pelo substrato com o uso de biomassa, o que resultou no aumento do isolamento térmico proporcionado pela tinta.

Conforme afirmado por DE SÁ *et al.*(2017) e HORROCKS *et al.* (2005), a fonte de carbono é um dos componentes primordiais para a formação da camada carbonosa protetora, que é a responsável por isolar termicamente o substrato quando este está em contato com uma fonte de calor. Em tintas intumescentes, muitas vezes utiliza-se apenas a própria resina como fonte de carbono ou outras fontes não renováveis, como o pentaeritritol (PER), afirma DE SÁ *et al.*(2017). Entretanto, dependendo do tipo de resina utilizada, esta fonte de carbono não é suficiente para formar uma camada carbonosa eficiente na proteção antichama. Além disso, é importante procurar fontes renováveis e não prejudiciais ao meio ambiente. À vista disso, a utilização de biomassa pode ter um grande potencial como fonte de carbono. Pesquisas realizadas por JIAO; WU (2013) relatam que a lignina, por exemplo, possui em sua estrutura anéis aromáticos e hidroxilas, o que é muito importante para um bom funcionamento do fenômeno de intumescência e para a estabilidade térmica do revestimento. Os autores ainda relataram que a lignina pode ser utilizada como um retardante de chama ou agente sinérgico com outros retardadores tradicionais para melhorar a proteção antichama de polímeros. No entanto, a lignina como fonte de carbono utilizada em sistemas de revestimentos intumescentes, raramente é relatado, além disso não se tem registros de sua utilização para tintas intumescentes base água.

Já como fonte ácida, o polifosfato de amônio (APP) é o composto mais utilizado em formulações intumescentes para desempenhar este papel segundo PURI; KHANNA (2017). Entretanto, de acordo com MARIAPPAN (2016), o APP possui algumas limitações como a sua baixa estabilidade hidrolítica (degradação na presença de água) e a pouca compatibilidade com algumas resinas. Dessa forma, para sistemas base água, é fundamental buscar alternativas de fonte ácida. Estudos realizados por WANG; YANG (2011) mostram que o polifosfato de melamina (MPP) atua de forma promissora na proteção antichama, pois este é um produto de reação de melamina (MEL) e poli ácido fosfórico (PPA), contendo dois dos três componentes

necessários para o fenômeno de intumescência (fonte ácida e agente de expansão). O PPA desempenha a função de fonte ácida, já a MEL do agente de expansão, estes se encontram uniformemente dispersos nos revestimentos ao nível molecular e isso é benéfico para a formação de uma camada carbonosa uniforme e densa. O MPP já foi relatado por WANG; YANG (2011) sendo utilizado com o dipentaeritritol (DPER) em sistemas intumescentes base água, mas seu uso com a lignina ainda não foi mencionado.

As emulsões epóxi e acrílica já foram utilizadas nos estudos das tintas intumescentes, já a emulsão alquídica é pouco explorada neste quesito, embora esta seja muito utilizada em formulações de *primers* e *topcoat*, HARTMANN (2011).

Neste contexto, no presente estudo, formulações de tintas intumescentes à base água utilizando as resinas epóxi, acrílica estirenada e alquídica foram expostas ao ensaio de queima para verificação das propriedades protetoras contra o fogo. Diversos compostos foram utilizados nas formulações, dentre eles o grafite expansível, dióxido de titânio e dois tipos diferentes de fonte ácida (APP e MPP) e fonte de carbono (lignina e PER), obtendo um avanço na literatura de tintas intumescentes base água com uso de formulações inéditas. As tintas foram submetidas ao ensaio de queima e posteriormente foi feita a avaliação da influência do tipo de resina, da fonte ácida e da fonte de carbono no desempenho antichama, bem como a avaliação dos gases liberados durante o processo de queima.

2. OBJETIVO

Desenvolver tintas intumescentes base água utilizando as resinas epóxi, acrílica e alquídica em formulações contendo diferentes fontes ácidas, bem como a fonte de carbono e verificar a eficiência delas no isolamento térmico do substrato metálico comparando seus desempenhos na proteção antichama do aço e na natureza dos gases emitidos durante a queima.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TINTAS

Tintas podem ser definidas como uma composição geralmente líquida e viscosa, onde são dispersos dois ou mais componentes e que, ao sofrerem um processo de cura, formam uma película opaca e aderente ao substrato onde são aplicadas. Segundo FAZENDA (2009), essa película, também chamada de filme ou revestimento tem como finalidade proteger ou decorar os diversos tipos de substratos como metal, concreto, madeira, plásticos, cerâmicos e etc. É importante ressaltar a existência de tintas em pó, onde não há utilização de solventes, apresentando interesse comercial e ambiental. As tintas são compostas de cinco componentes básicos, os quais são descritos abaixo por PILZ (2004):

- **Resina:** juntamente com os pigmentos e cargas, constitui a porção não-volátil da tinta, que possui como função ser formador de filme, sendo também chamado de veículo, agregante ou *binder*. Sem a presença da resina, todos os demais componentes da tinta não teriam aderência ao substrato. A resina atribui à tinta o maior número de características e propriedades, tais como brilho, dureza, flexibilidade, adesão, resistência mecânica e química. A escolha da resina correta é a chave para a formulação de uma boa tinta. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado: acrílico, alquídico, epóxi, etc;
- **Pigmento:** são definidos como materiais sólidos, orgânicos ou inorgânico e insolúveis. Os pigmentos possuem a finalidade de conferir cor, opacidade, poder de cobertura, proteção anticorrosiva e anti-incrustante, além de ajudar na proteção antichama;
- **Aditivos:** componentes que são adicionados em pequena quantidade na tinta (em geral de 1 a 3%), proporcionando características especiais ou melhoria nas propriedades. São utilizados como auxiliares nas diversas fases de fabricação, influenciam na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado. São exemplos de aditivos: secantes, antisedimentantes, niveladores, antipele, antiespumantes, espessantes,

plastificantes, biocidas, surfactantes, tensoativos, retardantes de chama, entre outros;

- **Cargas:** são pós de natureza inorgânica que servem para melhorar algumas características do revestimento, porém, sem conferir cor nem opacidade. Na sua maioria são quimicamente inertes e beneficiadas em diversas faixas granulométricas de acordo com a aplicação desejada. As cargas tem como atribuição baratear a tinta, ajustar o brilho, aumentar sólidos e dureza, aumentar a resistência à abrasão e modificar as propriedades reológicas da tinta. As cargas mais empregadas são carbonato de cálcio, talco, mica, barita, quartzo, entre outros;
- **Solvente:** é a porção volátil da tinta, um líquido de baixo ponto de ebulição que possui como objetivo dissolver a resina, ajustando a viscosidade da tinta e permitindo a dispersão eficiente dos pigmentos, além de auxiliar na formação do filme sobre o substrato, FAZENDA (2009). A correta seleção dos solventes implica em boas propriedades da tinta líquida e bom desempenho após a aplicação.

O processo de fabricação de tintas descrito por FAZENDA (2009) é realizado com o intuito de dispersar e umectar os pigmentos, separando as partículas primárias de seus aglomerados para que a estabilização do veículo ocorra. O processo é dividido em sete etapas como demonstrado na Figura 1. A primeira etapa é a pesagem dos componentes de acordo com a formulação e quantidade de tinta a ser produzida, a segunda é a pré-mistura, que proporciona a dispersão dos pigmentos e faz com que haja a incorporação dos componentes. Esta etapa visa a quebra mecânica dos aglomerados e umectação das partículas, o que resulta em mistura homogênea e estável. Em seguida é feita a etapa de dispersão, onde é realizada a moagem do produto pré-disperso em moinhos adequados com meios de moagem como a areia e a zirconita. O processo segue com a etapa de completagem, em que ocorre o ajuste da viscosidade e das propriedades da tinta para que ela possua as características necessárias para um bom manuseio e aplicação. Para isso, pode ser adicionado resina, solvente ou algum outro veículo, dependendo do caso. Por fim, é feita a filtração e depois a tinta pode ficar em um tanque de espera ou ser imediatamente envasada.

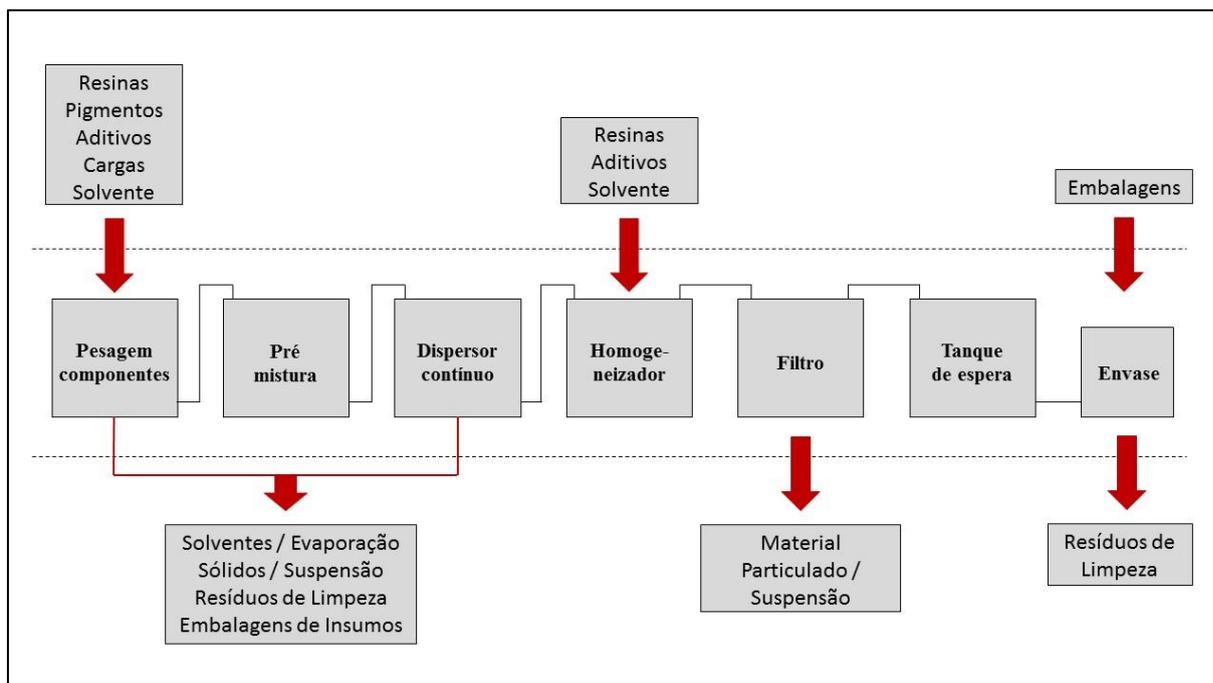


Figura 1. Processo tradicional da fabricação de tintas. Adaptado de FAZENDA (2009).

3.2 TINTAS BASE ÁGUA

3.2.1 Histórico e meio ambiente

O acontecimento mais importante no campo dos revestimentos protetores desde a Segunda Guerra Mundial foi o rápido desenvolvimento das tintas base água ou tintas látex. O desenvolvimento maior ocorreu na linha de tintas decorativas, linhas de manutenção e industrial. De acordo com PILZ (2004), este desenvolvimento foi possível graças à disponibilidade de novos materiais, principalmente as resinas em emulsão

O primeiro látex a ser utilizado foi de estireno butadieno, material que pode ser produzido com diferentes proporções de cada componente na resina, através da polimerização em emulsão. A primeira tinta contendo emulsão de estireno-butadieno foi comercializada em 1948 segundo PILZ (2004).

Nos Estados Unidos, em julho de 1966, foi decretada pela *Los Angeles Air Pollution Control District a Rule 66*, uma regulamentação que controlava a emissão de orgânicos no ar dando mais força à necessidade de criação de revestimentos com menor teor de solvente. Desde então, seguiu-se o contínuo desenvolvimento nessa área, otimizados por novos sistemas de resinas. Segundo FAZENDA (2009), além da diminuição da poluição ambiental, essa

tecnologia proporciona vantagens quanto à redução da periculosidade, inerente aos processos de aplicação.

Na Europa, foram impostas as diretivas ambientais 1999/13/CE e a 2004/42/CE, que impõem a obrigação da redução das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes de acordo com o PARLAMENTO EUROPEU (2004).

No Brasil, mesmo não havendo regulamentações muito rígidas, existe a preocupação de alguns setores da indústria em substituir os revestimentos à base de solvente por sistemas menos poluentes, o que incentiva as grandes indústrias a investir cada vez mais nesse segmento.

3.2.2 Composição, Cura, Aplicações, Vantagens e Desvantagens

Ao contrário das tintas base solvente onde a resina é dissolvida no sistema formando uma solução, as tintas base água são produzidas com resinas sintéticas modificadas com a finalidade de permitir a utilização da água como diluente ao invés de solventes orgânicos conforme descrito por FAZENDA (2009). Essas modificações são iniciadas na síntese dos polímeros e complementadas na fabricação da tinta e em sua forma simples, os componentes básicos são os mesmos das tintas convencionais, conforme ilustrado na Figura 2. Entretanto, um ponto importante à ser mencionado é que estas tintas normalmente contém de 2 à 5% de compostos orgânicos voláteis, que são utilizados como coalescentes e auxiliam na formação do filme bem como na sua aparência. Além do mais, na maioria das situações, os termos látex e emulsão são usados indistintamente na literatura para descrever o fluido de aspecto leitoso utilizado como ligante de tintas aquosas.

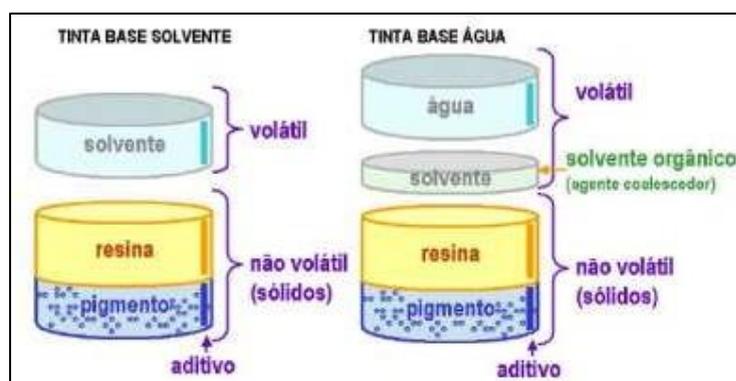


Figura 2. Composição básica das tintas base solvente e base água.
Adaptado de IKEMATSU (2007).

Num modo geral, as tintas a base de água apresentam algumas vantagens quando comparadas às tintas base solvente: a redução de poluentes, baixo odor, menor toxicidade, menor inflamabilidade e com facilidade de adaptação às linhas de pintura. Entretanto, ainda segundo FAZENDA (2009), elas também apresentam algumas limitações em relação às tintas base solvente como: restrições de matérias primas, menor variedade de resinas disponíveis e secagem lenta ao ar.

As aplicações das tintas base água são diversas, entre elas, é possível citar as linhas de decoração de uso interior e exterior, seladores, *primers*, acabamentos para madeira, tintas para metal, tintas antichama, gesso, entre outros.

Embora, a composição básica das tintas base água seja similar ao das tintas base solvente, os mecanismos de formação de filme são significativamente diferentes. Os estágios teóricos descritos pelos autores SWARTZ; CLARE (2012) são acordados da secagem para filmes fundidos a partir de polímeros à base de solvente (a) e emulsões de polímeros à base de água (b), os quais podem ser observados na Figura 3.

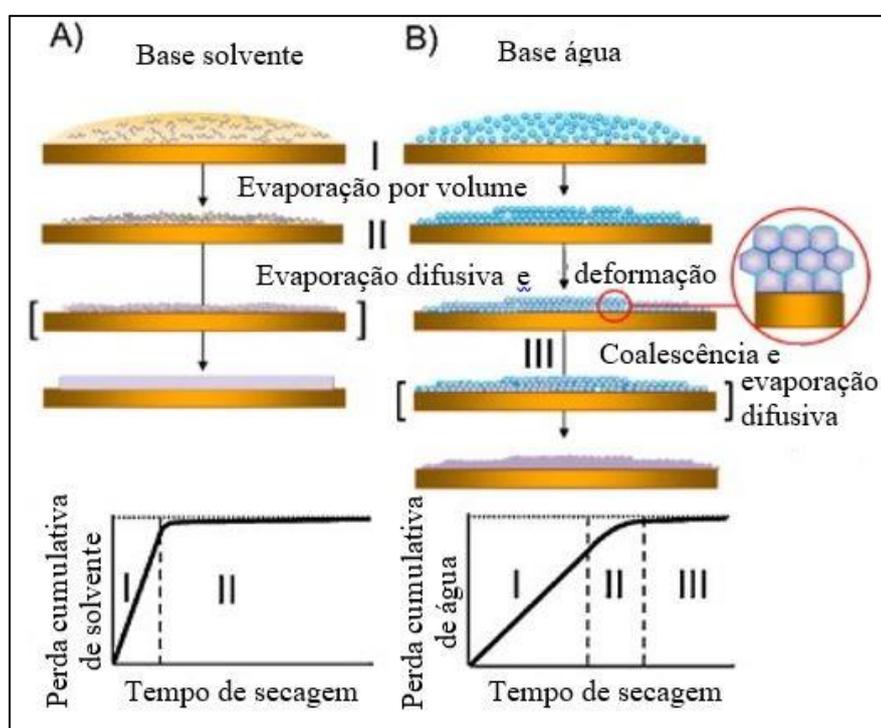


Figura 3. Tempo de secagem dos sistemas de revestimento (a) à base de solvente (polímero dissolvido em solvente) e (b) à base de água (partículas de látex dispersas na água). Adaptado de SWARTZ; CLARE (2012).

Segundo os autores, os revestimentos à base de solvente passam por dois estágios durante a secagem: evaporação por volume (I) e evaporação difusiva (II). Imediatamente após a

aplicação, as longas cadeias poliméricas começam a se enredar em uma rede estreita, produzindo um filme sólido à medida que o solvente evapora. Esse processo resulta em uma curva de secagem com uma inclinação acentuada e, portanto, a rápida perda de aproximadamente 90% do solvente em massa. O solvente restante é perdido por um longo período de tempo, com a evaporação diminuída no estágio II pela rede mais estreita de polímeros formada durante o estágio I.

Já os filmes a base de água geralmente têm três estágios antes da formação do filme, os quais são descritos pelos autores STEWARD; HEARN; WILKINSON (2000). Durante o primeiro estágio, o látex retém um volume mínimo de água mais aditivos de 36%. Durante o segundo e o terceiro estágio, a água e os aditivos que ocupam o espaço livre entre as esferas da emulsão são forçados a sair pela pressão capilar, auxiliada por agentes coalescentes que ajudam a plastificar temporariamente a resina, permitindo que ela se deforme para que os aditivos e a água residual possam evaporar e complete a formação de um filme de polímero contínuo e bem compactado. Os agentes coalescentes normalmente usados em emulsões poliméricas à base de água têm baixas pressões de vapor (por exemplo, 2-butoxietanol, pressão de vapor de 79,9 Pa a 20 °C) em comparação com solventes orgânicos usados em revestimentos à base de solvente (por exemplo, tolueno, pressão de vapor = 2,93 kPa a 20 °C), o que significa que eles difundem mais lentamente através do filme de polímero e são retidos dentro do filme por períodos mais longos. O passo mais lento na formação de filme de látex a base de água é o terceiro estágio do processo de secagem. Os autores SWARTZ; CLARE (2012) [25], acreditam que as diferenças na formação de filme entre filmes de polímero à base de solvente e água, por exemplo, tempos de secagem mais lentos são críticos para entender as diferenças de desempenho na tecnologia atual de revestimentos.

Conforme FAZENDA (2009) o processo de secagem das tintas base água pode ser classificado em dois grupos:

- **Secagem ao ar ou acelerada em estufa a baixa temperatura:** método utilizado para tintas aquosas de resinas alquídicas, epóxi (com sistema bicomponente) e acrílicas estirenadas. A aceleração em estufa se dá em 10 minutos à 80 °C.
- **Secagem em estufa:** neste caso o tempo de exposição e temperatura da estufa são de 20 minutos à 140 °C para as resinas alquídicas/melamina e acrílicas/melamina. Já para as resinas poliéster/melamina e maléico/fenólico a exposição é de 20 minutos à 180 °C.

3.3 RESINA EPÓXI

As resinas epóxi são consideradas uma das classes mais importantes de polímeros termofixos e esta é caracterizada pela presença do grupo glicídila em sua molécula (Figura 4), além outros grupos funcionais.

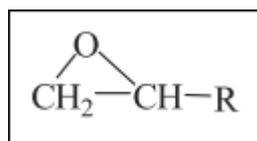


Figura 4. Grupo glicídila, característico da resina epóxi.
Adaptado de JIN; LI; PARK (2015).

Os pesquisadores JIN; LI; PARK (2015) afirmam que atualmente devido as excelentes propriedades mecânicas, resistência química, resistência ao calor e alta aderência a muitos substratos, as resinas epóxi são intensamente usadas em uma ampla gama de áreas da engenharia de materiais, inclusive em revestimentos de alto desempenho.

Industrialmente, o método mais comum de fabricação da resina epóxi é através através da reação da epícloridrina, agente universal portador do grupo glicídila, com espécies químicas que contém hidrogênios ativos, sendo que o Bisfenol A é o agente mais comum.

A reação entre estes dois agentes na presença de hidróxido de sódio tem como resultado a formação da resina epóxi diglicídil éter Bisfenol A (DGEBA). Na Figura 5 é apresentada a síntese da resina epóxi.

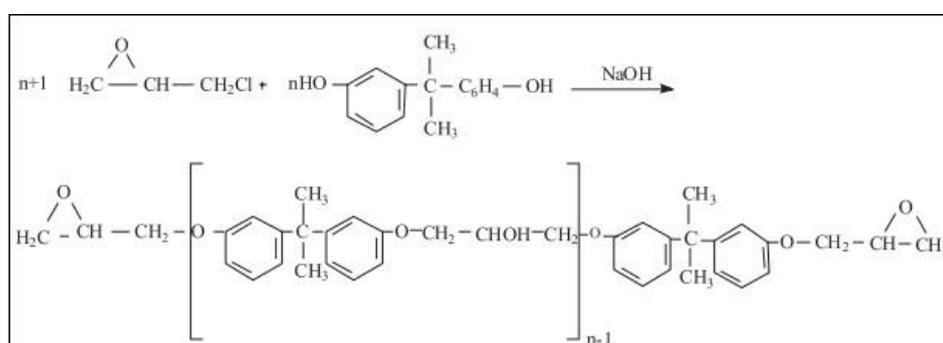


Figura 5. Síntese da resina epóxi. Adaptado de CALIXTO; CERVINI; CAVALHEIRO (2008).

Entretanto, para as aplicações que exigem uma elevada resistência química, térmica e a solventes, a substituição do Bisfenol A pelo Bisfenol F origina as resinas epóxi Novolac, onde

a quantidade de ligações cruzadas é muito maior em reação à epóxi DGEBA. Na Figura 6, são apresentadas as estruturas das resinas epóxi DGEBA e a Novolaca. Além disso, existem outros tipos de resinas epóxi: bromadas, flexíveis, tetrafuncionais, fluoradas e fosforadas, JIN; LI; PARK (2015).

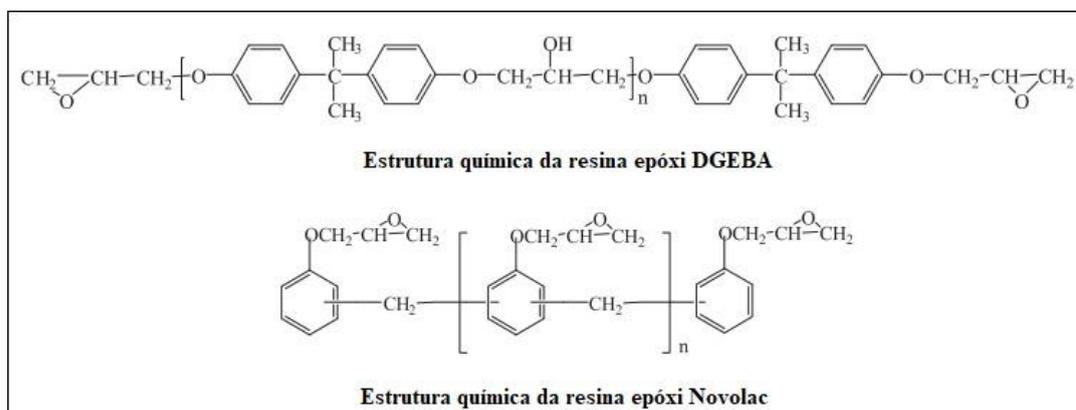


Figura 6. Estrutura químicas das resinas epóxi DGEBA e Novolac.
Adaptado de JIN; LI; PARK (2015).

As propriedades finais do filme dependem da combinação específica do tipo de resina epóxi e do agente de cura utilizados. Segundo FAZENDA (2009), os agentes de cura utilizados para a cura da resina epóxi devem conter em suas estruturas os grupos amins (primárias, secundárias e terciárias), amidas, anidridos de ácidos e álcoois. Além disso, existem sistemas monocomponentes, onde a formação da película é dada pela evaporação do solvente. Na Figura 7 é esquematizada a reação de cura de uma resina epóxi a partir de uma amina primária.

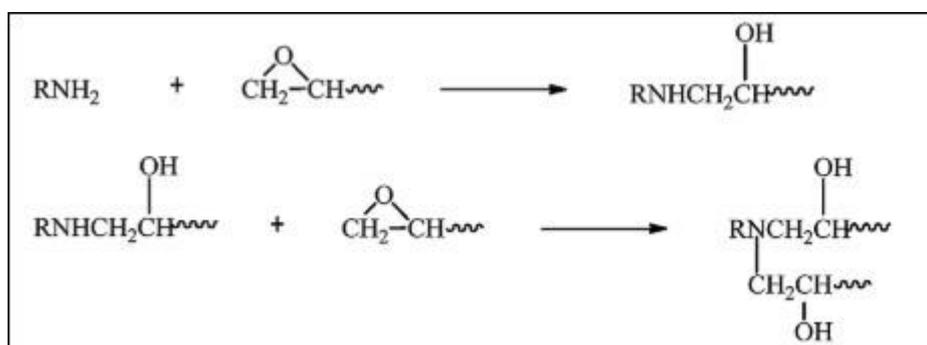


Figura 7. Esquema da reação de cura da resina epóxi por uma amina primária.
Adaptado de JIN; LI; PARK (2015).

A Figura 7, apresenta as reações das amins primárias com o grupo glicidila através de adição nucleofílica, formando uma amina secundária que, por sua vez, irá reagir com um novo

grupo glicídila, gerando uma amina terciária.

Conforme FAZENDA (2009), as resinas epóxi podem ser modificadas quimicamente resultando em veículos adequados para sistemas aquosos. Essa transformação química se dá pelo aumento do número de hidroxilas por macromolécula da resina epóxi com utilização do ácido dimetilol-propiónico (DMPA) que reage com os grupos glicídila formando um polímero altamente hidroxilado e solúvel em água, a Figura 8 representa esta transformação.

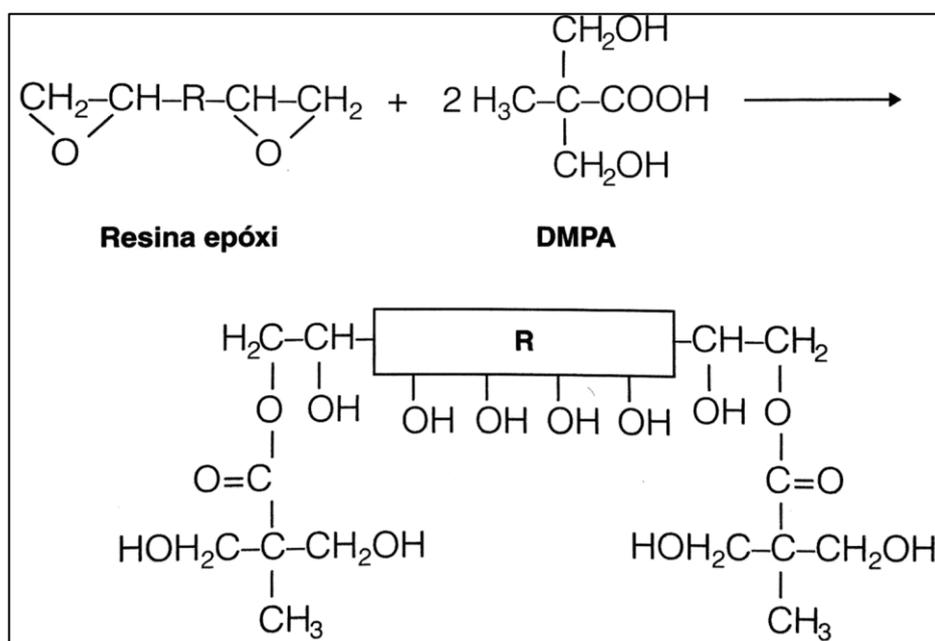


Figura 8. Reação de aumento do número de hidroxilas por macromolécula da resina epóxi. Adaptado de FAZENDA (2009).

A cura da resina epóxi base água é realizada através do mesmo mecanismo descrito anteriormente e pode ser realizada à temperatura ambiente com a utilização de um sistema bicomponente, sendo o componente A uma dispersão aquosa de uma resina epóxi e o componente B também uma dispersão aquosa do agente de cura de aduto amínico ou de uma poliamida. Essas dispersões podem ser facilmente obtidas com o uso de dispersantes apropriados e geralmente incluem na sua composição pequenas quantidades de solventes oxigenados.

3.4 RESINA ACRÍLICA

As resinas acrílicas são obtidas da reação entre a polimerização de monômeros acrílicos como acrilato de butila e o metacrilato de metila. Podem ser utilizados em solventes orgânicos ou água. A Figura 9, apresenta a estrutura dos acrilatos e metacrilatos.

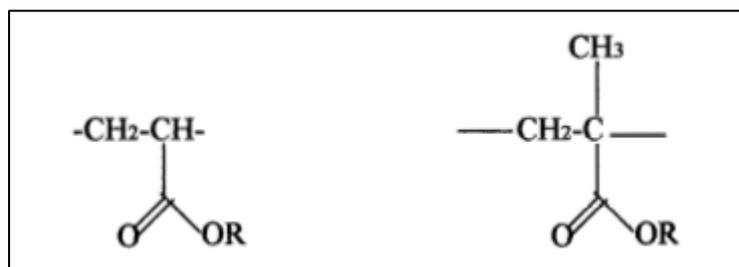


Figura 9. Estrutura dos acrilatos e de metacrilatos, respectivamente.
Adaptado de PILZ (2004).

Neste grupo de resina há dois tipos de copolímeros diferentes utilizadas nas tintas base água: emulsões acrílicas puras e emulsões acrílicas estirenadas. As acrílicas puras são emulsões de polímeros cujos monômeros são ésteres de ácido acrílico e metacrílico. Já os copolímeros acrílicos estirenados são formados por ésteres do ácido acrílico e estireno.

As acrílicas puras são conhecidas por apresentar boa resistência química, fotoquímica e ao intemperismo, são utilizadas por diferentes segmentos de mercado principalmente na pintura automobilística. Entretanto, o alto preço das emulsões acrílicas puras não compensava as suas vantagens técnicas e assim acabou sendo necessário o desenvolvimento de uma emulsão, cujo o filme, apresentasse baixa absorção de água com elevada resistência alcalina, a um custo mais competitivo.

Essa necessidade conduziu a um novo tipo de emulsão, baseado principalmente no acrilato de butila e no estireno, conforme a Figura 10. O estireno é um monômero muito reativo e consideravelmente mais barato do que os monômeros acrílicos, além de possuir propriedades que contribuem à resistência à água, hidrólise, *salt spray* e ao manchamento. Além disso, de acordo com WALKER (2001), este copolímero possui uma elevada dureza, a qual se deve ao impedimento estérico proporcionado pelos grupos aromáticos na cadeia, diminuindo a mobilidade dos segmentos.

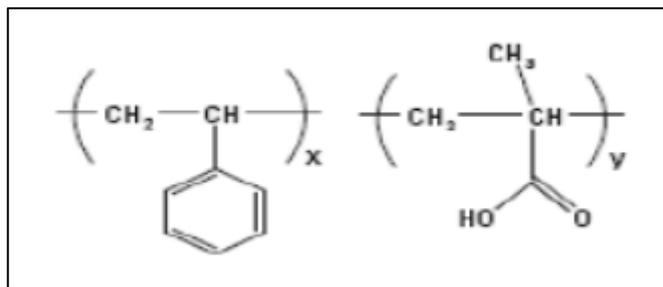


Figura 10. Unidades de repetição do copolímero acrílico estirenado.
Adaptado de CAPILLER; CHOI (2012).

Emulsões acrílicas-estirenadas constituem uma classe muito importante de veículos para tintas, além de permitir o uso da água em substituição dos solventes orgânicos, gerando vantagens competitivas no âmbito econômico, ambiental e de segurança ocupacional. De acordo com FAZENDA (2009), as lacas acrílicas estirenadas formam filme através da evaporação do solvente, o que significa que não existe mudança de natureza química durante a secagem, facilitando o seu uso.

3.5 RESINA ALQUÍDICA

As resinas alquídicas são polímeros obtidos pela reação de condensação entre polióis, alcoóis polihídricos, poliácidos, ácidos polibásicos, na presença de um óleo ou ácido graxo, demonstrada pela Figura 11. Também são classificadas como poliésteres modificados com óleo ou ácido graxo, e elas surgiram da necessidade de melhorar as propriedades físico químicas dos óleos utilizados em tintas. Os óleos apresentam o inconveniente de terem secagem muito lenta, baixa resistência ao interperismo e amarelecimento. Com o advento das resinas alquídicas, muitas destas propriedades foram melhoradas em virtude da ampla possibilidade de combinação de matérias primas, FAZENDA (2009).

O tipo e a quantidade de óleo ou ácidos graxos utilizados na preparação das resinas alquídicas determinam a aplicação destes polímeros nos diferentes acabamentos. De acordo com o teor de óleo utilizado na modificação do poliéster, denominado de comprimento em óleo, obtêm-se resinas alquídicas classificadas como curtas, médias ou longas. O autor HARE (1994), classifica as resinas alquídicas curtas em óleo (30-45% óleo ou ácidos graxos) as quais são utilizadas na preparação de esmaltes de cura em estufa com resinas amínicas ou esmaltes de secagem rápida ao ar, por exemplo. Já as resinas alquídicas longas em óleo (55-85% óleo ou ácidos graxos), encontram ampla aplicação nos esmaltes sintéticos arquitetônicos de secagem

oxidativa.

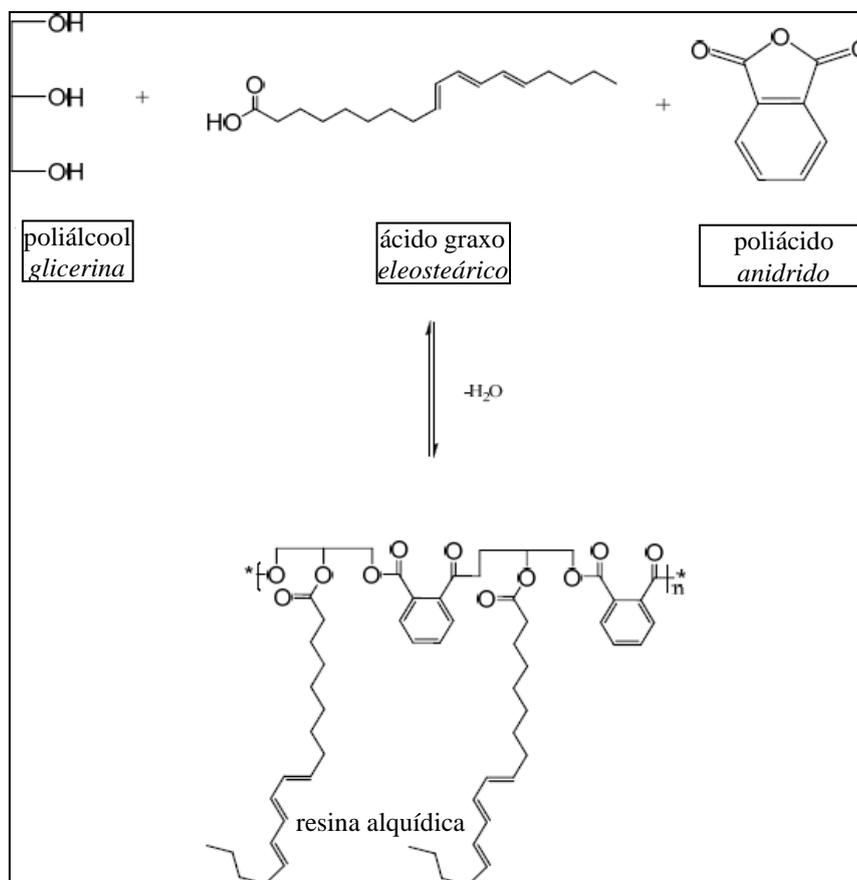


Figura 11. Reação de produção de resina alquídica via esterificação a partir de monoglicérides. Adaptado de HARTMANN (2011).

HARTMANN (2011) afirma que uma característica muito importante deste tipo de resina é a versatilidade, pois podem ser desenvolvidas para atender uma ampla gama de propriedades e aplicações, desde acabamentos duros, de alto brilho, rápida secagem e excelente retenção de cor (alquídicas curtas) a acabamentos macios, mais flexíveis, com secagem lenta e brilho um pouco menor (alquídicas longas). Estas propriedades dependem dos intermediários utilizados na preparação das resinas e, principalmente, da proporção das matérias-primas.

3.6 TINTAS INTUMESCENTES

O termo “Intumescer” foi utilizado durante o período Isabelino pelo dramaturgo John Webster (1580-1624) com os significados de: “crescer e aumentar de volume contra o calor” ou “mostrar um efeito de expansão por borbulhamento”. Estas definições descrevem o

comportamento dos materiais intumescentes, que, quando sujeitos a um aquecimento acima de uma temperatura crítica, começam a inchar e acabam por expandir significativamente, BOURBIGOT *et al.* (2004).

Sendo assim, as tintas intumescentes são largamente utilizadas em estruturas metálicas de sustentação de edifícios para proteção passiva contra o fogo, mas também podem ser utilizadas sobre diversos materiais, como madeira, vidro e polímeros. Estas tintas são compostas por três materiais reativos entre si: uma fonte de ácido, uma fonte de carbono e um agente expensor. Estes agentes reagem quimicamente com o aumento de temperatura decorrente de um incêndio, originando uma expansão em volume, tipicamente de 40 a 50 vezes, formando uma camada carbonosa de baixa condutividade térmica. A Figura 12 ilustra este fenômeno, ALONGI; HAN; BOURBIGOT (2014) afirmam que a camada carbonosa possui uma função protetora, que atua de forma a aumentar a barreira de difusão ao oxigênio e a barreira térmica entre o fogo e o substrato. Deste modo, é retardado o aumento da temperatura da superfície do material, o que evita o colapso mecânico das estruturas metálicas e permite o aumento do tempo para evacuação e intervenção de equipes de socorro.



Figura 12. Formação da camada carbonosa em uma tinta intumescente durante o contato direto com uma chama. Adaptado de <http://www.pinturaintumescente.com.br/>.

3.6.1 Tintas intumescentes base água

As tintas líquidas podem genericamente ser classificadas em: base aquosa ou base solvente. Note-se que quimicamente a água é um composto inorgânico, dessa forma nas tintas base água ela é chamada de diluente, ao contrário dos normalmente designados “solventes”, que são compostos orgânicos utilizados nas tintas base solvente. As propriedades dos produtos variam muito conforme a sua base, assim como a sua aplicação. As tintas de base aquosa têm como principais características não serem combustíveis nem tóxicas, no entanto requerem tempos de secagem tipicamente mais longos. As tintas de base solvente são combustíveis e muitas vezes prejudiciais. O autor PIMENTA (2013), apresenta em seus estudos que os solventes utilizados (hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, éteres,

ésteres, cetonas) possibilitam a formulação de produtos com um maior número de aplicações.

De acordo com a pesquisa realizada da participação de mercado dos revestimentos intumescentes nos Estados Unidos pela *Grand View Research*, espera-se que a tecnologia base água seja o segmento que mais cresça entre 2019 e 2025, conforme ilustrado na Figura 13. Regulamentos rigorosos sobre o uso de proteção contra incêndio em edifícios e diretivas europeias, proíbem o uso de tintas com compostos orgânicos voláteis, para aplicações internas devido a maior toxicidade e impacto ambiental, dessa forma, espera-se um aumento da demanda por produtos à base de água.

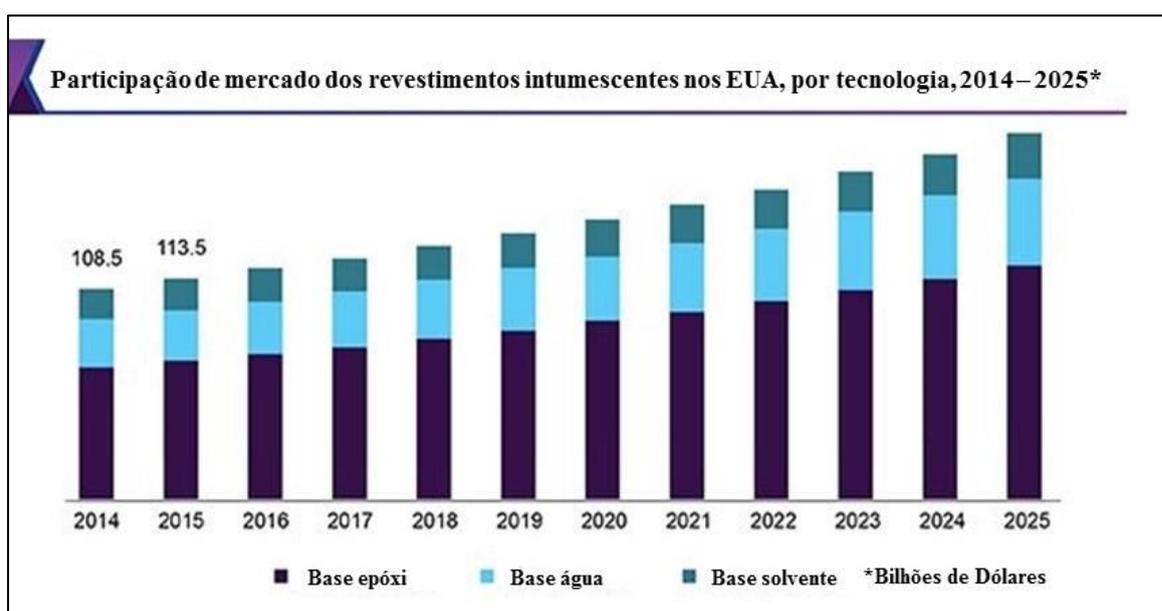


Figura 13. Projeção da participação de mercado por tecnologia dos revestimentos intumescentes nos EUA em bilhões de dólares (2014-2025). Adaptado de GRAND VIEW RESEARCH.

O tamanho global do mercado de revestimentos intumescentes foi avaliado em U\$ 927,6 milhões em 2018 e prevê-se um progresso de 5,1% de 2019 a 2025. A rápida expansão do setor de construção e o desenvolvimento de infraestrutura em larga escala nas economias em desenvolvimento, como Índia e Indonésia, também deverão ter um impacto positivo na demanda por estes produtos.

Visto assim, é muito importante que a pesquisa e desenvolvimento de tintas intumescentes à base de água seja realizada, uma vez que, que estas devem apresentar um comportamento equivalente ou até superior do que o produto base solvente – melhores características de resistência térmica e mecânica da camada intumescente. Entretanto, há um desafio maior no desenvolvimento do sistema base água, como a quebra da emulsão, o que

dificulta a escolha dos componentes compatíveis para uma formulação intumescente de sucesso, bem como, à restrição de opções dos componentes, uma vez que estes não devem ser solúveis em água.

3.6.2 Componentes do sistema intumescente

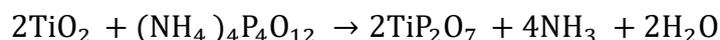
Os revestimentos intumescentes possuem três componentes principais na sua formulação segundo ALONGI; HAN; BOURBIGOT (2014) e NOVOZHILOV *et al.* (2011): uma fonte ácida (um ácido inorgânico, um sal, ou um composto capaz de liberar espécies ácidas quando submetidos ao calor), uma fonte de carbono (que favoreça a formação da camada carbonosa protetora) e um agente de expansão (que ao ser degradado leva à formação de gases que ocasionam a expansão da camada carbonosa). Os autores ULLAH; AHMAD; YUSOFF (2013) afirmam que a eficiência de um sistema intumescente está diretamente relacionada com os componentes selecionados e com a combinação entre eles. Na Tabela 1 são apresentados alguns dos componentes utilizados para a formulação de tintas intumescentes.

Tabela 1. Alguns dos componentes utilizados em tintas intumescentes.
Adaptado de PURI; KHANNA (2017).

Fonte ácida	Fonte de carbono	Agente de expansão
Ácido bórico	Dextrina	Uréia
Ácido fosfórico	Pentaeritritol	Resinas uréia-formaldeído
Sais de amônio	Dipentaeritritol	Melamina
Fosfatos, polifosfatos	Sorbitol	Dicianoguanidina
Polifosfato de amônio	Resina fenol-formaldeído	
Polifosfato de melamina		

Além dos componentes principais, outros compostos podem ser adicionados para aumentar a eficiência das tintas intumescentes, alguns estudos apontaram que o uso de pigmentos inorgânicos também auxilia na proteção antichama. Em estudos anteriores realizados por LI *et al.* (2015) e WANG *et al.* (2007) juntamente com seus colaboradores, foi evidenciado que a presença de dióxido de titânio (TiO₂) pode auxiliar significativamente na resistência ao fogo pois há formação de compostos termicamente estáveis a partir de reações deste com outros componentes do sistema intumescente a altas temperaturas, por exemplo o polifosfato de amônio, gerando pirofosfato de titânio (Equação 1). Os autores também verificaram que este material cerâmico, que se forma a elevadas temperaturas, auxilia a formação de uma camada carbonosa com estrutura celular homogênea e com propriedades termofísicas adequadas, além

disso mantém a estrutura da espuma após a decomposição do resíduo carbonizado, contribuindo para o isolamento térmico do substrato numa fase avançada de degradação da intumescência.



Equação 1. Reação de formação de pirofosfato de titânio através da desidratação do polifosfato de amônio. Adaptado de WANG *et al.* (2007).

Além dos elementos citados na Tabela 1, há outras opções de componentes para a formação do sistema intumescente que serão descritas mais adiante neste trabalho.

3.6.3 Fonte ácida

O polifosfato de amônio (APP), Figura 14, é a fonte ácida/agente desidratante mais utilizada nas formulações de revestimentos intumescentes. Segundo CAO *et al.* (2011), o APP é descrito como um retardante de chama polimérico não halogenado, com alto teor de fósforo (até 30%) e que tem uma boa estabilidade térmica (acima de 200 °C). Decompõe-se para formar ácido polifosfórico e amônia que funcionam como fonte ácida e agente de expansão, respectivamente. Pode ser utilizado sozinho ou misturado com outros retardantes de chama para melhorar a eficácia. A principal desvantagem do APP é que este se degrada na presença de água, bem como a sua incompatibilidade com algumas resinas, como já foi descrito por MARIAPPAN (2016) que utilizou o APP em trabalhos anteriores. O autor também verificou que tratamentos de superfície ou microencapsulação do APP com melamina foram desenvolvidos com sucesso para tratar essa limitação.

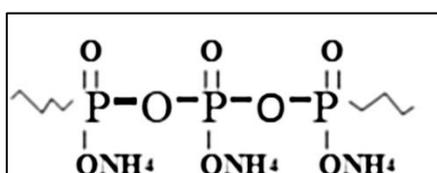


Figura 14. Estrutura molecular do APP. Adaptado de KHALILI *et al.* (2017).

Um estudo realizado por ULLAH *et al.* (2017) sobre o APP afirma que as propriedades deste dependem do número de unidades de monômero (n) e do grau de ramificação. O APP com cadeias mais curtas (n<100) tem mais sensibilidade à água e menor estabilidade térmica

do que com cadeias mais longas ($n > 1000$). Ainda segundo o autor existem duas classes principais de APP: fase cristalina I (APP I) e fase cristalina II (APP II). O APP I tem unidades de fosfato geralmente abaixo de 100, possui cadeia linear com uma menor temperatura de decomposição (aproximadamente $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), além de ser mais solúvel em água. Já o APP II possui unidades de fosfato maiores que 1000, tem menor solubilidade em água e apresenta uma ramificação, estrutura e peso molecular muito maior que o APP I. A estabilidade térmica do APP II também é mais alta com temperatura de decomposição de aproximadamente $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, por isso este é o mais usado nos revestimentos intumescentes.

Outros sais também se encontram em uso nas formulações de tintas intumescentes, por exemplo, o polifosfato de melamina (MPP), que possui menor solubilidade em água e pode ser utilizado em conjunto com o APP. Conforme WANG; YANG (2011) o MPP é formado através da reação de melamina (MEL) e ácido polifosfórico (PPA), como pode ser observado na Figura 15 e possui um potencial poder antichama em razão de conter dois dos três componentes básicos (fonte ácida e fonte de expansão). Entretanto, para conseguir uma proteção efetiva contra o fogo é preciso adicionar uma fonte de carbono, como o dipentaeritritol (DPER), especialmente em revestimentos a base de água.

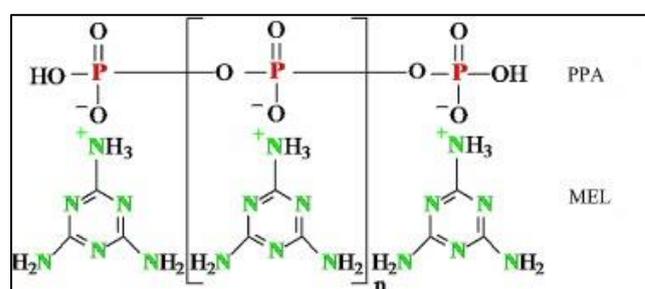


Figura 15. Estrutura molecular do MPP. Adaptado de WANG; YANG (2011).

Ainda segundo WANG; YANG (2011), o MPP possui temperatura de decomposição mais elevada (aproximadamente $330\text{ }^{\circ}\text{C}$) e apresenta resíduos mais altos em comparação com o APP, pois ele forma um resíduo infusível de oxinitreto de fósforo e gases não inflamáveis, contribuindo para uma camada carbonosa com boa estabilidade térmica.

3.6.4 Fonte de carbono

A fonte de carbono é um material que contém carbono (doador/agente de carbonização) com um grande número de sítios esterificáveis como fósforo, geralmente grupos hidroxila, e este deve se decompor em uma temperatura superior a da fonte ácida para a ocorrência de uma intumescência efetiva. O éster, formado após a reação com o ácido, decompõe-se para produzir um grande volume de carbono, além de água, dióxido de carbono e outros gases. A eficácia de uma fonte potencial de carbono depende no seu conteúdo de carbono e no número de sítios hidroxila reativos. MARIAPPAN (2016) comenta em seus estudos que a quantidade de carbono influencia na quantidade de resíduo carbonoso enquanto o teor de hidroxila determina sua taxa de desidratação e, portanto, a taxa de formação de espuma. Materiais adequados são álcoois polifuncionais (pentaeritritol, resorcinol e sorbitol) e carboidratos/açúcares (glicose, maltose), proteínas/amidos (arabinose, caseína), como visto na Tabela 1.

Entre os materiais mais utilizados estão pentaeritritol (PER) e amidos. O PER fornece o melhor compromisso entre o teor de carbono e hidroxila. Uma desvantagem deste componente é a sua baixa retenção de propriedades retardantes de fogo após lavagem com água e sabão ou se exposto a condições de alta umidade, isto acontece pois ele possui uma certa solubilidade em água, uma opção para resolver este problema é o uso do DPER, o qual possui uma solubilidade menor, MARIAPPAN (2016). As estruturas moleculares do PER e DPER são apresentadas na Figura 16.

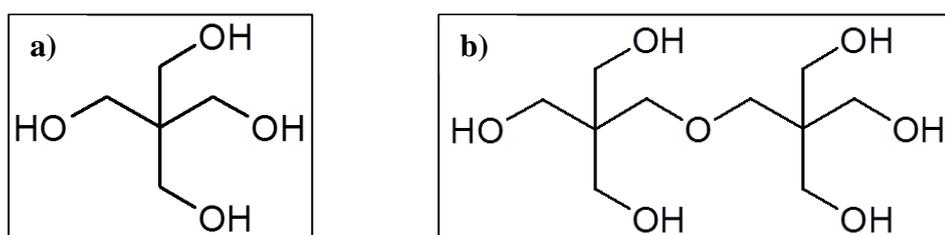


Figura 16. Estrutura molecular (a) pentaeritritol (PER) e (b) dipentaeritritol (DPER). Adaptado de KOEICHEM.

O crescimento da preocupação ambiental com componentes petroquímicos e o aumento constante do preço de combustíveis fósseis despertaram um interesse no uso de materiais com base em alternativas biodegradáveis originárias de fontes renováveis. Tanto o PER e DPER são polióis obtidos de petroquímicos, desta maneira tornou-se necessário o desenvolvimento uma nova fonte de carbono biodegradável e renovável a partir de recursos naturais para substituir PER/DPER, afirma ZHANG *et al.* (2012)-a.

A lignina é um dos recursos naturais mais abundantes, pois está presente nas paredes celulares das plantas e perde apenas para a celulose em termos de abundância na natureza vegetal. Ao mesmo tempo, uma proporção enorme de lignina industrial é gerada como uma espécie de subproduto da fabricação de papel. A lignina é uma macromolécula amorfa composta por unidades de repetição de fenilpropano e possui grupos hidroxila alifáticos e aromáticos, além de grupos ácido carboxílico. Sua estrutura é apresentada na Figura 17. De acordo com RÉTI *et al.* (2008) os grupos funcionais presentes fazem da lignina um bom candidato como fonte de carbono em tintas intumescentes. Também vale destacar que raramente é relatado o uso da lignina em revestimentos intumescentes, especialmente em base água. Foi verificado por MNGOMEZULU *et al.* (2014) e FERRY *et al.* (2015) que a temperatura de decomposição da lignina varia na faixa de 160-400 °C, gerando um rendimento carbonoso elevado após a sua decomposição (cerca de 40% a 900 °C) e este composto fornece boa resistência à oxidação, devido à sua estrutura aromática.

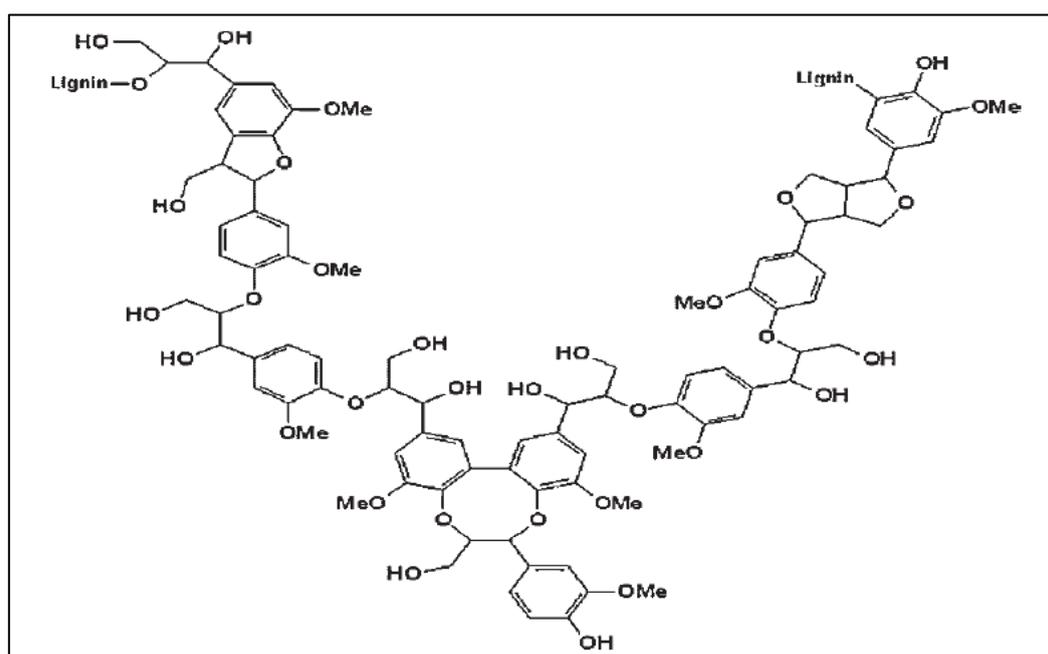


Figura 17. Estrutura química proposta da lignina. Adaptado de RÉTI *et al.* (2008).

3.6.5 Agente de expansão

O agente de expansão é um o composto orgânico que se decompõe para formar um grande volume de gases (amônia, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, vapor de água, cloreto de hidrogênio, entre outros), conseqüentemente esta decomposição resulta em uma massa isolante rica em carbono, borbulhante e espumosa. A temperatura de decomposição do produto de

expansão deve corresponder à temperatura da desidratação/formação do resíduo carbonoso. Para muitas formulações, dois agentes de expansão com diferentes temperaturas de decomposição são utilizados para prolongar a duração da liberação de gases e assim obter maiores alturas de espuma. O agente de expansão de baixa temperatura de decomposição é geralmente uma amida ou amina, por exemplo, dicianodiamida, uréia, glicina, melamina (MEL) ou guanidina, enquanto que para uso em temperatura mais alta o agente é normalmente a parafina clorada, afirma MARIAPPAN (2016).

Importante ressaltar, que além de se decompor em temperaturas adequadas, os agentes de expansão devem liberar grandes quantidades de materiais gasosos não inflamáveis. A MEL, representada pela Figura 18, é fonte mais comum de gases não inflamáveis, em sua decomposição ela gera uma camada carbonosa espessa e isolante. A parafina clorada contendo 70% de cloro é um agente de expansão que, em decomposição, forma um sólida massa carbonosa a qual estabiliza a espuma intumescente resultante. Embora a parafina clorada seja um bom agente de expansão, ela libera gases halogenados (cloridratos) os quais causam grande impacto ambiental e danos à saúde humana. Em muitos países, os retardantes de chama a base de compostos halogenados foram proibidos por determinações governamentais como afirma MNGOMEZULU *et al.* (2014).

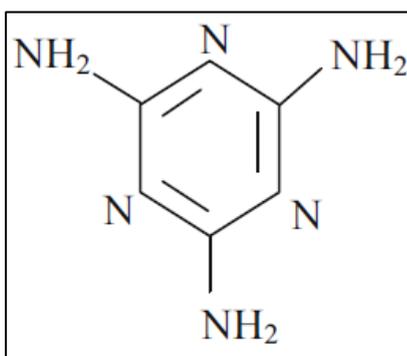


Figura 18. Estrutura química da melamina. Adaptado de PURI; KHANNA (2017).

Sendo assim, pesquisas por novas fontes de agente de expansão foram realizadas, surgindo como opção o grafite expansível (GE). Conforme os autores WANG; HAN; KE (2007), o GE é um composto derivado do grafite e sua estrutura, Figura 19, consiste em camadas de estruturas hexagonais de carbono dentro das quais um composto químico como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) pode ser intercalado.

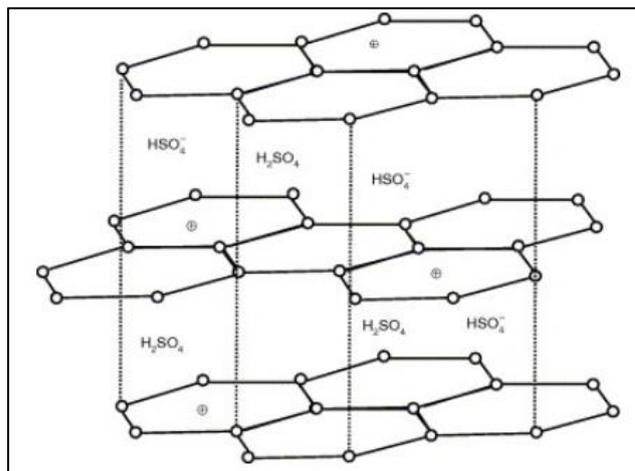


Figura 19. Estrutura do grafite expansível. Adaptado de WANG; HAN; KE (2007).

Quando exposto a uma fonte de calor, o grafite expansível sofre oxidação pelo composto de intercalação (H_2SO_4) e se decompõem em produtos gasosos como dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Os autores ALONGI; HAN; BOURBIGOT (2014) e KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI (2012) descrevem o comportamento destes gases, os quais, exercem pressão entre as lamelas que se distanciam, levando à expansão irreversível do grafite expansível. A força de expansão é muito mais forte que a força de ligação entre as camadas de grafite, de modo que os planos basais de grafite podem ser afastados. Segundo WANG; HAN; KE (2007), o grafite expansível tratado com ácido sulfúrico começa a se expandir a 220 °C.

A maioria dos revestimentos com aditivos retardantes de chama é sensível à água e, portanto, em caso de imersão, as mudanças de composição resultam na redução do desempenho ao fogo dos revestimentos. A estrutura única dos flocos de grafite com paralelismo específico atua como um obstáculo à permeação da água e íons através do revestimento e, portanto o GE é uma excelente opção para uso em tintas base água em concordância com PURI; KHANNA (2017). Além do mais, nos estudos de ULLAH; AHMAD (2014), foi verificado que apesar de normalmente ser utilizado como agente de expansão, a aplicação do grafite expansível como fonte de carbono também foi evidenciada, indicando que o GE possui bifuncionalidade.

A expansão do grafite pode ser muito superior a 100x do tamanho da espessura inicial do revestimento aplicado. Os autores KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI (2012) e BERALDO (2019) explicam que a eficiência do GE é dada pelo surgimento de estruturas vermiculares chamadas “wormlikes” ou “graphite worms”, oriundas do processo que leva a expansão do composto e que isolam o substrato da fonte geradora de calor. Na Figura 20 são apresentadas estas estruturas do grafite expansível.

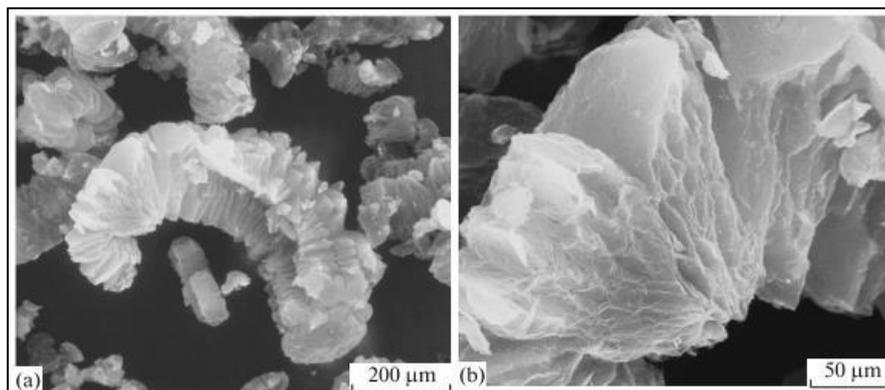


Figura 20. Imagem das *wormlikes* obtida por MEV evidenciando sua estrutura (a) geral e (b) detalhada. Adaptado de BEREZKIN *et al.* (2017).

3.6.6 Processo de intumescência

O processo de intumescência geralmente consiste em cinco etapas: (a) quando a chama entra em contato com a tinta intumescente a fonte ácida se decompõe para formar ácido mineral, (b) o ácido resultante reage com os grupos hidroxilas da fonte de carbono para formar ésteres termicamente instáveis, (c) com o aumento da temperatura o éster se decompõe por desidratação para formar um grande volume de carbono, (d) a resina funde na forma de um líquido altamente viscoso e forma um filme sobre o volume de carbono, e) os agentes de expansão liberam gases inertes, que ficam presos dentro do líquido viscoso, inchando e formando uma camada protetora multicelular isolante. WLADYKA-PRZYBYLAK; KOZLOWSKIE (1999) explicam que esse escudo carbonoso restringe a transferência de calor da fonte para o substrato e evita maior degradação do material subjacente. A Figura 21, ilustra o processo esquemático do fenômeno de intumescência.

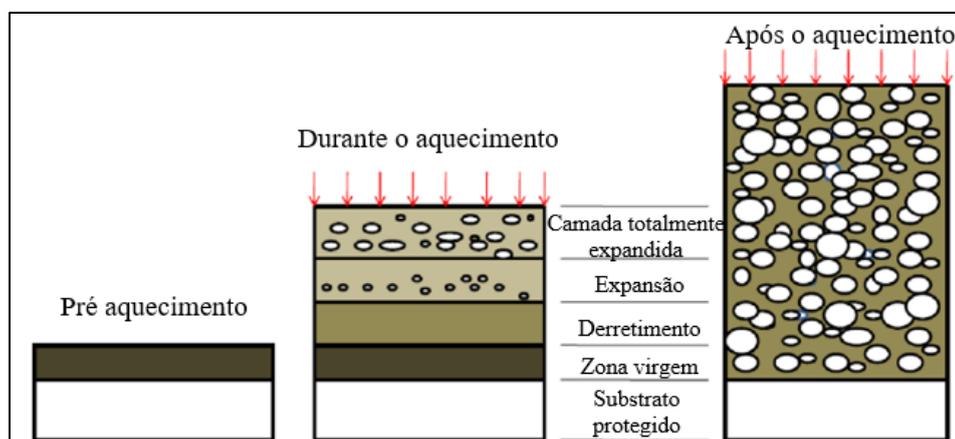


Figura 21. Representação esquemática do processo de intumescência. Adaptado de PURI; KHANNA (2017).

Entretanto, o fenômeno de intumescência é um processo complexo e que depende principalmente de três parâmetros fundamentais (químicos, reológicos e térmicos). Os parâmetros químicos estão relacionados aos componentes da formulação, que através de reações consecutivas levam à expansão da camada. Conforme CAMINO; COSTA; MARTINASSO (1989), esta expansão depende diretamente do raio atômico dos elementos de fósforo, carbono e nitrogênio presentes nos compostos do revestimento e ocorre de forma a alcançar uma espessura muitas vezes maior do que a espessura original da película de tinta. O aumento de volume pode chegar a valores de 50 a 200 vezes se comparado ao volume original segundo WLADYKA-PRZYBYLAK; KOZLOWSKIE (1999).

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

3.7 A AÇÃO DA TEMPERATURA NOS MATERIAIS

3.7.1 Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço

O aço é um material muito utilizado na construção de pontes, edifícios, barcos e carros, e que desempenha um papel importante também em outros campos, como plataformas marítimas e estruturas militares. É um material não combustível que possui uma boa ductilidade mas começa a perder as propriedades estruturais aos 500 °C, segundo PURI; KHANNA (2017). A elevada capacidade de condução de calor do aço pode originar danos por tração, torsão e flexão a elementos próximos, devido à formação de tensões internas. A evolução de temperatura do aço está associada à superfície exposta ao fogo. Desta forma, a condução de calor através do aço é mais lenta à medida que a superfície exposta ao fogo for menor. Um colapso estrutural de um edifício pode ocorrer se os elementos de carga de aço atingirem uma temperatura superior a 550 °C, por isso, é fundamental assegurar a evacuação segura de pessoas, sendo um requisito primordial de regulamentos de construção em muitos países.

As propriedades do aço, as quais são impactadas pelo aumento da temperatura, são de origem: térmica, mecânica e de deformação. As propriedades térmicas determinam o perfil de temperatura nas seções do aço resultantes da exposição ao fogo, as quais causam mudanças de fase no metal, enquanto que as propriedades mecânicas governam a perda de resistência e rigidez em função de temperatura. De acordo com KODUR; DWAIKAT; FIKE (2010), as propriedades de deformação determinam a extensão de deformações do aço em condições de incêndio.

Na Figura 22 é possível observar a influência da temperatura para o aço ASTM A36, porém, este mesmo comportamento é observado para todas as classes de aço estrutural, BERALDO (2019).

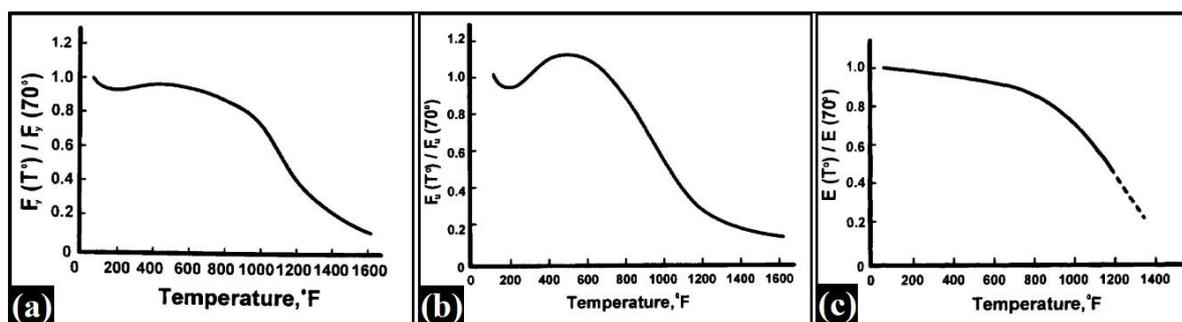


Figura 22. Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço ASTM A36: (a) tensão de escoamento, (b) tensão máxima e (c) módulo de elasticidade. Adaptado de TIDE (1998).

Com base nas curvas a, b e c, apresentadas na Figura 22, é possível verificar que o aço começa a perder suas propriedades mecânicas nas temperaturas entre 800 – 900 °F (450 – 500 °C). Os autores BERALDO (2019) e TIDE (1998) relatam que a partir das temperaturas próximas a 1000 °F (em torno de 540 °C), a perda das propriedades mecânicas é drasticamente afetada e, a partir de 1200 °F (650 °C), o uso do aço na estrutura torna-se inviável. Esta perda de propriedades é consequência da absorção de energia por parte de alguns elementos presentes no aço, que ao absorverem a energia térmica da fonte de calor, se desestabilizam e afetam a estabilidade das ligações químicas presentes na matriz.

Sendo assim, mesmo possuindo um ponto de fusão elevado, próximo a 1500 °C, o aço necessita de proteção quando for utilizado em peças estruturais, dessa forma, é muito importante utilizar materiais de proteção capazes de conferirem a “estabilidade ao fogo” requerida nos regulamentos de segurança contra incêndios. PIMENTA (2013) afirma que o isolamento térmico das estruturas pode obter-se mediante a aplicação de revestimentos de proteção, que atuam através da sua resistência e baixa condutividade térmica, além da capacidade de absorção de calor. Estas propriedades podem ser encontradas nas tintas e argamassas intumescentes.

3.7.2 O ciclo da combustão dos polímeros, gases tóxicos e seus efeitos

Devido à sua estrutura química, composta principalmente de carbono e hidrogênio, os polímeros são altamente combustíveis. A reação de combustão dos polímeros envolve três fatores: um ou mais combustíveis (agentes redutores), um comburente (agente oxidante, normalmente o oxigênio no ar) e uma fonte de calor. Em geral, todo o processo começa com um aumento na temperatura do material polimérico devido a uma fonte de calor, a tal ponto que induz cisões de ligação do polímero. A fração volátil dos fragmentos poliméricos resultantes se difunde no ar e cria uma mistura gasosa que também serve como combustível para a chama. LAOUTID *et al.* (2009) diz que a mistura gasosa inflama quando a temperatura de auto-ignição (definida como a temperatura na qual a energia de ativação da reação de combustão) é atingida liberando calor. Na Figura 23 é apresentado o ciclo de combustão dos polímeros.

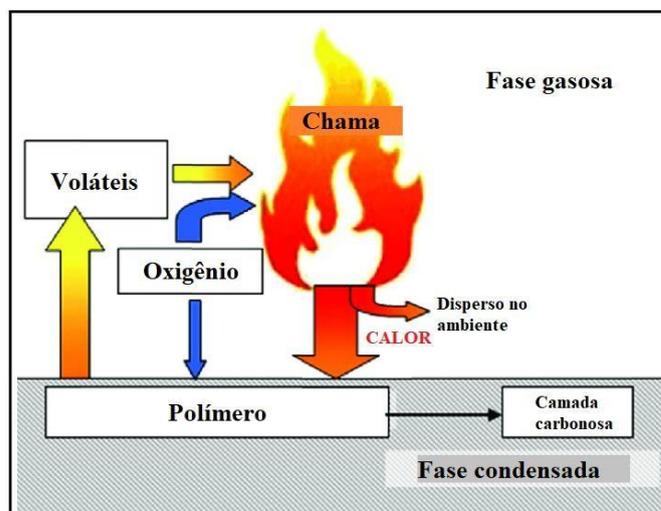


Figura 23. Ciclo de combustão dos polímeros. Adaptado de MALUCELLI *et al.* (2014).

Como alternativa, o combustível também pode inflamar-se a uma temperatura mais baixa (chamada ponto de inflamação) após a reação com uma fonte externa de energia intensa (faísca, chama, etc). A vida útil do ciclo de combustão depende da quantidade de calor liberado durante a combustão do combustível. Ainda de acordo com LAOUTID *et al.* (2009), quando a quantidade de calor liberado atinge um certo nível, novas reações de decomposição são induzidas na fase sólida e, portanto, mais combustíveis são produzidos.

Entretanto, nem toda degradação térmica gera chama. De uma forma geral, os polímeros termoplásticos são propícios à combustão quando presentes em temperaturas elevadas ou sob a incidência de chamas de fontes externas, enquanto polímeros termofixos apenas são degradados. Nestes, NOVOZHILOV *et al.* (2011) comenta que a presença de anéis aromáticos, combinada com a ausência de cadeias carbônicas longas, faz com que a chama não seja propagada, e a sua degradação gere apenas um resíduo negro sólido, sem a liberação de gases.

Num incêndio, um dos pontos mais preocupantes é a produção de fumaça, esta depende de dois processos: pirólise e oxidação. A pirólise é o fenômeno de liberação de elementos do combustível causada exclusivamente pela ação do calor, através do derretimento ou fervura. O autor HENRIQUE (2017) descreve a combustão como um processo em que o oxigênio reage quimicamente com moléculas do combustível quebrando-as em compostos menores que resultam na produção de luz e calor. Em geral, os produtos resultantes da oxidação são monóxido e dióxido de carbono, ácidos cianídrico, clorídrico, fluorídrico, sulfúrico, nítrico e nitroso, afirma PURSER (1992). Ainda de acordo com o mesmo autor, dependendo do nível de inalação desses gases, uma pessoa pode sentir desde irritação e dificuldades de respiração até a perda de consciência, seguida de morte.

A composição química da fumaça é altamente complexa e variável. Chega a ter duas centenas de substâncias e a formação dessas substâncias é influenciada por: composição química do(s) material(ais) em combustão, oxigenação e nível de energia (calor) no processo. Segundo SEITO *et al.* (2008) e MENDES (2007) os gases tóxicos mais comuns em um incêndio são:

- **Monóxido de carbono (CO):** é encontrado em todos os incêndios e é resultado da combustão incompleta dos materiais combustíveis a base de carbono. O efeito tóxico deste gás é a asfixia, a concentração máxima de monóxido de carbono que uma pessoa pode se expor sem sentir seu efeito é de 50 ppm (parte por milhão) ou 0,005%, em volume no ar. Acima deste nível aparecem sintomas como dor de cabeça, fadiga e tonturas. E com o volume de 1000 ppm ou 0,100% teremos: síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque;
- **Dióxido de carbono (CO₂):** é encontrado também em todos os incêndios, este gás é resultado da combustão completa dos materiais combustíveis à base de carbono. O limite tolerável pelas pessoas é em torno de 5.000 ppm ou 0,5% em volume no ar. A inalação de 60.000 a 100.000 ppm pode produzir dispneia, cefaleia, tonturas, sudorese, inquietação, parestesias e uma sensação de desconforto generalizado;
- **Gás cianídrico, cianeto ou cianureto de hidrogênio (HCN):** é produzido quando materiais que contém nitrogênio em sua estrutura molecular sofrem a decomposição térmica. Materiais mais comuns que produzem o HCN na sua queima são: seda, náilon, orlon, poliuretano, uréia-formoldeido, acrilonitrila, butadieno e estireno. O gás cianídrico bloqueia a atividade de oxigenação nas células vivas do corpo e mata imediatamente se inalado numa concentração superior a 300 mg/m³ de ar;
- **Gás clorídrico (HCl):** o cloro é o halogênio utilizado para inibir o fogo nos materiais sintéticos, sendo comum encontrá-lo nas estruturas dos diversos materiais de construção que sejam feitos de PVC - cloreto de polivinil. Seu efeito é lesar a mucosa do aparelho respiratório, em forma de ácido clorídrico

(gás clorídrico + umidade da mucosa), provocando irritação quando a concentração é pequena, tosse e ânsia de vômito em concentrações maiores e finalmente lesão seguido de infecção;

- **Óxidos de nitrogênio (NO_x):** uma grande variedade de óxidos podem ser formados num incêndio, principalmente pela queima de nitrato de celulose e decomposição dos nitratos inorgânicos. As suas formas mais comuns são: monóxido de dinitrogênio (N₂O), óxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄). Esses componentes são bastante irritantes inicialmente, em seguida, tornam-se anestésicos e atacam particularmente o aparelho respiratório;
- **Gás sulfídrico (H₂S):** é um gás muito comum no incêndio e é produzido na queima de madeira, alimentos, gorduras e produtos que contenham enxofre. Seu efeito tóxico sobre o homem é a paralisação do sistema respiratório e dano ao sistema nervoso.

3.7.3 Os compostos retardantes de chama

Os aditivos químicos conhecidos como retardadores de chama são incorporados a uma ampla gama de polímeros para atender aos requisitos regulamentares de retardamento de chama. Estes componentes atuam física e quimicamente nas fases condensadas ou gasosa. A atuação na fase gasosa está diretamente relacionada à eliminação dos radicais formados devido à pirólise do polímero. Os autores DUQUESNE *et al.* (2005), GREEN (1996) e JOSEPH *et al.* (2001) explicam que na fase condensada, podem atuar formando compostos termicamente estáveis e/ou auxiliando na formação de uma camada carbonosa que protege o polímero da fonte de calor e do ar.

Os retardadores de chama tradicionais possuem como base química elementos organohalogenados, particularmente os aromáticos bromados. De acordo com ALAEE *et al.* (2003), esses materiais são de baixo custo, eficazes e geralmente têm um baixo impacto nas propriedades das matrizes poliméricas nas quais são incorporados. No entanto, esses compostos migram da maioria dos polímeros e se dispersam no meio ambiente. Na literatura, ALAEE *et al.* (2003) e MEERTS *et al.* (2001), relatam que os retardantes de chama tradicionais tem efeito contínuo no organismo, outros bioacumulam-se nas cadeias alimentares aquáticas e terrestres,

e alguns mostram efeitos adversos graves, como perturbações endócrinas, tornando-se, cada vez mais, uma ameaça à saúde humana e ao meio ambiente.

Devido a estes efeitos negativos, órgãos governamentais instituíram a proibição da produção e uso de muitos desses compostos, como os bifenilos polibrominados e vários difeniléteres bromados. Portanto, há uma necessidade crescente de substituir os retardantes de chama halogenados por outras alternativas menos insalubres. Um estudo feito por WAAIJERS *et al.* (2013) afirma que os compostos organofosforados funcionam como retardantes de chama são eficazes e, em geral, são muito menos tóxicos que os retardantes de chama de organohalogenados. Além disso, de acordo com HOWELL; SUN (2018) estes retardantes podem atuar tanto na fase condensada, gerando fosfatos estáveis termicamente que auxiliam na formação da camada carbonosa intumescente, quanto na fase gasosa, onde radicais contendo fósforo sequestram os radicais responsáveis pela propagação da chama.

4. EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os componentes utilizados na formulação das tintas intumescentes e os seus respectivos fornecedores estão descritos na Tabela 2. As placas metálicas utilizadas como substrato para as tintas foram de aço carbono AISI 1010.

Tabela 2. Componentes utilizados na formulação das tintas intumescentes.

Componente	Função	Fornecedor	Observação
Araldite PZ 3901 ^a	Resina epóxi base água	Huntsman	A base de Bisfenol F
Aradur 3801	Agente de cura	Huntsman	A base de amina
Acronal BS 700 ^b	Resina acrílica base água	Basf	-
Beckosol Aqua 201 ^c	Resina alquídica base água	Reichhold	Média em óleo
APP Exolit AP-422	Retardante de chama/fonte ácida	Clariant	APP II
MPP Melapur 200	Retardante de chama/fonte ácida	Basf	-
Lignina Kraft	Fonte de carbono	Suzano	-
Pentaeritritol	Fonte de carbono	Inlab	-
Grafite Expansível Grafexp 9560-150	Agente de expansão	Nacional de Grafite	-
Dióxido de Titânio	Pigmento	Polimerum	-

^a teor de sólidos = 55% (fabricante). ^b teor de sólidos = 50% (fabricante). ^c teor de sólidos = 55% (fabricante).

4.2 METODOLOGIA

A Figura 24 mostra o fluxo da metodologia utilizada para a preparação das tintas.

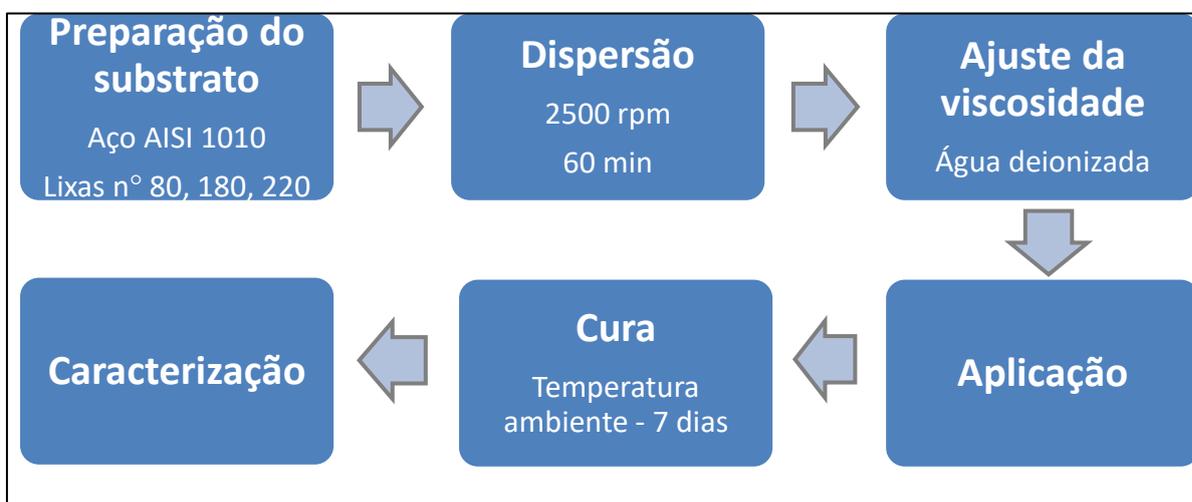


Figura 24. Fluxograma do preparo das tintas.

A metodologia da caracterização das tintas e da camada carbonosa é demonstrada pela Figura 25. As matérias primas utilizadas nas formulações das tintas foram caracterizadas por termogravimetria (TGA). Todas as tintas foram caracterizadas pelos ensaios de queima, TGA, microcalorimetria de combustão (MCC) e pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS). As camadas carbonosas formadas no ensaio de queima foram caracterizadas por ensaios de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de Raman (RAMAN).

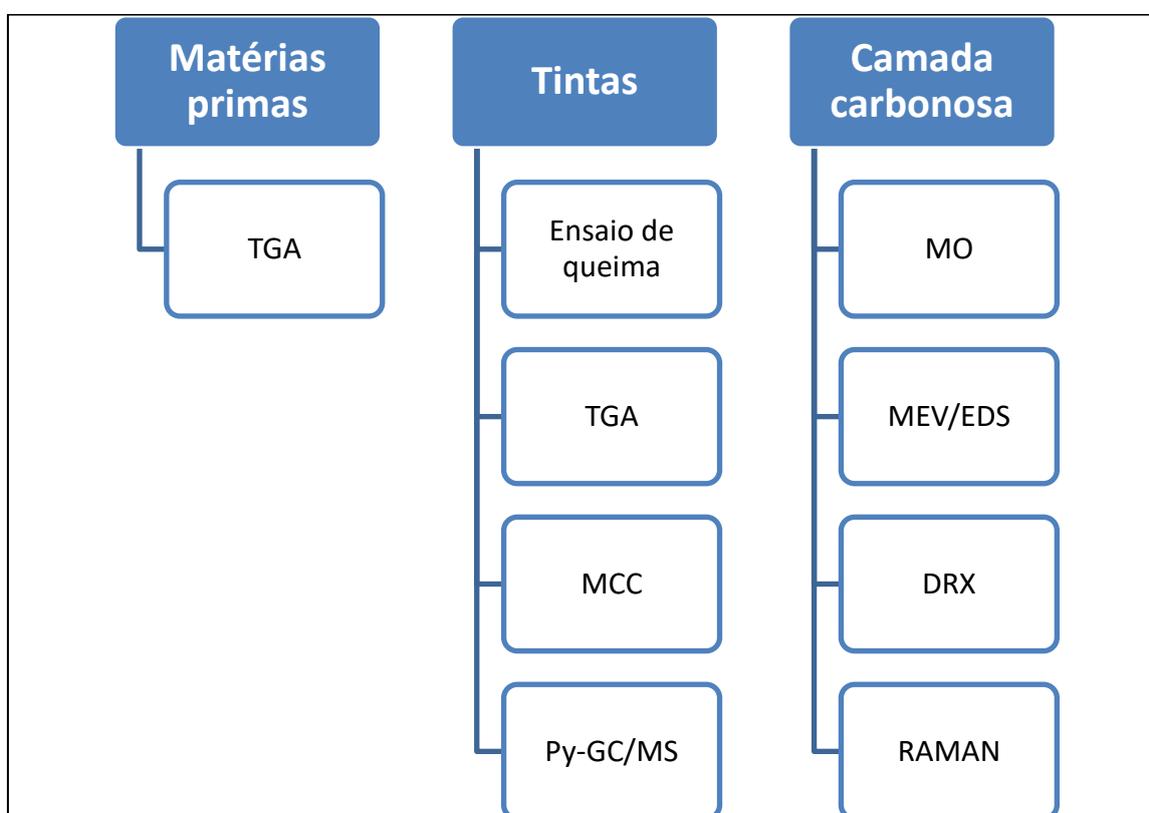


Figura 25. Fluxograma da metodologia de caracterização das tintas e da camada carbonosa.

4.2.1 Preparação das tintas

As formulações das amostras estão apresentadas na Tabela 3. As porcentagens dos reagentes estão relacionadas com o teor de sólidos das resinas utilizadas. A sequência de preparação de cada tinta foi a seguinte: primeiramente foi adicionada a resina em um dispersor de tintas Dispermat N1 (VMA-GETZMANN GMBH) N1 acoplado de um disco tipo *cowless*, a resina foi dispersada por alguns minutos para a sua homogeneização, em seguida, os

componentes foram adicionados separadamente seguindo a ordem: TiO₂, fonte ácida, fonte de carbono e fonte de expansão, onde o próximo componente foi adicionado somente após a incorporação do anterior. Os revestimentos em preparo foram mantidos sob agitação constante a 2500 rpm em temperatura ambiente por 60 min, após a completa adição de todas as matérias primas. Por fim, água deionizada foi utilizada para o ajuste da viscosidade. Para o sistema epóxi, o agente de cura foi adicionado manualmente ao sistema após a dispersão, a proporção utilizada foi de epóxi Araltide PZ 3901/Aradur 3801 50% m/m. O teor de agente de cura utilizado teve como base informações do fornecedor através da ficha técnica e foi calculado sobre a massa de resina seca.

Tabela 3. Formulação das tintas intumescentes em % (m/m).

Amostra	Resina (%)^a	TiO₂ (%)	APP (%)	MPP (%)	Lignina (%)	PER (%)	GE (%)
Epóxi base água							
BEP	90	10	0	0	0	0	0
EPAPP	65	10	10	0	0	0	15
EPAPPLIG	55	10	10	0	10	0	15
EPMPPPER	55	10	0	10	0	10	15
EPMPLIG	55	10	0	10	10	0	15
Acrílica base água							
BAC	90	10	0	0	0	0	0
ACAPP	65	10	10	0	0	0	15
ACAPPLIG	55	10	10	0	10	0	15
ACMPPPER	55	10	0	10	0	10	15
ACMPLIG	55	10	0	10	10	0	15
Alquídica base água							
BAL	90	10	0	0	0	0	0
ALAPP	65	10	10	0	0	0	15
ALAPPLIG	55	10	10	0	10	0	15
ALMPPPER	55	10	0	10	0	10	15
ALMPLIG	55	10	0	10	10	0	15

^a % de resina seca.

4.2.2 Preparação das amostras

Os substratos utilizados foram placas de aço AISI 1010 com tamanhos de 25 cm × 20 cm × 0,9 mm. As placas foram desengraxadas com acetona e posteriormente secadas. Em seguida foram previamente polidas utilizando uma sequência de lixas nº 80, 180 e 220 e girando-as em 180° no intervalo de uma lixa para a outra. Após a preparação da superfície, as tintas foram aplicadas sobre os substratos com auxílio de um extensor e cada amostra foi produzida em duplicata. Moldes do mesmo aço com 1 cm de borda, 18 cm de largura interna e 1,5 mm de altura foram utilizados para delimitar a espessura dos revestimentos. A secagem das amostras foi feita à temperatura ambiente durante 7 dias e a espessura final do filme seco foi de 1,5 mm. A Figura 26 apresenta o esquema de aplicação da tinta sobre a placa.

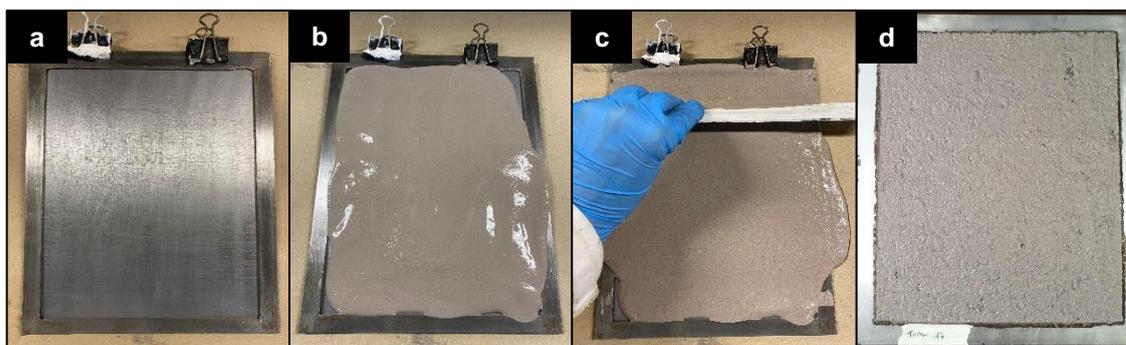


Figura 26. Esquema de aplicação da tinta sobre a placa metálica: (a) placa e molde, (b) aplicação da tinta, (c) ajuste de espessura com extensor e (d) tinta já curada sobre a placa.

4.2.3 Caracterização das matérias primas

4.2.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das matérias primas foi realizada em um equipamento modelo TGA Q50 (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento constante de 20°C/min. A faixa de temperatura adotada foi de 25°C a 800°C com uma quantidade de amostra de 10 mg. A análise foi conduzida sob atmosfera inerte (nitrogênio) e fluxo de 100 mL/min. O mesmo ensaio foi realizado nas tintas intumescentes.

4.2.4 Caracterização das tintas

4.2.4.1 Ensaio de queima

As placas contendo o revestimento foram fixadas com o auxílio de grampos em um suporte universal. As amostras foram submetidas a chama de um Bico de Bunsen Orca MF70 com espaçamento de 2,5 cm entre o bico e a placa. Para este ensaio foi utilizado o gás metano 99,5 % (White Martins), que chega a uma temperatura máxima de 1200 °C. As amostras foram submetidas a chama por 60 minutos com monitoramento de temperatura. O monitoramento foi realizado na parte posterior da placa (sem o revestimento) com o auxílio de um termopar tipo K Thermomax e a distribuição da temperatura foi avaliada por uma câmera termográfica Fluke Ti400 na região espectral do infravermelho. A Figura 27 ilustra o sistema de montagem utilizado para este ensaio.

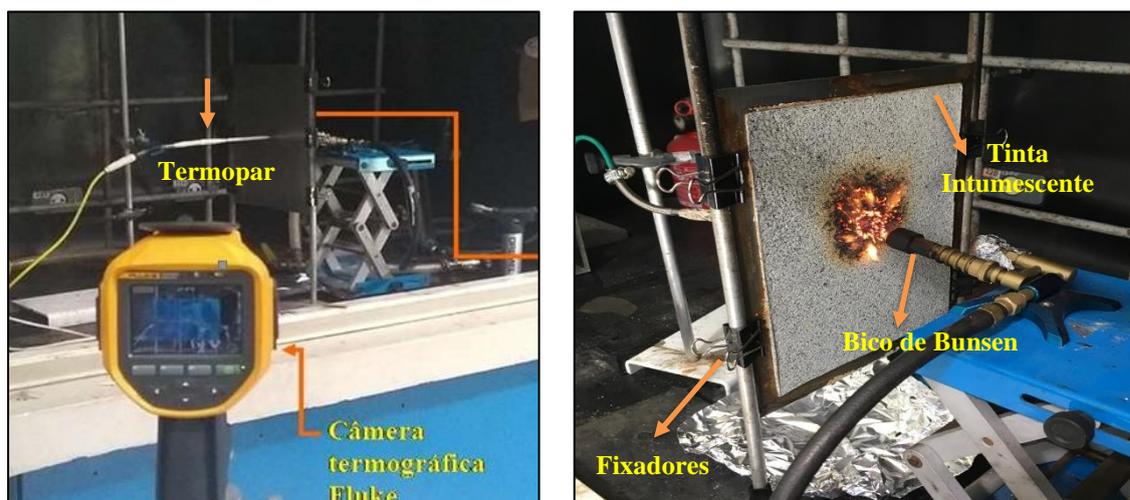


Figura 27. Esquema de montagem para o ensaio de queima.

4.2.4.2 Microcalorimetria de combustão (MCC)

A taxa de calor liberado pelas tintas foi analisada pela técnica de MCC, realizada em um microcalorímetro FAA modelo FTT, de acordo com a norma ASTM D7309-13, utilizando amostras de aproximadamente 12 mg. A taxa de aquecimento foi de 60 °C.min⁻¹ em atmosfera inerte até atingir 900 °C. 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 cm³.min⁻¹, respectivamente). A taxa de calor liberado (HRR) foi calculada com base no consumo de

oxigênio, de acordo com a relação de Huggett. Os valores de calor total liberado (THR) e pico da taxa de calor liberado (pHRR) foram obtidos a partir dos gráficos de HRR versus temperatura através do cálculo da área sob as curvas e pelo valor máximo de HRR.

4.2.4.3 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS)

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

4.2.5 Caracterização da camada carbonosa

4.2.5.1 Microscopia Óptica (MO)

A avaliação morfológica da camada carbonosa foi realizada utilizando um Microscópio Digital Dino-Lite AM7915 com capacidade de aumento em até 200 vezes.

4.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para uma análise mais detalhada da camada carbonosa foi realizado a microscopia eletrônica de varredura. Cada camada carbonosa foi dividida em duas partes: topo (região que ficou exposta diretamente com a chama) e fundo (região que estava em contato com o substrato). Para isso, foi realizado um corte na região central das amostras com o auxílio de um bisturi, onde cada parte foi retirada e colada em um *stub*, utilizando fita de carbono. O

microscópio eletrônico de varredura utilizado é da marca Phenom World modelo Pro X, com tensão de aceleração de 15 kV. O aumento utilizado para o MEV foi de 500 vezes e 1000 vezes.

Já para caracterizar as superfícies das amostras em relação a suas propriedades e composição elementar, foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva, esta análise foi realizada nas mesmas condições de MEV, entretanto utilizando apenas o aumento de 1000 vezes.

4.2.5.3 Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para identificação de compostos presentes na camada carbonosa após o ensaio de queima. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento Siemens (Bruker AXS) modelo D-5000 com monocromador curvado de grafite no feixe secundário operando a 40 kV/25 mA (radiação Cu Kalpha = 1,54178 Angstroms). O intervalo angular analisado foi de 4 a 80° 2 θ . As amostras foram analisadas a 0,05°/s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,6 mm. Para este ensaio, as amostras de cinzas foram previamente moídas com auxílio de um almofariz e pistilo e posteriormente peneiradas em peneira de abertura de 40 μ m.

4.2.5.4 Espectroscopia de Raman (RAMAN)

Os estudos de espectroscopia Raman foram realizados à temperatura ambiente com um espectrômetro Horiba modelo HR 300 utilizando um laser HeNe (Hélio-Neônio). Uma lente objetiva de 50x foi usada para focalizar o feixe de laser na amostra sem a necessidade de filtro. A potência de excitação foi de 8,15 mW. Os espectros Raman foram medidos entre 100-3600 cm^{-1} com um tempo de aquisição de 10 à 20 s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

A Tabela 4 apresenta a análise termogravimétrica das matérias primas de origem orgânica que foram utilizadas nas formulações das tintas intumescentes. É muito importante investigar a estabilidade térmica dos componentes a serem utilizados nas formulações intumescentes, pois a estabilidade destes materiais irá influenciar na proteção anticama aos revestimentos intumescentes. Os termogramas individuais destes compostos são apresentados na Figura 28.

Tabela 4. Análise termogravimétrica das matérias primas.

Matéria Prima	T 60% (°C)	DTGA (°C)	Resíduo a 800 °C (%)
Resina epóxi	397,50	356,80/385,15/449,43	0,36
Resina acrílica	414,56	423,90	0,44
Resina alquídica	392,77	178,26/418,50/468,06/495,75	0,00
APP	590,78	354,90/611,07	8,26
MPP	540,76	395,55/491,02/558,14/731,12	28,00
Lignina	389,04	59,97/126,14/188,53/329,37/368,63/550	21,85
Pentaeritritol	271,56	288,73	0,00
Grafite expansível	233,09	215,94/234,85/255,64/381,37	34,39

Os picos presentes nas curvas DTGA descritos na Tabela 4 são referentes aos eventos de degradação das matérias primas presentes nas formulações, a degradação da resina epóxi pode estar associada a temperaturas ao redor de 340°C, conforme já mencionado por ULLAH; AHMAD; YUSOFF (2013). Foi verificado que o evento principal de degradação da resina epóxi base água se deu início em torno de 350°C (20% de perda de massa) até 490°C (93% de perda de massa) chegando aos 800 °C com resíduo praticamente nulo.

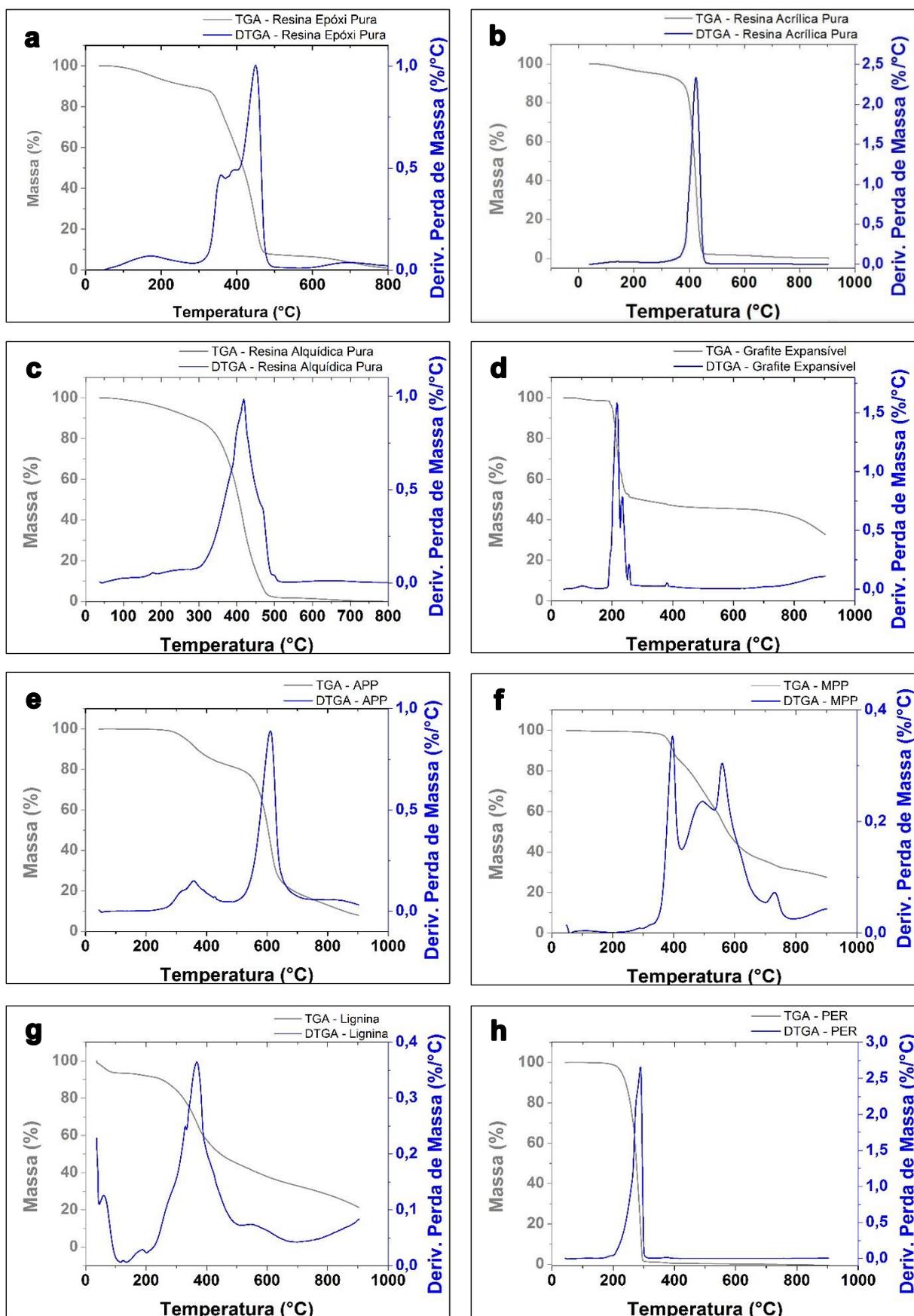


Figura 28. Termogramas TGA e curvas DTGA das matérias primas utilizadas para as formulações intumescentes.

DREVELLE *et al.* (2004) descrevem de duas a três etapas de decomposição da resina acrílica, devido ao número de monômeros que compõem a resina, a degradação do acrílico e da acrilamida se sobrepõe levando a um mecanismo de "várias etapas". Entretanto, como mostra a Figura 28-b, foi observada apenas uma etapa de decomposição da resina acrílica pura, sendo ela em 375-450 °C com 93% de perda de massa, onde o valor residual também foi próximo de zero. Este resultado se enquadra dentro da primeira etapa de decomposição determinado em outros estudos onde a degradação a uma taxa máxima de 370 °C com 77% de perda de peso, sendo que o restante da perda se daria em outros dois eventos chegando a um valor de 0 à 2% de massa residual. Ainda de acordo com DREVELLE *et al.* (2005), durante a degradação da resina acrílica, ocorre um fechamento do anel com a formação de funções anidridas e eliminação de pequenas moléculas (metanol, monóxido e dióxido de água, carbono) e alguns aromáticos e alcenos alta temperatura.

Já para a resina alquílica, Figura 28-c, é possível esquematizar o seu comportamento termo-oxidativo, entre 150-250 °C, onde o processo é exotérmico relacionado à oxidação de ácidos graxos insaturados. Na sequência entre 250-500 °C, ocorre a primeira etapa da decomposição oxidativa e por fim acima de 500 °C a decomposição completa como explica LAZZARI; CHIANTORE (1999). Em particular, um processo exotérmico que envolve uma perda parcial de peso, aparece na faixa entre 100 e 200 °C, corroborando com o evento observado neste trabalho em 178,26 °C. Isso pode ser explicado considerando a formação de peróxidos e as ligações duplas conjugadas. Pelo termograma também é possível verificar a o evento de decomposição oxidativa pelos picos de DTGA nas temperaturas de 418,50 °C, 468,06 °C e 495,75 °C. Acima de 500 °C a massa é consumida por completo sem geração de resíduo.

Desta forma, analisando os resultados da estabilidade térmica das resinas pela Tabela 4, verificou-se que todas elas em sua forma pura não apresentaram uma massa residual, sendo que as que apresentaram algum resíduo o valor não é significativo por ser próximo de zero. Isso comprova a importância de se implementar os componentes intumescentes, em especial uma fonte de carbono capaz de gerar uma certa quantidade de resíduo significativa para proporcionar uma proteção efetiva contra o fogo.

Analisando os demais componentes, foi observado pela Figura 28-d, que a degradação do grafite expansível é dada na faixa de temperatura entre 215 °C até 300 °C, causada pelo processo redox entre o grafite e o H₂SO₄ interlamelar corroborando com BERALDO (2019). Esta reação é explicada por WANG; HAN; KE (2007) e DUQUESNE *et al.* (2001) como a causa da expansão irreversível do grafite e da liberação de gases como SO₂ e CO₂, o valor residual

determinado do grafite expansível foi de 34,39%, sendo o maior valor quando comparados às demais matérias primas. Para as fontes ácido/fósforo, foi verificado por CAMINO *et al.* (1985) e ZHANG; CHEN; FANG (2013) que o APP pode apresentar dois estágios de degradação, o primeiro sendo nas temperaturas próximas a 350 °C, formando ácido fosfórico e liberando gases como NH₃, e o segundo em temperaturas entre 500 °C e 650 °C, devido à degradação das cadeias de fosfato, como foi observado na Figura 28-e. Já a degradação do MPP, representada pela Figura 28-f, chama atenção pois observou-se que este não mostra perda significativa de peso em temperaturas abaixo de 400 °C. No entanto, acima dessa temperatura, o MPP passa por um processo de decomposição endotérmica, liberando melamina que subsequentemente sublima ou degrada, liberando amônio e água. O fosfato é convertido em ácido fosfórico e ácidos polifosfóricos que podem promover a formação de uma camada carbonosa residual na fase condensada. Acima de 450 °C, a desidratação e desidrogenação do ácido polifosfórico ocorre ainda mais, e resulta na produção de pirofosfato ou polifosfato afirma WANG; YANG (2011). O valor residual encontrado para o MPP à 800°C é de 28% contra apenas 8,26% do APP, esse valor que é corroborado por outros estudos NYAMBO; KANDARE; WILKIE (2009).

Para as fontes de carbono, foi observado pela Figura 28-h que o pentaeritritol possui apenas um evento de degradação que se inicia aproximadamente em 210 °C e se estende até 300 °C, consumindo toda a massa gerando um resíduo nulo. Já a lignina começou a se degradar na temperatura de 59,97 °C e seu processo de degradação térmico passou por etapas distintas, a julgar pela Figura 28-g. Como previsto por BREBU; VASILE (2010) os vários grupos funcionais presentes na lignina possuem diferentes estabilidades térmicas, sua cisão ocorreu em diferentes temperaturas. O estágio de degradação da perda de 10% em peso a 150-200 °C foi um processo lento de despolimerização ou transição da lignina. Outro estágio de 58,67% em peso de perda foi o estágio principalmente de decomposição térmica em 250-560 °C, gerando um resíduo de 21,85% à 800 °C, o que é importante já que a matéria-prima utilizada como fonte de carbono deve ser capaz de gerar uma certa quantidade de resíduo, para que haja a formação da camada carbonosa protetora. Ainda de acordo com os autores, a clivagem das ligações éter alquil-arílico da lignina resultam na formação de altamente radicais livres reativos e instáveis, que poderiam reagir ainda mais através do rearranjo para formar produtos de reticulação ricos em carbono e relativamente mais estáveis via ciclização.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS

5.2.1 Avaliação do desempenho antichama

As Figuras 29, 30 e 31 apresentam um comparativo do monitoramento do ensaio de queima realizado para as amostras do sistema epóxi, acrílico e alquídico, respectivamente. O objetivo é avaliar o desempenho das formulações intumescentes em relação à placa sem quaisquer revestimentos e também em relação ao seu branco.

Pode-se observar que a face posterior da placa de aço sem revestimento atingiu temperatura próxima a 510 °C em aproximadamente 250 s de ensaio, após os 500 s, a temperatura da placa manteve uma média de 565 °C até o final do teste. Esta temperatura já ultrapassa a temperatura crítica no qual o aço começa a perder grande parte de suas propriedades mecânicas, KANDOLA *et al.* (2015). Esta medida foi utilizada como referência para todos os ensaios de queima realizados.

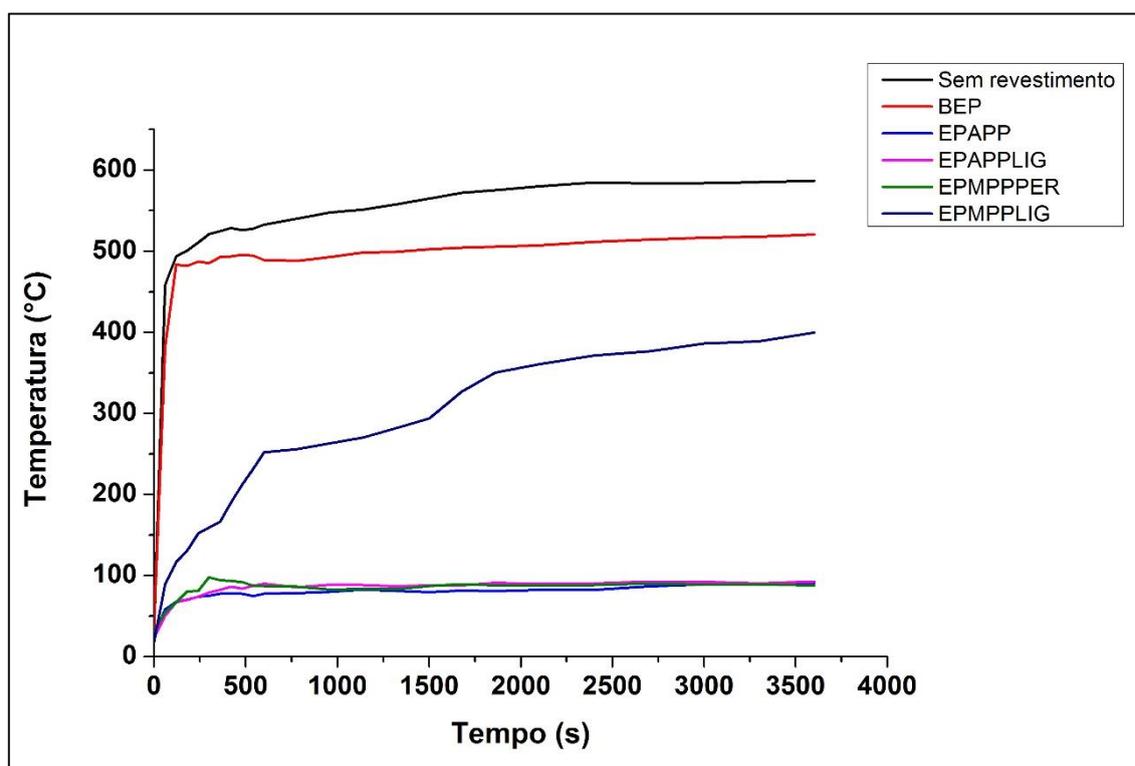


Figura 29. Temperatura em função do tempo na face posterior à aplicação da chama nas placas de aço contendo as formulações à base de resina epóxi.

Para o sistema epóxi, verificou-se que a amostra branco BEP manteve uma média de temperatura em torno de 500 °C, o que também compromete a estrutura mecânica do substrato.

Dessa forma, observa-se a vantagem do uso de formulações intumescentes, pois as amostras EPAPP, EPAPPLIG e EPMPPPER, apresentaram um desempenho excelente na proteção antichama do substrato metálico, com temperaturas médias de 79 °C, 84 °C e 86 °C, respectivamente. Ambas amostras apresentaram a temperatura média abaixo do 100 °C, isso ocorreu devido a formação da camada carbonosa protetora, a qual não permite que a chama se alastre muito e a extingue de forma mais rápida do que o substrato sem o revestimento intumescente, o que também resulta em uma menor elevação da temperatura do substrato nos primeiros minutos de ensaio. Entretanto, a temperatura da amostra EPMPLIG não se mostrou estável, esta atingiu a temperatura de 250 °C em 500 s, alcançando uma temperatura final de 400 °C no término do ensaio, sendo o pior resultado entre as formulações intumescentes do sistema epóxi.

Em relação as fontes de fósforo, o APP e MPP mostraram um desempenho similar para o sistema epóxi, entretanto houve uma incompatibilidade química entre o MPP e a lignina, pois a camada carbonosa formada na amostra EPMPLIG não se mostrou coesa e com resistência suficiente para proteger o substrato metálico, sendo necessária a troca da fonte de carbono para o pentaeritritol.

Nas amostras padrão das resinas acrílica e alquídica, Figura 30 (acrílica) e Figura 31 (alquídica), é possível observar que estas fornecem uma proteção para a placa de aço, onde as temperaturas médias para as formulações BAC e BAL foram de aproximadamente 453 °C e 459 °C, respectivamente. Porém, ao longo do tempo de ensaio, a temperatura média da face posterior das amostras contendo essas formulações aumenta, pois há formação de uma camada carbonosa não expandida e pouco eficiente, devido à ausência dos compostos responsáveis por conferir a propriedade intumescente ao sistema, DUQUESNE *et al.* (2004).

A Figura 30 (acrílica), mostra que a formulação ACMPPPER apresentou um resultado superior às demais, tendo como temperatura máxima 122 °C e uma média de 98 °C. Entretanto, esta amostra apresentou um aumento de temperatura em torno de 1600 s, isso ocorre quando a camada carbonosa formada apresenta maior porosidade e menor rigidez em relação às demais. Dessa forma, ao longo da exposição a chama vai encontrando caminhos nas porosidades e consequentemente atinge o substrato e por fim elevando a temperatura.

Já a temperatura máxima registrada para a amostra ACAPPLIG é de 134 °C e a sua média foi de 123 °C, apresentando um comportamento mais constante e uniforme quando comparada à ACAPP, a qual chegou à uma temperatura de 138 °C e com média de 128 °C. Este fato pode ser explicado, pois, a lignina é formada por compostos alifáticos e aromáticos e assim atua

como uma excelente fonte de carbono para o sistema intumescente, fornecendo maior rigidez a camada carbonosa conforme descrito por JIAO; WU (2013). A amostra ACMPLIG apresentou o mesmo comportamento em comparação à mesma formulação do sistema epóxi (EPMPLIG), de 0 à 1000 s ela apresentou um aumento constante da temperatura atingindo o valor máximo de 350 °C e posteriormente se manteve estável nesta temperatura até o final do ensaio.

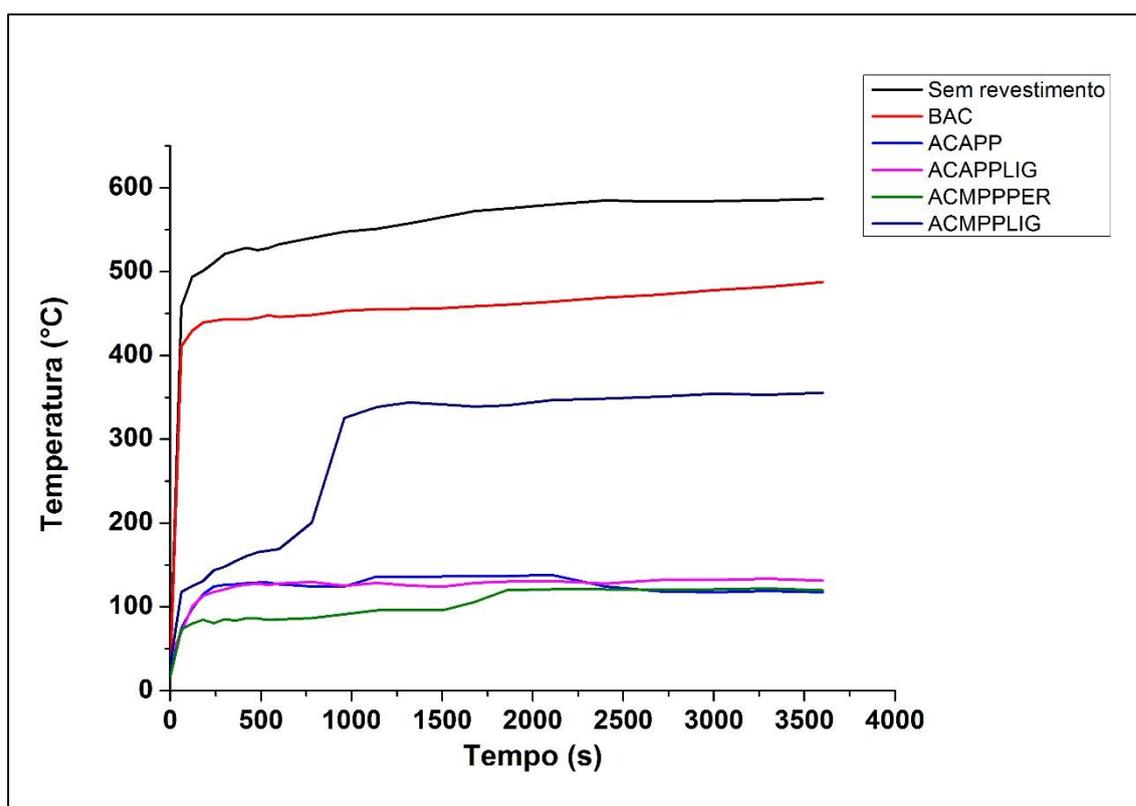


Figura 30. Temperatura em função do tempo na face posterior à aplicação da chama nas placas de aço contendo as formulações à base de resina acrílica.

Para o sistema alquídico, conforme é apresentado na Figura 31, a amostra ALAPP apresentou o melhor desempenho na proteção contra o fogo em relação às demais amostras deste sistema de resina, atingindo uma temperatura máxima de 108 °C e média de 96 °C, além de um comportamento uniforme e constante até o final do ensaio. A amostra com a presença de lignina, ALAPPLIG, mostrou um comportamento semelhante com temperatura máxima de 112 °C e média de 108 °C. Como dito anteriormente, este efeito pode estar relacionado ao tipo de resina, bem como à fonte ácida, uma vez que para o sistema acrílico a lignina mostrou uma performance superior ao da amostra sem esta fonte de carbono.

Um ponto inesperado foi a baixa performance da amostra alquídica contendo polifosfato

de melamina e pentaeritritol ALMPPPER. Esta formulação além de apresentar a um comportamento instável até os 1500 s, alcançou a temperatura máxima e média de 196 °C e 150 °C, respectivamente. Esse resultado pode ser explicado pela porosidade em maior escala encontrado nesta amostra e pela falta de coesão da camada carbonosa. Embora sendo um resultado inferior às demais formulações intumescentes, esta ainda possui um desempenho protetor mais efetivo que a amostra branco e da placa sem revestimento.

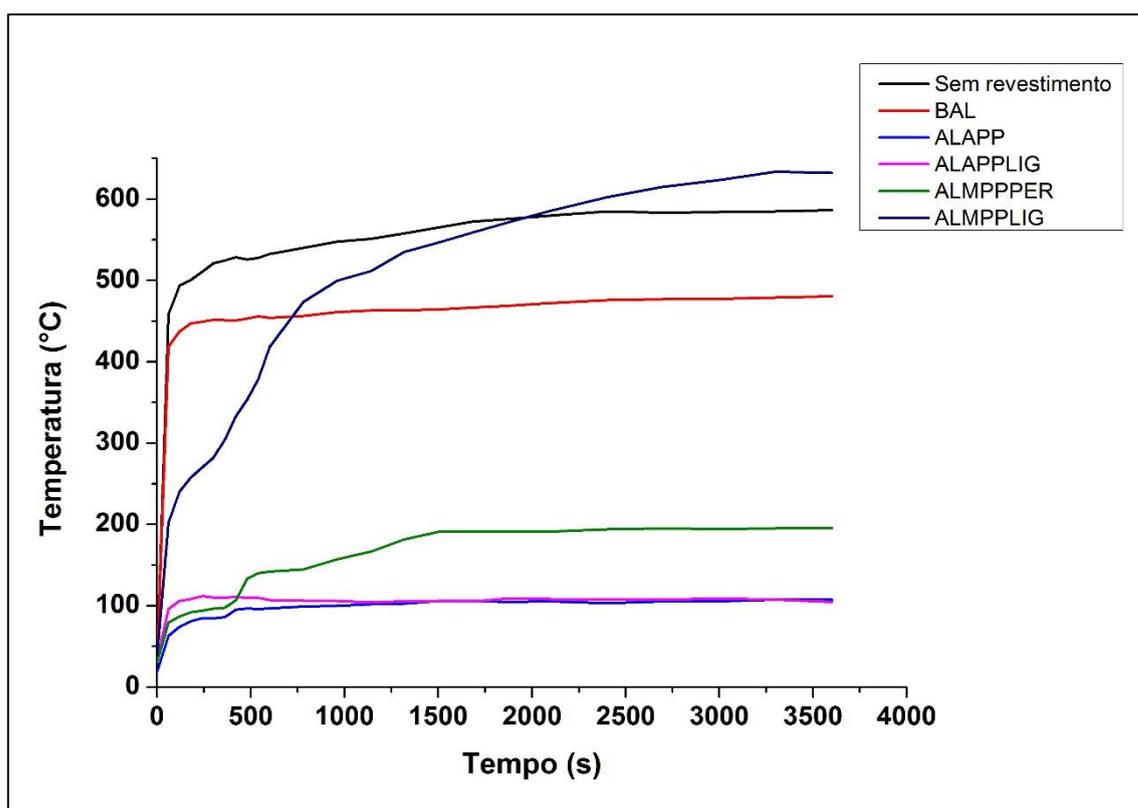


Figura 31. Temperatura em função do tempo na face posterior à aplicação da chama nas placas de aço contendo as formulações à base de resina alquídica.

Tanto para o sistema epóxi quanto para o acrílico as amostras contendo MPP e lignina não se mostraram eficientes, entretanto para o sistema alquídico o resultado para esta formulação foi ainda pior. A ALMPPLIG apresentou um crescimento constante de temperatura até o final do ensaio, chegando em uma temperatura máxima de 632 °C superando o valor da placa sem revestimento. Alguma interação de reaquecimento da lignina com o MPP no sistema base água deve ter formado compostos inflamáveis durante a queima fazendo com que a temperatura se elevasse. Vale ressaltar que testes preliminares de resistência a chama com as formulações contendo APP e PER para as resinas epóxi, acrílica e alquídica também foram realizados, entretanto os resultados não foram satisfatórios para prosseguir com as demais análises.

Para as demais amostras contendo somente grafite expansível como agente de expansão (EPAPP, EPAPPLIG, ACAPP, ACAPPLIG, ALAPP e ALAPPLIG), houve a formação e expansão das camadas carbonosas com excelentes desempenhos no ensaio de resistência a chama. Isto corrobora com estudos precedentes dos autores KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI (2012) que indicaram que o grafite expansível é um dos únicos agentes de expansão capaz de promover a expansão da camada carbonosa nos sistemas intumescentes bicomponentes. Além disso, a expansão da camada carbonosa é um importante parâmetro na eficiência protetora do revestimento.

A adição simultânea dos dois agentes de expansão nas formulações, melamina e grafite expansível nas amostras com o MPP, resultou em perda da eficiência na proteção antichama para o substrato em comparação às amostras contendo somente grafite expansível.

É importante enfatizar que as temperaturas médias dos substratos revestidos com as formulações que apresentaram a melhor performance de cada sistema de resina no ensaio de resistência ao fogo (EPAPP, ACMPPPER e ALAPP) foram de 79 °C, 98 °C e 96 °C, respectivamente. Isto representa uma diminuição de temperatura média de aproximadamente 466 °C, 447 °C e 449 °C, respectivamente, em relação à placa não-revestida, evidenciando a eficiência destas formulações.

A resina epóxi mostrou a melhor média quando comparada com as outras resinas, vale destacar que esta resina é a mais consolidada dentre as demais nas tintas intumescentes devido ao seu elevado desempenho, corroborando com resultados encontrados neste trabalho. Além disso, fazendo uma comparação do resultado encontrado com o resultado citado pelo autor BERALDO (2019), onde o mesmo cita que sua melhor formulação intumescente base solvente do sistema epóxi atingiu uma média de 110 °C no ensaio de resistência ao fogo, podemos verificar que o sistema base água pode oferecer uma proteção antichama ainda melhor.

As distribuições de temperaturas na face posterior das placas de aço revestidas com as tintas epóxi, acrílica e alquídica após 1h de ensaio utilizando a câmara termográfica estão apresentadas nas Figuras 32, 33 e 34, respectivamente. Observa-se que na região central das placas a temperatura é maior em comparação às outras regiões devido a estar na linha de aplicação da chama gerada pelo bico de Bunsen. O recobrimento da superfície das placas pelas formulações intumescentes aumenta a proteção contra o fogo em relação a placa não-revestida, caracterizado pela diminuição da temperatura. Também pode-se observar que as placas revestidas pelas formulações EPAPP, EPAPPLIG, EPMPPPER, ACAPPLIG, ACMPPPER, ALAPP e ALAPPLIG apresentaram distribuição de temperaturas de menores valores (Figuras

32-c, 32-d, 32-e, 33-d, 33-e, 34-c e 34-d, respectivamente), corroborando com os valores de temperaturas médias obtidos através do monitoramento pelo termopar.

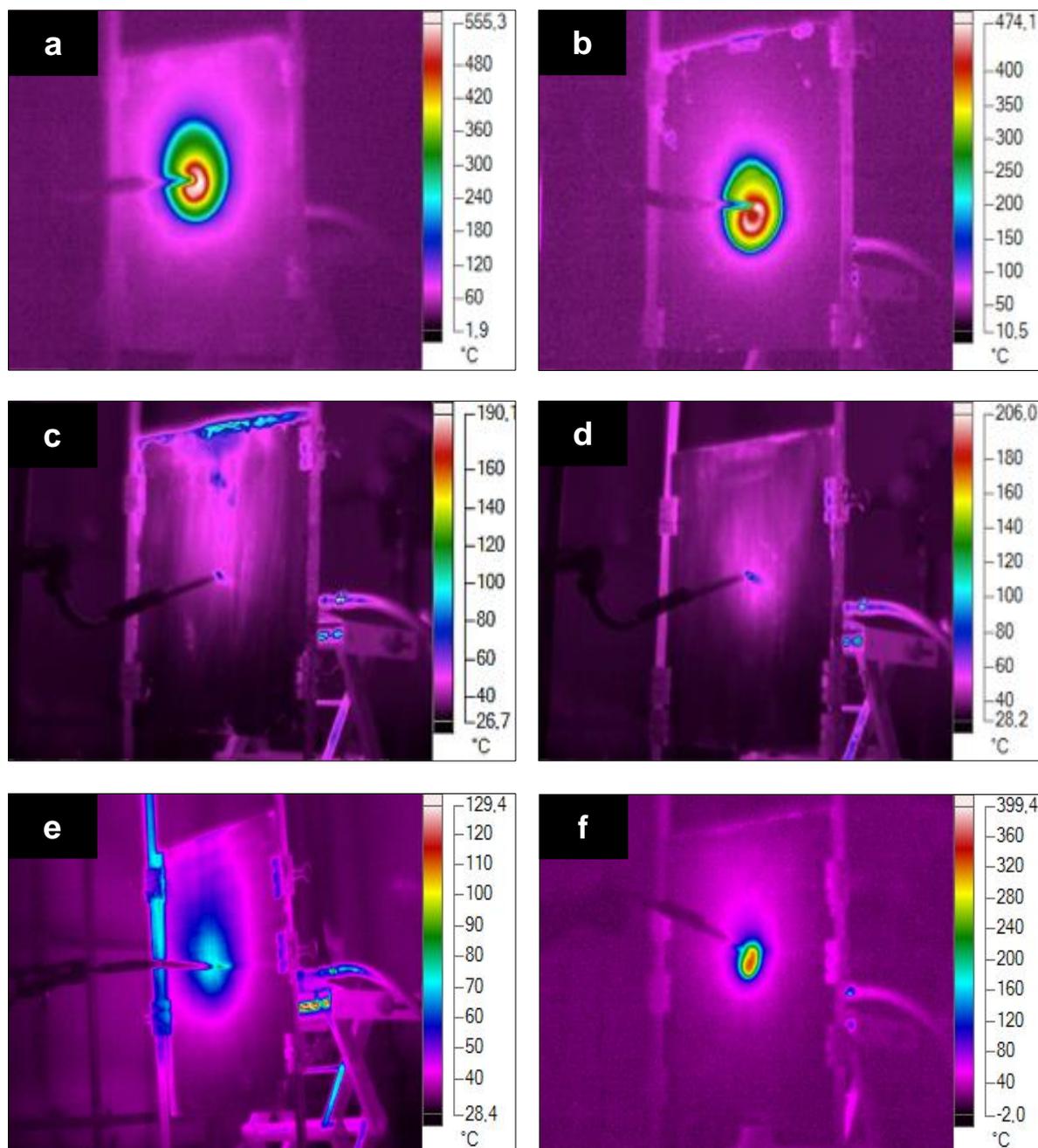


Figura 32. Distribuição de temperatura das formulações do sistema epóxi utilizando a câmara termográfica: (a) Sem-revestimento, (b) BEP, (c) EPAPP, (d) EPAPPLIG, (e) EPMPPPER, (f) EPMPLIG.

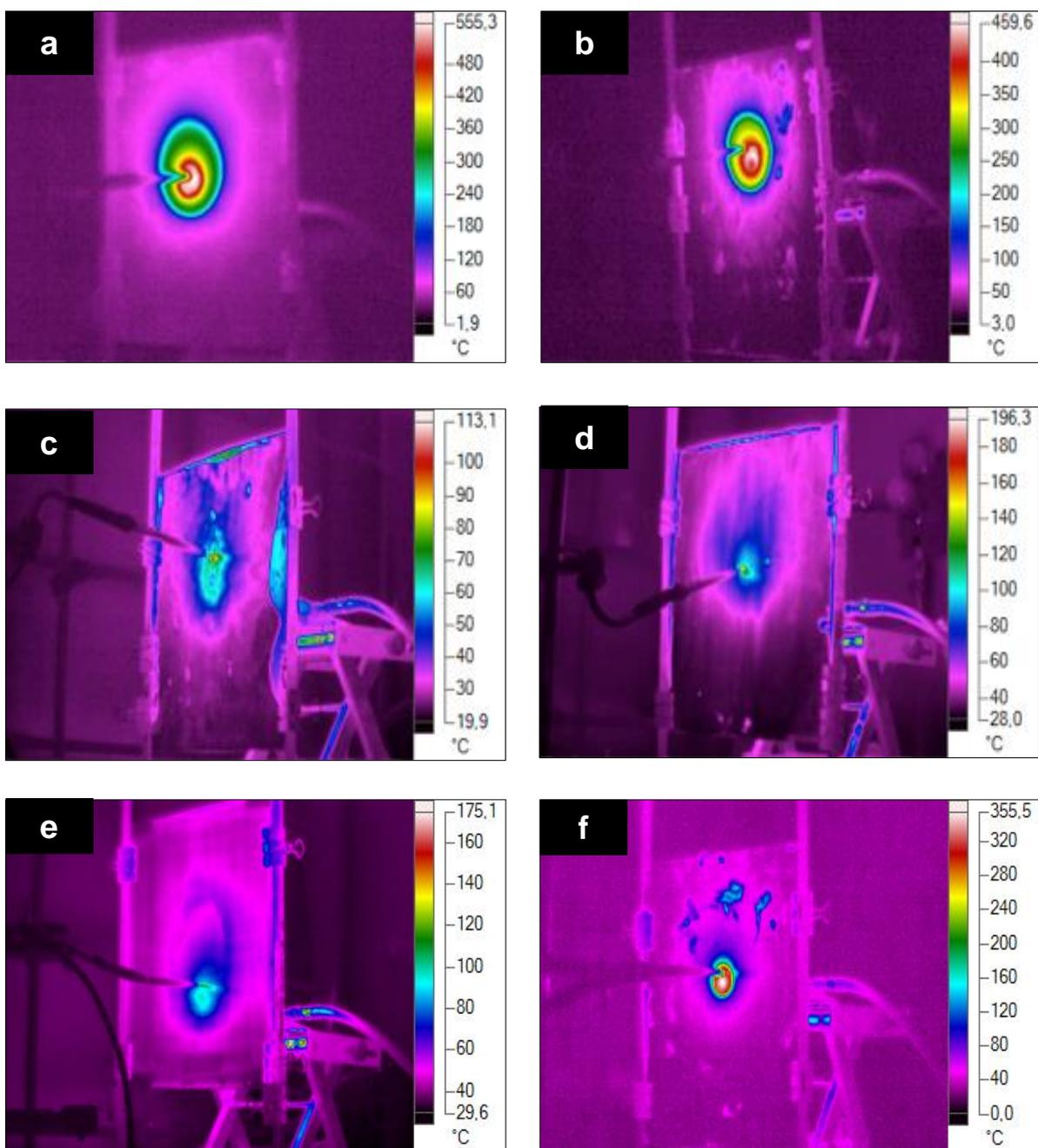


Figura 33. Distribuição de temperatura das formulações do sistema acrílico utilizando a câmara termográfica: (a) Sem-revestimento, (b) BAC, (c) ACAPP, (d) ACAPPLIG, (e) ACMPPPER, (f) ACMPLIG.

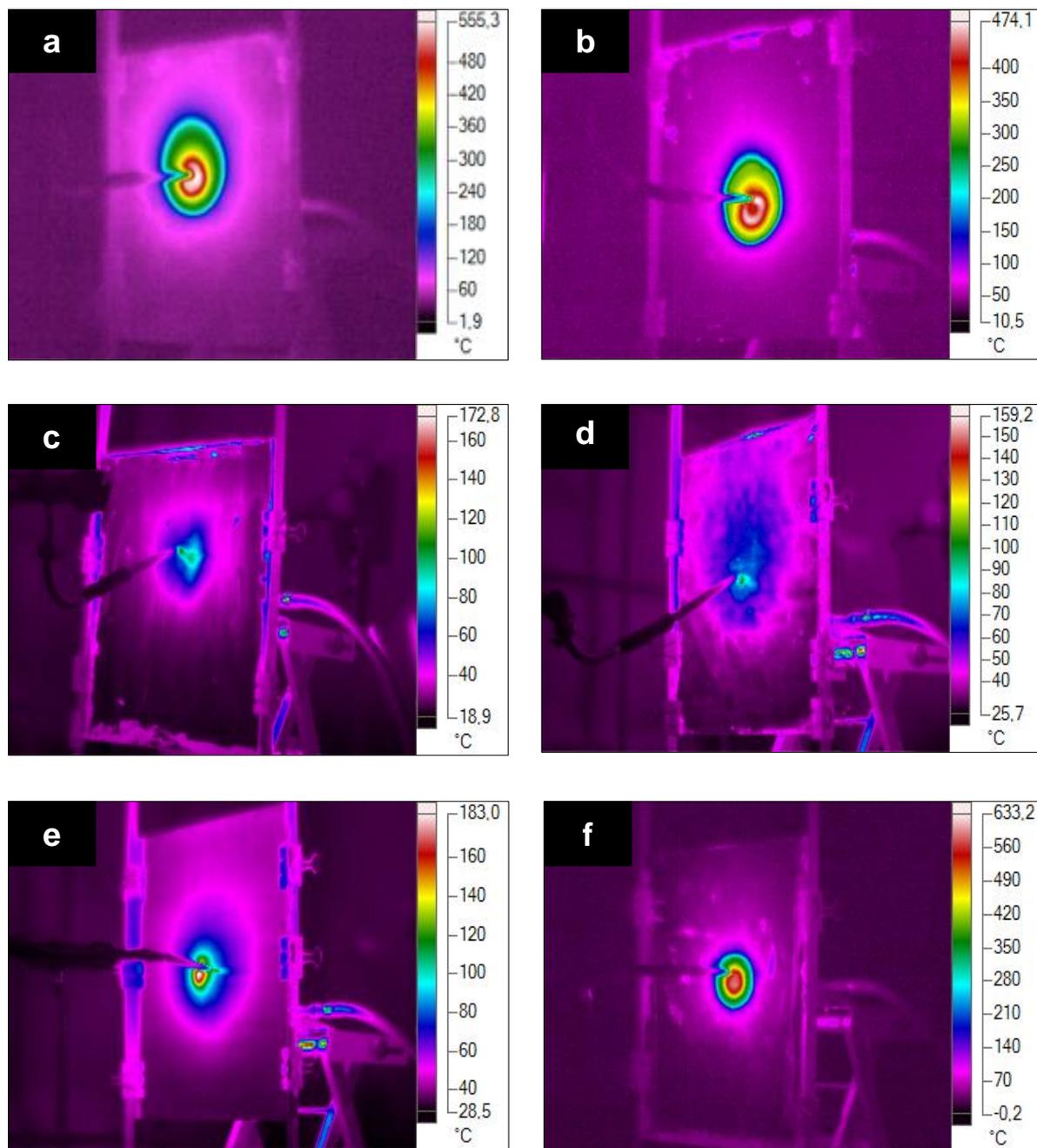


Figura 34. Distribuição de temperatura das formulações do sistema alquídico utilizando a câmara termográfica: (a) Sem-revestimento, (b) BAL, (c) ALAPP, (d) ALAPPLIG, (e) ALMPPPER, (f) ALMPPLIG.

5.2.2 Estabilidade térmica das tintas

A análise de TGA foi utilizada com o propósito de verificar o comportamento térmico das tintas formuladas além de avaliar a quantidade de resíduo formado durante o ensaio. Nas Figuras 35, 36 e 37 estão presentes os termogramas e as curvas DTGA das formulações à base de resina epóxi, acrílica e alquídica, respectivamente. Na Tabela 5 estão os parâmetros obtidos a partir destas curvas.

Tabela 5. Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTGA sob atmosfera inerte.

Revestimento	T 60% (°C)	DTGA (°C)	Resíduo a 800 °C (%)
Epóxi			
BEP	371,00	137/372/395	10,11
EPAPP	351,00	132/347	36,11
EPAPPLIG	342,23	124,91/345,3	32,78
EPMPPPER	360,89	92,11/242,41/366,24	27,13
EPMPPLIG	359,79	153,3/238,4/364	25,92
Acrílica			
BAC	420,65	417,54	10,38
ACAPP	420,35	416,13	28,52
ACAPPLIG	431,79	413,16	34,20
ACMPPPER	398,62	247,13/406,89	27,86
ACMPPLIG	419,17	423,9	25,67
Alquídica			
BAL	427,62	141,96/416,59/434,12	8,22
ALAPP	419,29	123,77/236,15/346,23/389,94	29,21
ALAPPLIG	456,10	123,80/233,88/350,77/390,89	29,10
ALMPPPER	376,17	139,26/249,97/383,26	20,91
ALMPPLIG	391,16	121,41/246,19/384,2	24,65

A partir das informações contidas na Tabela 5, pode-se observar que as formulações intumescentes de cada resina apresentam elevada quantidade de resíduo gerado, comparadas com seus respectivos padrões. A quantidade de resíduo gerado presente em 800 °C indica a presença de compostos termicamente estáveis nesta temperatura e que auxiliam na eficiência protetora do revestimento intumescente, NOVOZHILOV *et al.* (2011). Além disso, colaborando com esta afirmação destaca-se que as amostras (EPAPP, ACAPPLIG, ALAPP) que apresentam um dos melhor resultados no ensaio de queima (Figuras 31-c, 32-d e 33-c) são também as mesmas que apresentaram maior quantidade de resíduo gerado ao final da análise.

No sistema epóxi todas as amostras apresentaram pico de DTGA nas temperaturas entre 340-400 °C, conforme observado na Figura 35-b, o que é característico da decomposição desta resina. O mesmo aconteceu com a resina acrílica, Figura 36-b, onde as DTGA foram observadas em todas as amostras nas temperaturas de 400-430 °C. Já no sistema alquídico, representado pela Figura 37-b, as DTGA foram deslocadas para as temperaturas 380-390 °C nas formulações intumescentes quando comparadas com os picos da resina alquídica pura e do branco.

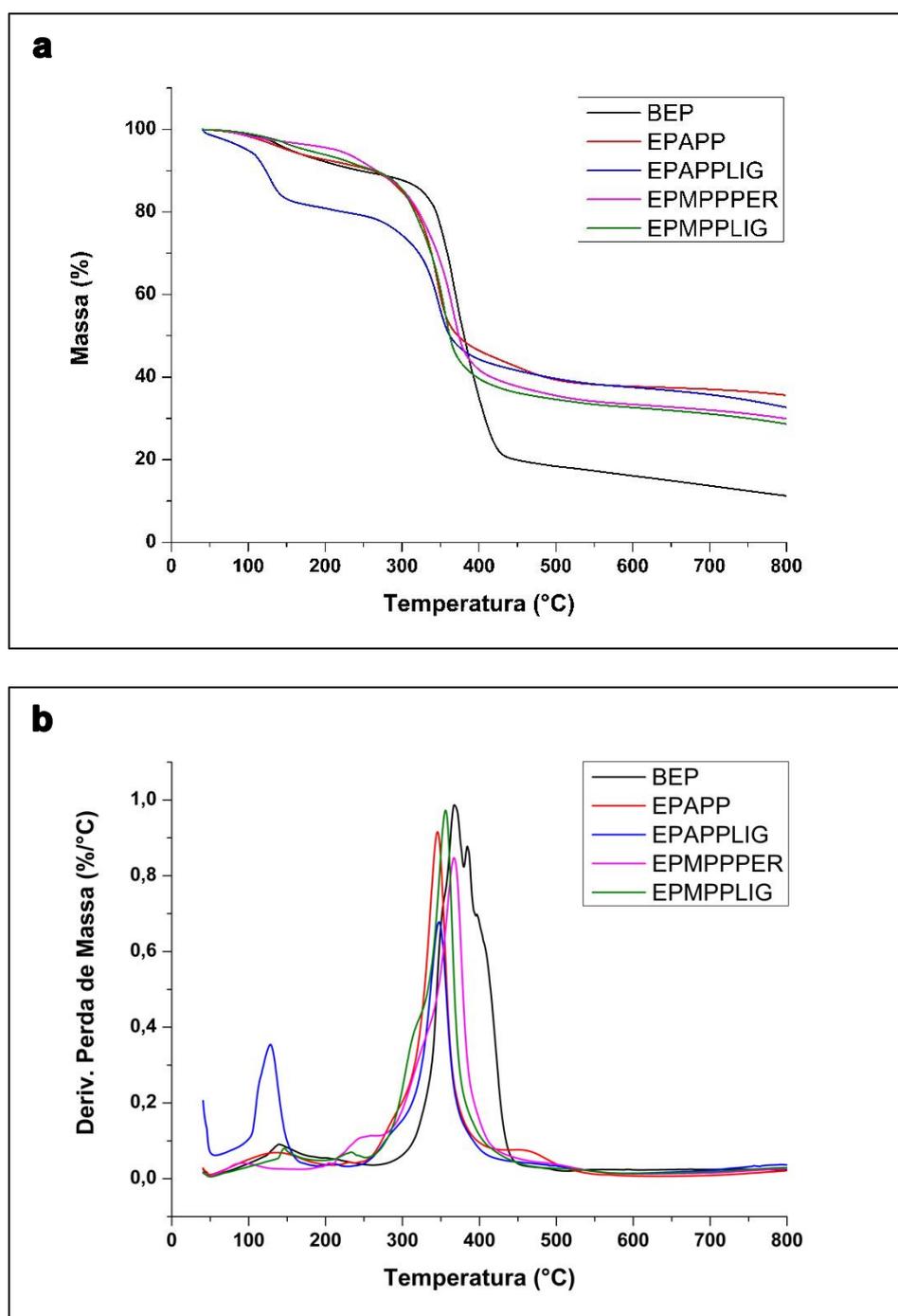


Figura 35. (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina epóxi em atmosfera inerte.

Para as amostras EPMPPER, ACMPPPER e ALMPPPER (Figuras 35-a, 36-a e 37-a respectivamente) observa-se a desidrogenação entre MPP e PER que ocorre a partir de 221 °C formando ésteres de fosfato, como verificado por PURI; KHANNA (2017). Entre 308 °C e 415 °C ocorre a degradação do MPP em ácido polifosfórico e a liberação gases não inflamáveis. Na mesma faixa de temperatura, inicia a expansão do revestimento e a formação da camada carbonosa.

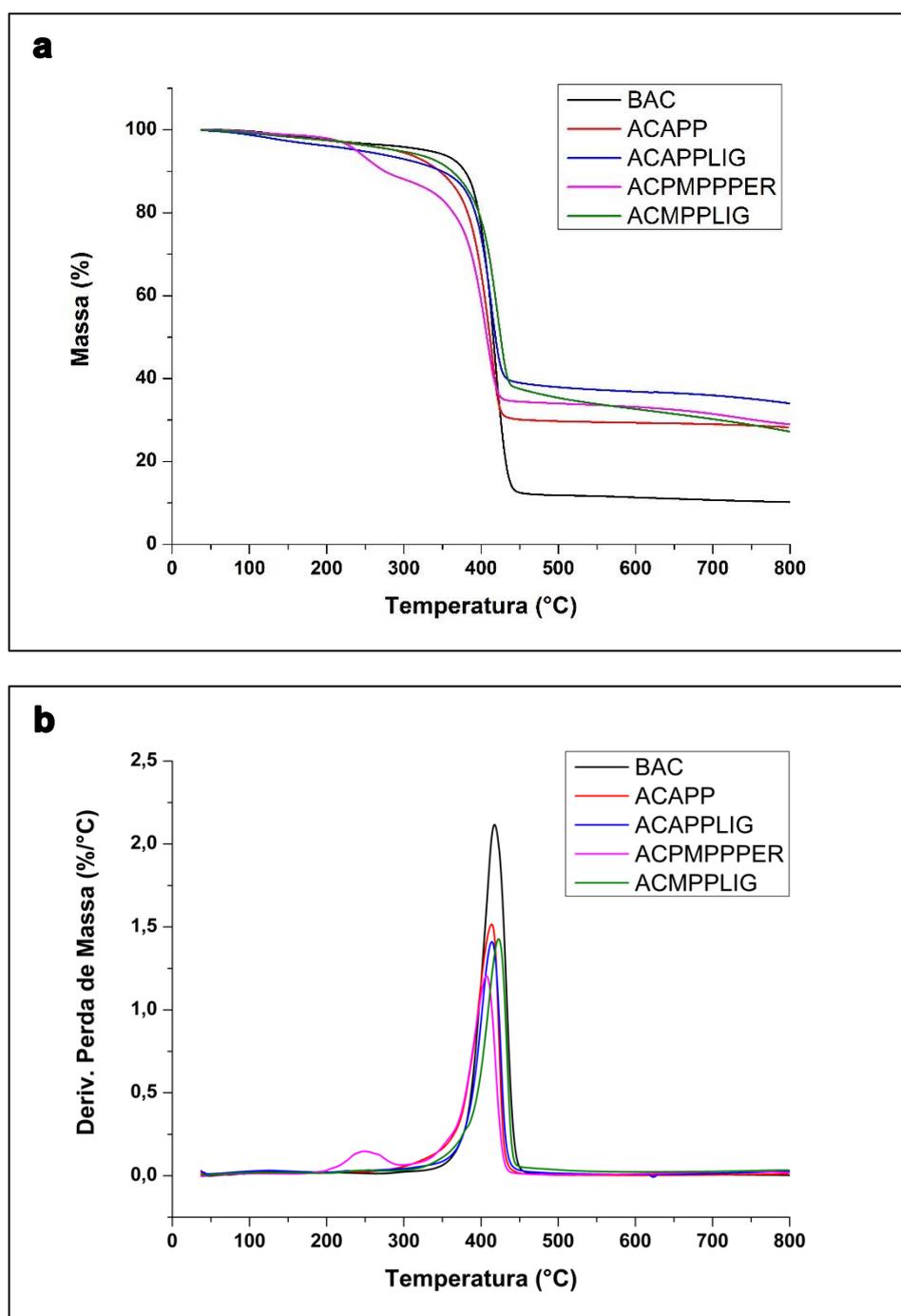


Figura 36. (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina acrílica em atmosfera inerte.

Picos nas curvas DTGA na região entre 220 °C e 300 °C referentes à degradação do grafite expansível foram observados nas formulações EPMPPPER e EPMPLIG do sistema epóxi e na ACMPPPER do sistema acrílico (Figuras 35-b e 36-b, respectivamente), entretanto este pico ficou mais evidente no sistema alquídico (Figura 37-b), podendo ser notado em todas as amostras intumescentes deste sistema de resina.

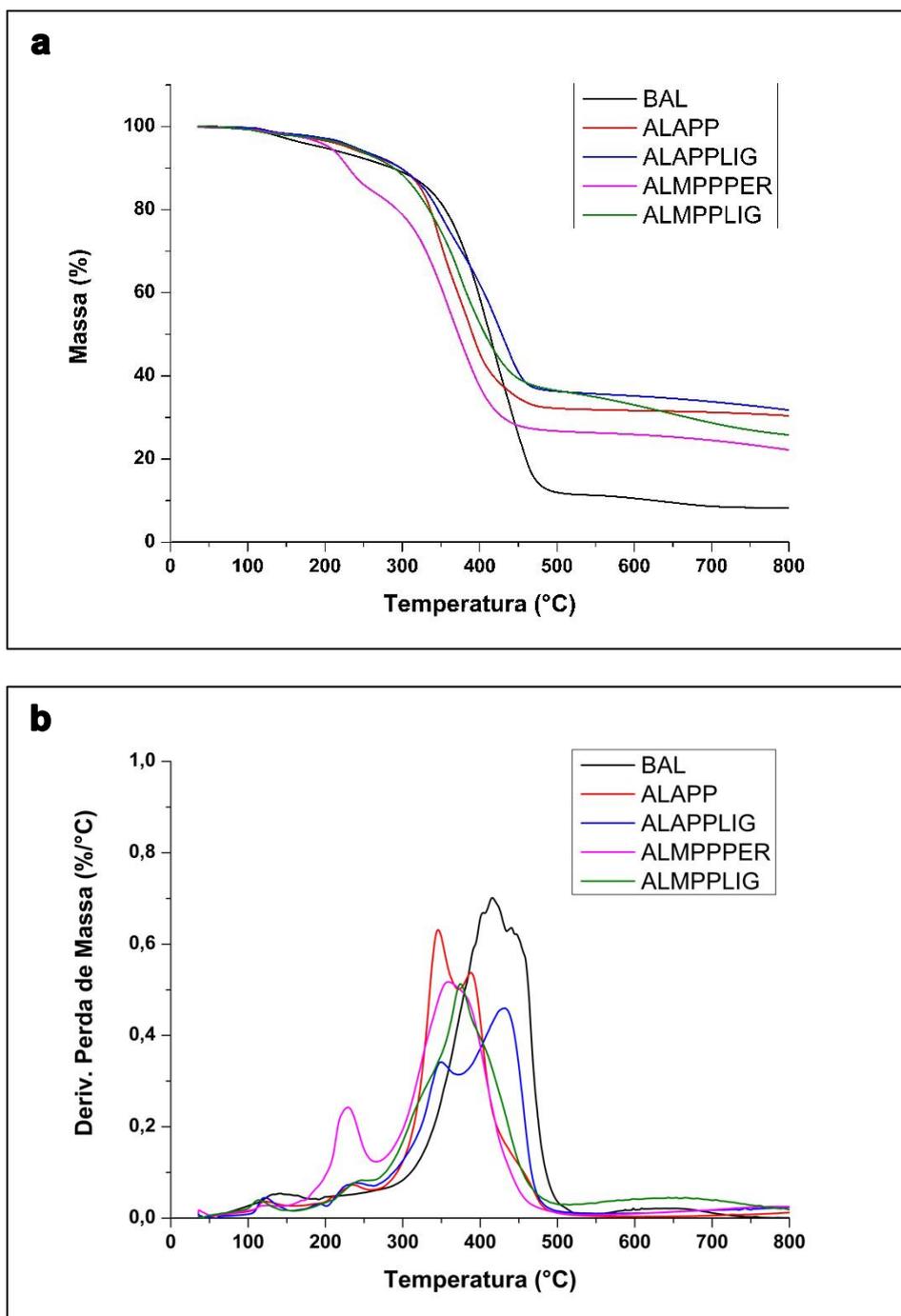


Figura 37. (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina alquídica em atmosfera inerte.

Um estudo feito por ULLAH; AHMAD (2014) evidenciou que, na presença de resina epóxi, o evento de degradação do grafite expansível pode ser deslocado para temperaturas próximas a 370 °C, sobrepondo-se ao evento de degradação da resina.

Além disso, os eventos específicos de decomposição da lignina também não foram observados nas amostras que a contém (EPAPPLIG, ACAPPLIG e ALAPPLIG) quando comparadas com as amostras sem a lignina (EPAPP, ACAPP e ALAPP). Os autores BREBU; VASILE (2010) afirmam que a lignina quando incorporada no revestimento pode interagir com os demais componentes formando outros compostos, um exemplo disso é a interação da lignina com as fontes de fósforo, a qual altera a distribuição de guaiacóis da lignina na decomposição e atuam como catalisadores para a cisão dos principais grupos funcionais.

5.2.3 Calor liberado pelas tintas

Além da técnica de TGA, as tintas também foram analisadas durante a reação de combustão, utilizando a técnica de MCC para medir a taxa de liberação de calor HRR, apresentado pelas Figuras 38, 39 e 40. Além disso, o calor total liberado (THR), o pico máximo de liberação de calor (pHRR) e a quantidade máxima de calor liberada por unidade de massa por grau de temperatura (HRC) de cada formulação estão apresentados na Tabela 6. O valor de THR foi obtido a partir da área sob as curvas de HRR *versus* temperatura com auxílio do *software* Origin.

Os autores HOWELL; SUN (2018) destacam que nos sistemas intumescentes, picos de liberação de calor de menor intensidade e mais largos em relação aos respectivos padrões, (como BEP, BAC e BAL deste trabalho) são observados, características de sistemas retardantes de chama. A partir da Tabela 6 são observadas diferenças nos valores de pHRR e THR entre as formulações de cada resina, também observadas nos valores de HRR. Esta diferença é mais perceptível quando são comparados os valores de pHRR os quais 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).

Tabela 6. Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria.

Revestimento	T (°C)	HRC (J/g-K)	pHRR (W/g)	THR (kJ/g)
Epóxi				
BEP	395,0	322,0	291,0	24,7
EPAPP	356,2	264,0	284,4	16,7
EPAPPLIG	351,9	210,0	197,0	12,6
EPMPPPER	376,3	265,0	256,2	17,7
EPMPLIG	373,6	244,0	237,5	16,5
Acrílico				
BAC	436,8	746,0	694,9	32,0
ACAPP	428,5	483,0	472,8	23,7
ACAPPLIG	411,7	386,0	374,7	19,1
ACMPPPER	427,6	441,0	433,6	20,0
ACMPPLIG	436,6	437,0	448,7	19,5
Alquídica				
BAL	435,7	857,0	798,7	32,0
ALAPP	356,7	145,0	136,0	17,5
ALAPPLIG	390,0	131,0	97,5	15,6
ALMPPPER	381,0	144,0	130,3	17,6
ALMPPLIG	378,9	137,0	107,4	16,1

As amostras do sistema epóxi e alquídico (Figuras 38 e 40, respectivamente) apresentaram picos de liberação de calor mais largos em relação ao pico do sistema acrílico (Figura 39), ou seja, liberam calor em uma maior faixa de temperatura. Esse comportamento é semelhante ao apresentado por retardantes de chama, indicando uma elevada estabilidade térmica.

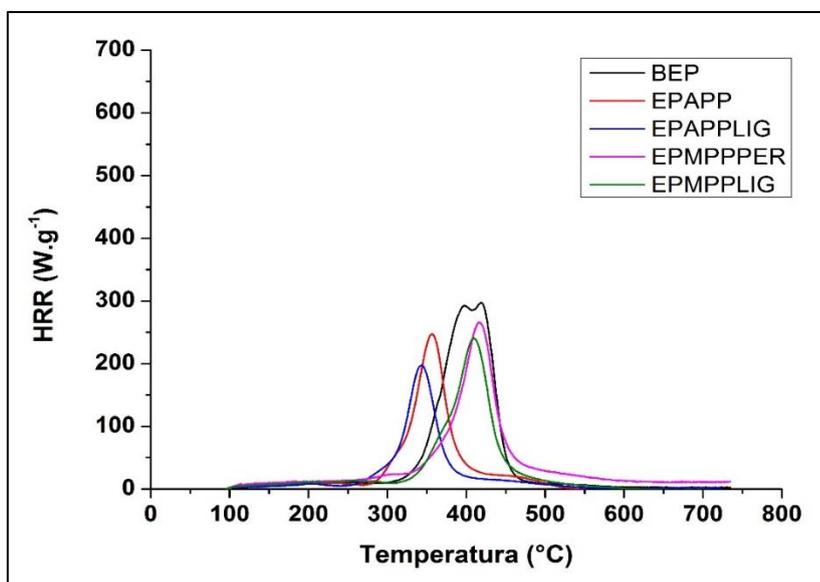


Figura 38. HRR versus temperatura das tintas à base de resina epóxi.

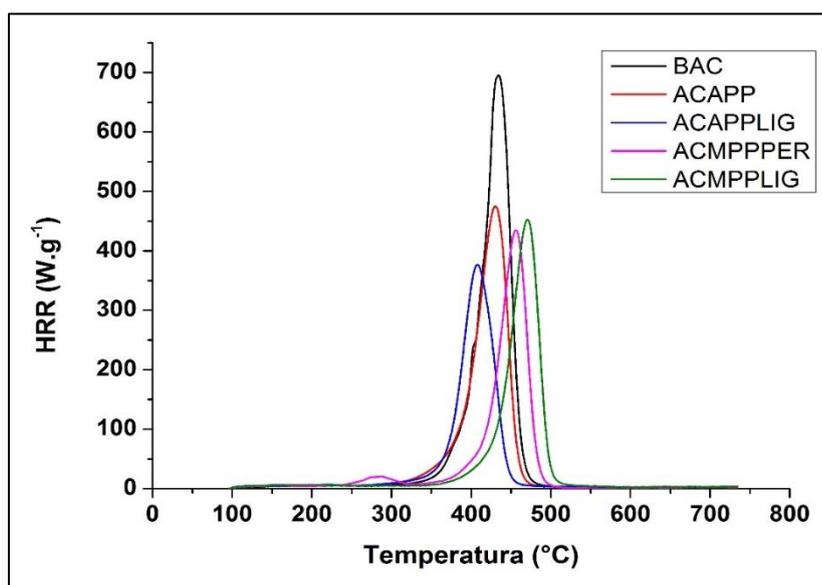


Figura 39. HRR versus temperatura das tintas à base de resina acrílica.

Na Figura 39 e considerando os valores de pHRR apresentados na Tabela 6, observa-se que as amostras intumescentes do sistema acrílico apresentam valores elevados em comparação com as demais resinas, o que está relacionado com o alto valor de calor liberado na degradação das ligações ésteres, conforme já constatado por estudos anteriores de BENIN; DURGANALA; MORGAN (2012) e SONNIER *et al.* (2017).

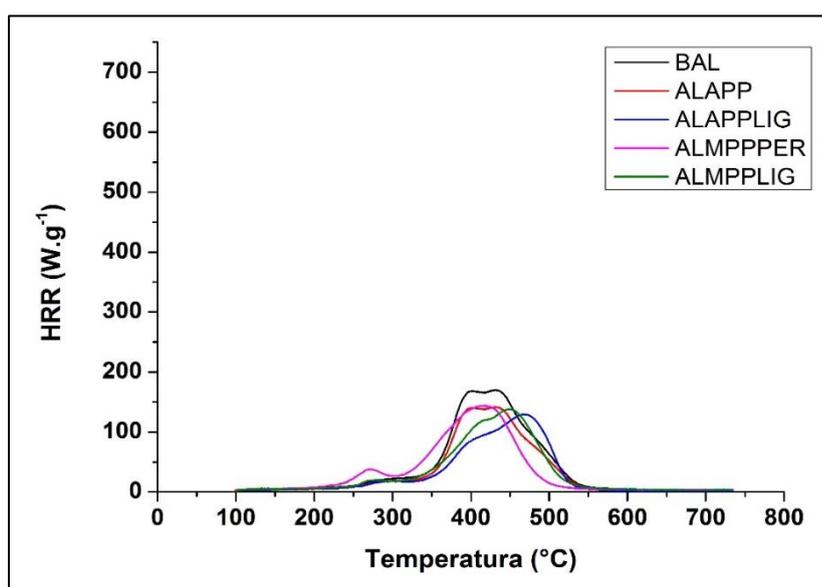


Figura 40. HRR versus temperatura das tintas à base de resina alquídica.

Por causa de sua estrutura química, altamente aromática, a resina alquídica libera calor numa taxa inferior as demais resinas testadas, como é observado na Figura 40. Isto ocorre pois, ao serem submetidos ao aumento de temperatura, estes grupos funcionais presentes na resina não contribuem significativamente no THR, não ocorrendo o mesmo com a resina epóxi por possuir grupos funcionais que contribuem para a liberação de calor, SONNIER *et al.* (2017).

Um ponto a se destacar, é a excelente contribuição da lignina junto ao APP na diminuição da liberação de calor das tintas, como é possível verificar na Tabela 6. As amostras EPAPPLIG, ACAPPLIG e ALAPPLIG foram as que apresentaram os menores valores de HRR e por consequência dos demais parâmetros, comprovando a eficiência da lignina como fonte de carbono para sistemas intumescentes. Entretanto, as amostras EPMPLIG, ACMPLIG e ALMPPLIG, embora apresentem valores baixos de HRR, apresentaram um baixo desempenho no ensaio de resistência a chama.

5.2.4 Avaliação dos componentes voláteis liberados durante o processo de queima das tintas intumescentes

A identificação dos componentes voláteis que são formados durante o processo de queima dos revestimentos intumescentes é fundamental para determinar se estes apresentam riscos por liberar gases tóxicos quando em contato com uma chama. Os cromatogramas estão apresentados nos Anexos 1 à 9 deste trabalho e as Tabelas 7 à 15 apresentam os gases observados na pirólise das amostras.

Analisando os gases resultantes da utilização da técnica Py-CG/MS das amostras do sistema epóxi, verifica-se que a resina pura juntamente com o óxido metálico (amostra BEP, Tabela 7) formou principalmente compostos fenólicos (fenol, metilfenol, etilfenol e bisfenol), além de compostos alifáticos e aromáticos, sendo que todos estes compostos são inflamáveis. Estes resultados já eram esperados, pois são confirmados em estudos anteriores realizado por CHEN *et al.* (2019). Também é possível verificar a presença de aminas aromáticas, a qual pode ser explicada devido ao agente de cura utilizado nesta resina fazer parte deste grupo funcional.

Tabela 7. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra BEP.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
BEP	6,650	Ácido carbônico	200.136
	7,033	Pirimidina	110.346
	10,449	Fenol	1.915.024
	10,964	Benzociclobuteno	121.406
	12,033	Fenol	1.881.545
	13,692	Fenol	83.823
	15,411	Fenol	602.177
	16,651	Fenol	219.913
	16,779	1,3,2-Dioxafosfolano	118.067
	19,651	3-Octadecano	910.418

Geralmente, as estruturas aromáticas desempenham um papel importante na formação de uma camada carbonosa estável. Durante a expansão, os gases pirolíticos sairão para produzir o efeito de expansão, a alta concentração instantânea de produtos gasosos leva a mistura gasosa acima dos limites de inflamabilidade, resultando na extinção da chama ZHANG *et al.* (2015).

Tabela 8. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra EPAPP.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
EPAPP	6,659	1-Decanamina	776.336
	7,033	Pirimidina	79.810
	10,469	Fenol	2.931.822
	10,968	Benzociclobuteno	65.180
	11,133	2-Alifenol	90.249
	12,015	Fenol	2.992.518
	12,341	Decano	122.289
	13,290	3-Etilfenol	78.262
	13,688	Fenol	80.603
	14,061	Cinamaldeído	92.308
	14,240	4-Etilfenol	143.809
	14,739	3-Dodecano	476.559
	15,408	3-(1-metiletil)-fenol	1.474.692
	16,650	m-Tert-butilfenol	962.169
	16,795	p-Isopropilfenol	3.160.054
	18,296	7-Tetradecano	270.039
	19,643	1-Docoseno	954.611
	19,976	2-Benzilidenociclopentanona	250.484
22,706	1-Nonadecano	250.688	

Para a amostra EPAPP (Tabela 8), além das principais estruturas resultantes da pirólise da amostra branco BEP, outros compostos contendo anel benzeno e alcanos foram detectados em seus produtos de pirólise. Portanto, pode-se supor que ocorreu algum tipo de interação química entre o APP e a resina epóxi juntamente com o seu endurecedor, que promoveu a formação dessas estruturas, DONG *et al.* (2016). Para o processo de desidrogenação e catálise do APP deve desempenhar um papel importante. Durante este processo, os pequenos fragmentos moleculares dos produtos de decomposição da resina epóxi podem se reorganizar, levando à formação destas novas estruturas aromáticas presentes na EPAPP.

Tabela 9. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra EPAPPLIG.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
EPAPPLIG	2,950	Acetato de amônio	80.443
	6,679	1-Decanamina	776.336
	7,050	3-Aminopiridina	24.299
	10,41	Fenol	64.512
	10,761	Acetato de 1,2-dimetilpropil	42.399
	11,118	Benzociclobuteno	28.245
	11,133	2-Alifenol	90.249
	11,998	2-Metilfenol	772.047
	12,330	1-Octanol	108.586
	14,734	2-Metil, Z-7,8-epóxihexadecano	36.953
	14,734	3-Dodecano	36.953
	16,205	1-Undecanol	87.791
	16,639	m-Tert-butilfenol	27.154
	16,760	p-Isopropilfenol	29.594
	16,990	Álcool 4-butilbenzil	20.327
	17,212	Benzociclociclobuteno-1,2-diona	66.684
	18,289	1-(eteniloxi)-octadecano	270.039
	19,640	1-Docoseno	709.660
	22,709	1-Eicosanol	169.442
25,453	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	39.005	

Já na amostra com a presença de lignina EPAPPLIG (Tabela 9), além dos compostos verificados na EPAPP, houve a formação de álcoois e outros alcanos. Os compostos liberados pela lignina dependem, da origem do vegetal da qual a lignina foi extraída e do modo de seu processamento. Neste trabalho a lignina utilizada é a lignina kraft de eucalipto e as substâncias aromáticas do tipo guaiacil, seringil e catecol que foram detectadas após a pirólise da lignina pura literatura por HÁZ *et al.* (2013) e ZHANG *et al.* (2012)-b, não se mostraram presentes em

nenhuma amostra quando incorporada na tinta, o que também faz concluir que estes compostos podem ter reagido com os demais componentes da tinta formando os novos gases observados nas amostras.

Tabela 10. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra BAC.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
BAC	5,876	Tolueno	1.237.179
	6,314	Diacrilato de etileno	4.970.978
	6,522	3-Etil-2-hexano	621.761
	6,738	3-Octano	96.075
	7,942	Etilbenzeno	444.578
	8,665	Benzeno	13.753.160
	9,819	Benzeno	253.260
	10,601	α -metil-estireno	609.848
	11,493	Octano	1.786.060
	11,913	Benzeno	141.242
	12,001	Benzeno	29.813
	12,203	Benzeno	98.385
	15,478	Ácido 2-propanoico	4.841.581
	23,619	Benzeno	1.554.915

Para o sistema acrílico (Tabelas 10, 11 e 12), mostra-se presente em todas as amostras picos bem definidos com o composto de diacrilato de etileno, o qual é um monômero acrílico utilizado como matéria prima na fabricação desta resina de acordo com OSETE-CORTINA; DOMÉNECH-CARBÓ (2006) e MAO; OHTANI; TSUGE (1995). Outrossim, a liberação de α -metil-estireno também ocorreu em ambas amostras, o que faz sentido devido a resina ser um copolímero acrílico-estirenado. Para a amostra branco, além dos compostos já mencionados, num modo geral, esta amostra tem predominantemente compostos aromáticos contendo benzeno e seus isômeros, tolueno, octano e ácido carboxílico.

As amostras ACAPP e ACAPPLIG (Tabelas 11 e 12, respectivamente) liberaram um composto contendo fósforo proveniente do APP no tempo de retenção em torno de 6,5 min, de acordo com CHEN *et al.* (2019), a liberação do ácido difosfórico liberam os radicais livres de fósforo $PO\cdot$ e $PO_2\cdot$ que capturam os radicais livres $H\cdot$ e $HO\cdot$ durante o processo de combustão, desempenhando um efeito antichama.

Tabela 11. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ACAPP.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
ACAPP	5,873	Tolueno	939.714
	6,298	Diacrilato de etileno	1.918.820
	6,519	Ácido difosfórico	1.899.133
	6,732	3-Octano	1.195.350
	7,941	Etilbenzeno	548.338
	8,637	Benzeno	9.948.645
	9,817	Benzeno	185.358
	9,938	Hexanal	168.953
	10,598	α -metil-estireno	898.311
	11,493	Octano	1.818.482
	11,914	Benzeno	127.334
	12,001	1-Propilbenzeno	227.888
	12,199	Benzeno	113.315
	14,141	1,2-Di-hidronaftaleno	207.011
	14,716	Etanol	589.705
	15,565	Ácido 2-propanoico	2.429.863
	18,334	α -Tetralona	617.575
	20,688	Bibenzil	597.658
23,619	Benzeno	1.554.915	
24,694	1-Buteno	338.755	

Os alquídicos são preparados por polimerização por condensação de três tipos de monômeros, anidrido ftálico ou ácido tereftálico e ácidos graxos ou óleos triglicerídeos (após alcoólise) e um diol ou glicol. A formação de filme envolve evaporação do solvente e reticulação oxidativa das cadeias laterais de ácido insaturado que prossegue através da formação de hidroperóxidos. Os hidroperóxidos se decompõem na presença dos secantes catalíticos e formam mais radicais ($RO\cdot$, $ROO\cdot$), que podem reagir entre si ou com grupos insaturados para formar ligações químicas entre as cadeias laterais e afetar o processo de secagem. A reação de auto-oxidação leva a uma maior reticulação, resultando na formação de aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos, conforme explica MALLÉGOL; GARDETTE; LEMAIRE (2000) e VAN GORKUM; BOUWMAN (2005).

Tabela 12. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ACAPPLIG.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
ACAPPLIG	5,884	Tolueno	1.580.840
	6,309	Diacrilato de etileno	3.328.083
	6,529	Ácido difosfórico	1.747.244
	6,743	3-Octano	1.248.031
	7,950	Etilbenzeno	536.327
	8,662	Benzeno	13.183.428
	9,822	Benzeno	319.127
	9,942	Hexanal	293.030
	10,607	α -metil-estireno	914.051
	11,506	Octano	2.665.982
	11,917	Benzeno	238.978
	12,006	1-Propilbenzeno	178.333
	12,203	Benzeno	131.248
	13,937	Ácido adípico	795.107
	14,140	1,2-Di-hidronaftaleno	226.844
	14,470	1,4-Di-hidronaftaleno	176.878
	14,738	Etanol	837.087
	15,481	Ácido 2-propanoico	5.097.292
	18,334	α -Tetralona	633.676
	18,941	Quinolina	198.411
	20,689	Bibenzil	592.410
	23,621	Benzeno	1.077.315
	23,773	1,2-Difenilciclopropano	335.079
24,700	Benzeno	483.987	
24,801	Ácido ditiocarbâmico	71.035	
25,029	1,2-Di-hidro-1-fenilnaftaleno	226.553	

Os resultados de Py-GC/MS para o sistema alquídico (Tabelas 13, 14 e 15) mostraram a liberação do principal componente deste sistema: o ácido ftálico ou anidrido ftálico. Também foram identificados aldeídos como o hexanal e ácido benzóico, o que é confirmado por outros estudos já realizados por WEI; PINTUS (2013) com a pirólise de resinas alquídicas.

Tabela 13. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra BAL.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
BAL	6,518	Hexanal	31.078
	8,589	Estireno	30.154
	17,215	Ácido Ftálico	66.032
	27,838	5-benzil-2-terc-butil-6-metil-1,3-dioxane-4-ona	31.432

Tabela 14. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ALAPP.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
ALAPP	2,243	Ácido propanoico	109.016
	3,252	3-Metilfurano	304.130
	3,935	Benzeno	149.431
	4,676	1,4 Dioxano	72.505
	5,866	1,3,5-Cicloheptatrieno	255.779
	6,511	Hexanal	103.619
	7,938	Etilbenzeno	178.671
	8,116	p-xileno	32.141
	8,598	Estireno	1.161.214
	10,600	3-Metil-3-fenilazetidina	163.013
	10,660	Benzonitrila	296.298
	10,752	2-Pentilfurano	52.415
	14,461	Ácido benzoico	215.394
	17,336	Ácido ftálico	3.204.530
19,073	(1H)-Isoindol-1,3(2H)-diona, 2-metil	172.653	

Um dos aspectos que chama atenção é a formação de furanos e benzonitrila nas amostras ALAPP e ALAPPLIG, como demonstra as Tabelas 14 e 15, respectivamente. Entretanto é importante ressaltar que a resina alquídica por si só não gera estes produtos na sua pirólise, o que é comprovado pelos resultados da amostra BAL (Tabela 13). Sendo assim, a formação destes compostos ocorreu a partir da reação da resina com os outros componentes do sistema intumescente. No entanto, a formação de furanos na ALAPPLIG pode ter sido motivada pela presença da lignina, uma vez que os grupos cetona, álcoois, alcanos, furanos, benzeno, naftalenos, fenóis, benzoaldeídos e ésteres podem ser observados em sua pirólise segundo ZHANG *et al.* (2012)-b.

Tabela 15. Gases detectados pela técnica Py-GC/MS da amostra ALAPPLIG.

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Nome	Abundância
ALAPPLIG	2,232	Ácido propanoico	124.159
	2,340	1,4-Pentadieno	62.786
	2,555	Ciclopentadieno	37.557
	2,790	Ciclopentano	73.523
	2,886	4-Amino-1-butanol	69.233
	2,984	Cis-1-etil-2-metilciclopropano	121.091
	3,248	3-Metilfurano	304.130
	3,941	Benzeno	165.161
	4,158	2-Metilfurano	81.705
	4,351	Diidropirano	137.535
	4,682	1,4 Dioxano	75.896
	5,876	1,3,5-Cicloheptatrieno	218.998
	6,303	2-Octano	94.052
	6,517	Hexanal	61.678
	7,081	1,4-Octadiano	52.229
	7,943	Etilbenzeno	254.951
	8,116	p-xileno	67.905
	8,606	Estireno	2.573.118
	10,303	9-Heptadecanol	161.279
	10,606	α -metil-estireno	233.852
	10,660	Benzonitrila	178.780
	10,752	2-Pentilfurano	241.016
	14,376	Ácido benzoico	240.670
17,313	Ácido ftálico	2.822.749	
18,303	7-Tetradecano	169.863	
19,085	(1H)-Isoindol-1,3(2H)-diona, 2-metil	532.579	
20,041	6-Metil-octadecano	209.924	

Por fim, o resultado mais importante na análise Py-GC/MS foi a ausência de cianetos, fosfinas e dioxinas, compostos extremamente tóxicos que inviabilizariam o uso comercial desta tinta. Entretanto, houve o aparecimento de furanos e benzonitrilas, principalmente no sistema alquídico, os quais são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Dessa forma, outras fontes de fósforo e carbono devem ser estudadas para a utilização no sistema alquídico, de maneira em que não haja a formação destes gases. Este pode ser também um motivo no qual não se tenha muitas opções comerciais de tintas intumescentes com a utilização da resina alquídica, já que esta restringe ainda mais as opções de componentes a serem utilizados.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA CARBONOSA

5.3.1 Morfologia da camada carbonosa – Microscopia Óptica (MO)

Como mencionado, a camada carbonosa formada a partir da exposição das tintas à fonte de calor, é de extrema importância para a efetividade do sistema retardante de chama. As micrografias dos topos das camadas formadas nas formulações à base de epóxi, acrílica e alquídica são apresentadas nas Figuras 41, 42 e 43, respectivamente. Nas amostras branco de cada resina BEP, BAC e BAL (Figuras 41-a, 42-a e 43-a) é possível visualizar que não houve formação de uma camada carbonosa, devido à estas não possuírem os componentes intumescentes em sua formulação. Observa-se unicamente a presença apenas de uma camada fina da resina degradada em ambas as amostras e uma grande concentração do TiO_2 (aglomerado branco). Isto ocorre porque a elevada temperatura da chama degradou em maior parte as fontes orgânicas, permanecendo em abundância o composto inorgânico, ocasionando o aquecimento da placa e a perda de propriedades do substrato, como pode ser observado nos resultados do ensaio de queima (Figuras 29, 30 e 31).

Para todas as formulações contendo grafite expansível, são observadas as estruturas vermiculares chamadas *wormlikes* que já foram mencionadas em outros estudos por KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI (2012) e ZHAO; PANG; LIN (2016). Os autores comentam que essas estruturas são formações típicas oriundas da expansão irreversível do grafite através do afastamento interlamelar causado pela degradação do H_2SO_4 presente em sua estrutura. Também, observou-se que as camadas carbonosas das formulações contendo grafite expansível, com exceção das amostras EPMPLIG, ACMPLIG e ALMPLIG, são porosas e favorecem a efetividade protetora da camada, ALONGI; HAN; BOURBIGOT (2014) e WLADYKA-PRZYBYLAK; KOZLOWSKI (1999).

Embora a presença de poros na camada carbonosa seja necessária, quando a quantidade de poros é muito elevada, eles acabam se conectando e formando caminhos que facilitam a passagem de calor e por consequência elevando a temperatura do substrato. Este fenômeno ocorreu para as amostras contendo lignina e MPP (EPMPLIG, ACMPLIG) Figura 41-e e Figura 42-e, pois as camadas formadas nos sistemas epóxi e acrílico apresentaram uma quantidade excessiva de poros, fazendo com que a chama chegasse até a placa, prejudicando a proteção da mesma.

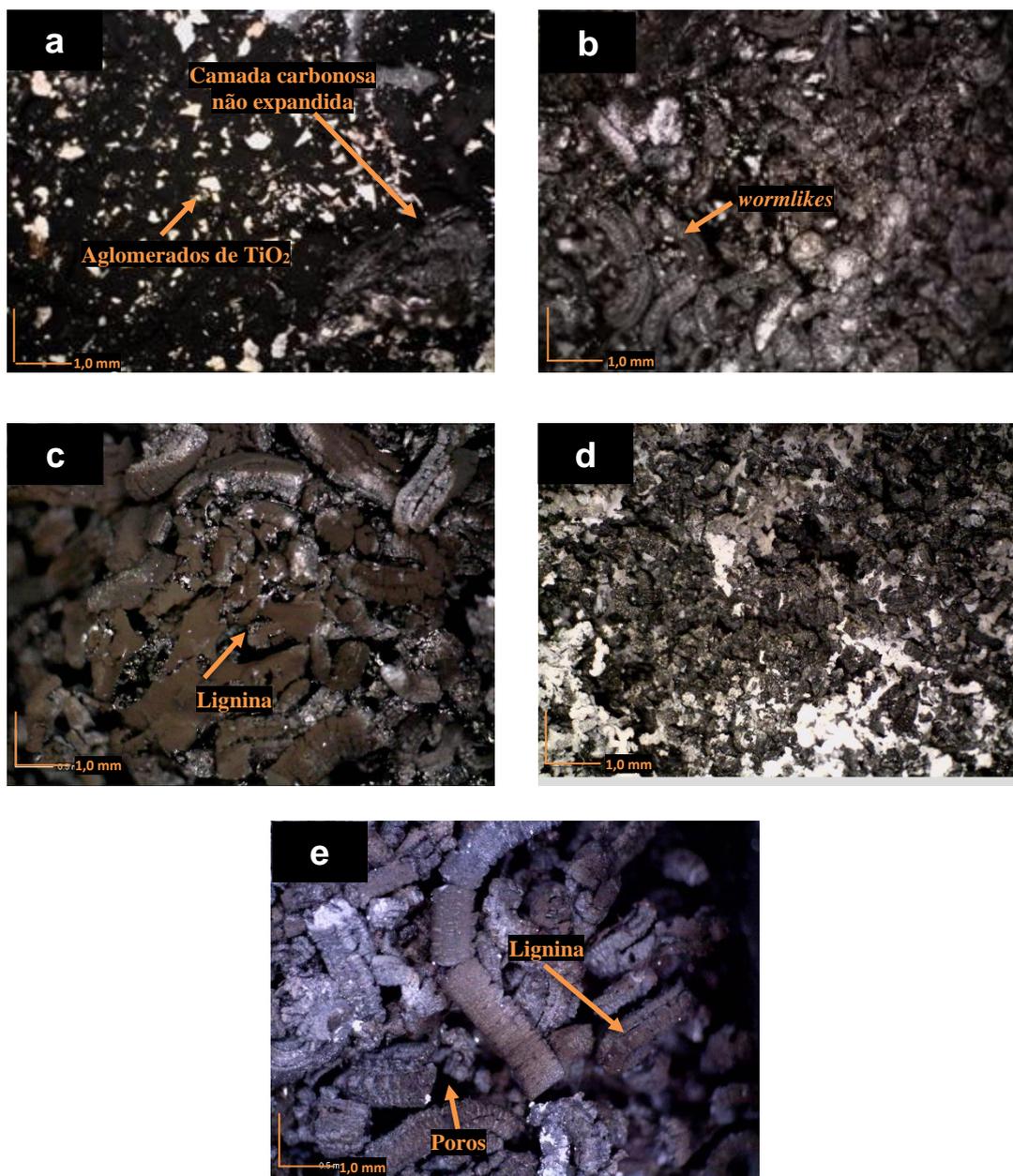


Figura 41. MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BEP, (b) EPAPP, (c) EPAPPLIG, (d) EPMPPPER, (e) EPMPLIG.

Para a mesma formulação do sistema alquídico, ALMPPLIG (Figura 43-e), pode-se observar que houve apenas expansão do grafite expansível, mas não da tinta como um todo. O grafite após a sua expansão não se manteve fixo no revestimento, ficando apenas a resina com aspecto “*melting*”. Este fato pode ter ocorrido pela incompatibilidade dos componentes desta formulação, acarretando na ausência da condição química e reológica ideal para a expansão e formação da camada carbonosa protetora. Já sabemos que a lignina possui interação química com os agentes fosforados conforme estudo BREBU; VASILE (2010) e como a resina alquídica possui vários grupos funcionais bem como presença de ácidos graxos, isto pode ter sido um

agravante para esta condição.

Nas amostras contendo polifosfato de melamina e PER, Figuras 41-d, 42-d e 43-d, observa-se que há formação de uma película branca sobre os *wormlikes* do grafite expansível, demonstrando que o grafite arrasta o TiO_2 e o MPP para a superfície da camada carbonosa. Nas amostras contendo lignina do sistema epóxi, Figuras 41-c e 41-e, é possível verificar resíduo de lignina sobre o grafite expansível devido a sua cor marrom avermelhada.

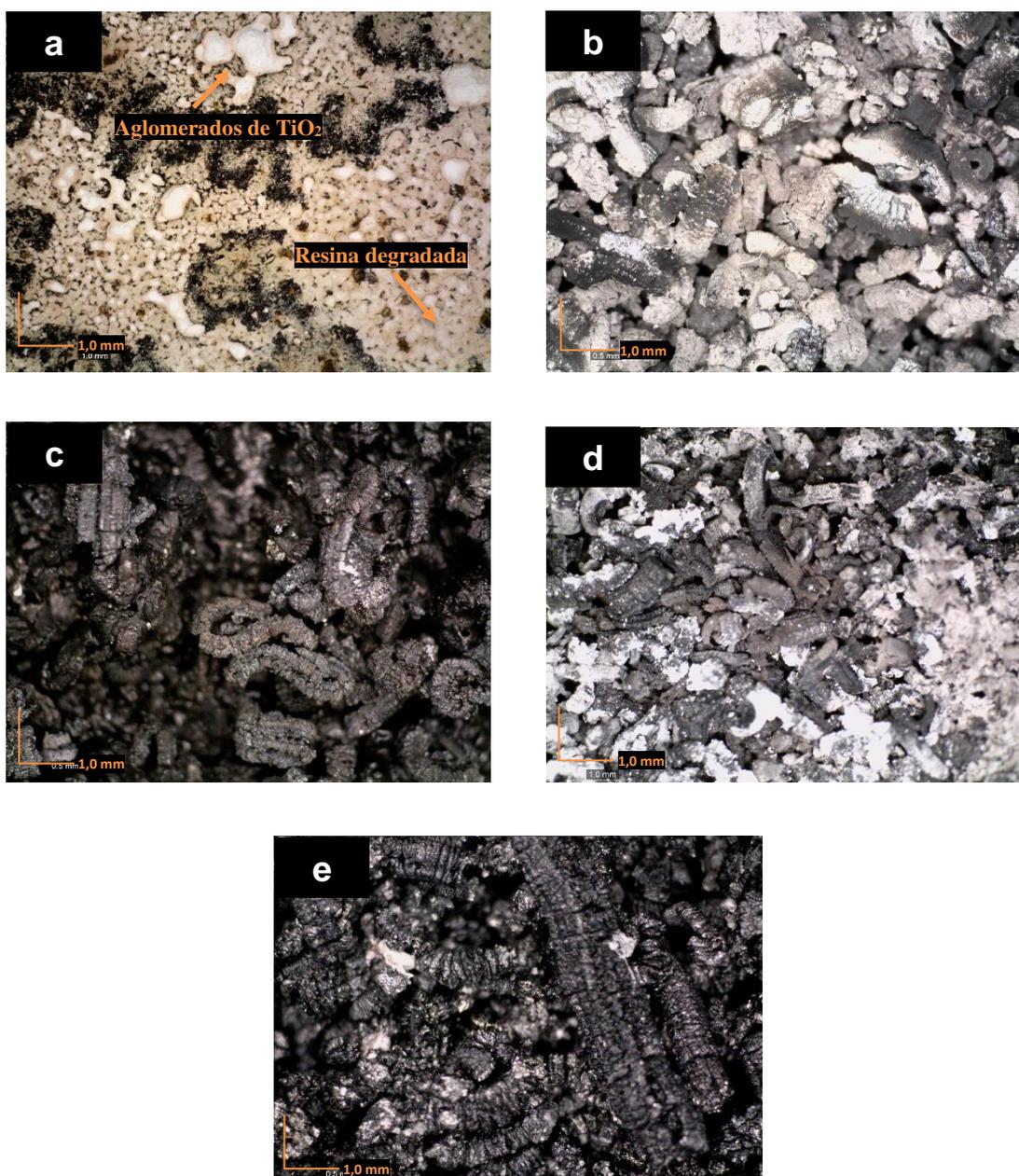


Figura 42. MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BAC, (b) ACAPP, (c) ACAPPLIG, (d) ACMPPPER, (e) ACMPLIG.

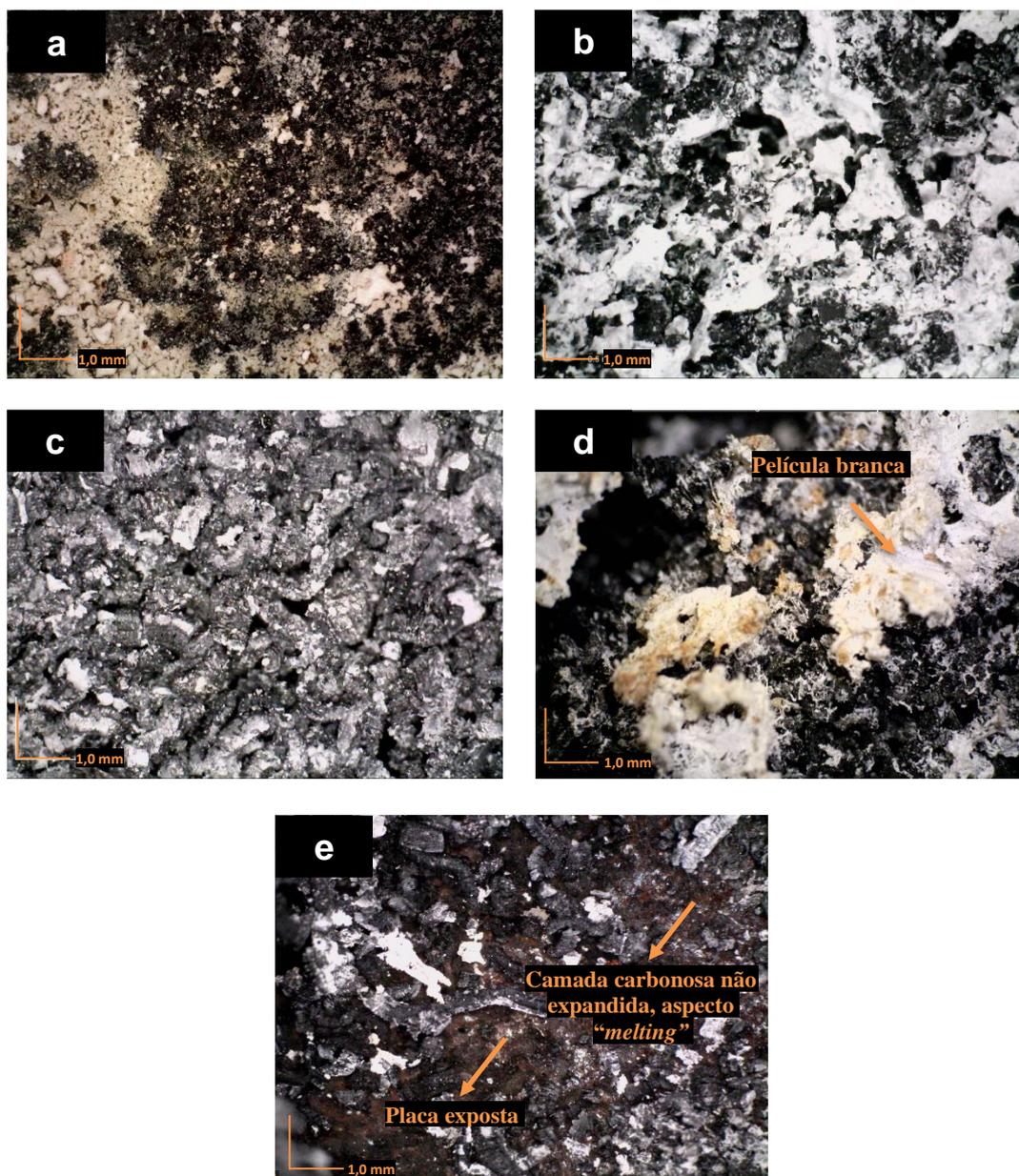


Figura 43. MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BAL, (b) ALAPP, (c) ALAPPLIG, (d) ALMPPPER, (e) ALMPPLIG.

5.3.2 Morfologia da camada carbonosa – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da análise de MEV do interior da região central da camada intumescente expandida estão representadas pelas Figuras 44, 45 e 46. As formulações BEP, BAC e BAL, Figuras 44-a, 45-a e 46-a, respectivamente, apresentaram apenas a morfologia da resina degradada e craquelada, sem a camada intumescente, ficando em evidência o resíduo de TiO_2 , como já era esperado e visto na análise de MO. Já as amostras EPAPP, ACAPP e ALAPP, Figuras 44-b, 45-b e 46-b, apresentaram estruturas semelhantes entre si, possuindo poros e

revelando uma morfologia coesa favorecendo o desempenho desta formulação na proteção térmica, SONG *et al.* (2018). Também consegue-se ver nitidamente o grafite em sua forma expandida, ocasionando a formação dos *wormlikes*, confirmando resultados obtidos na MO.

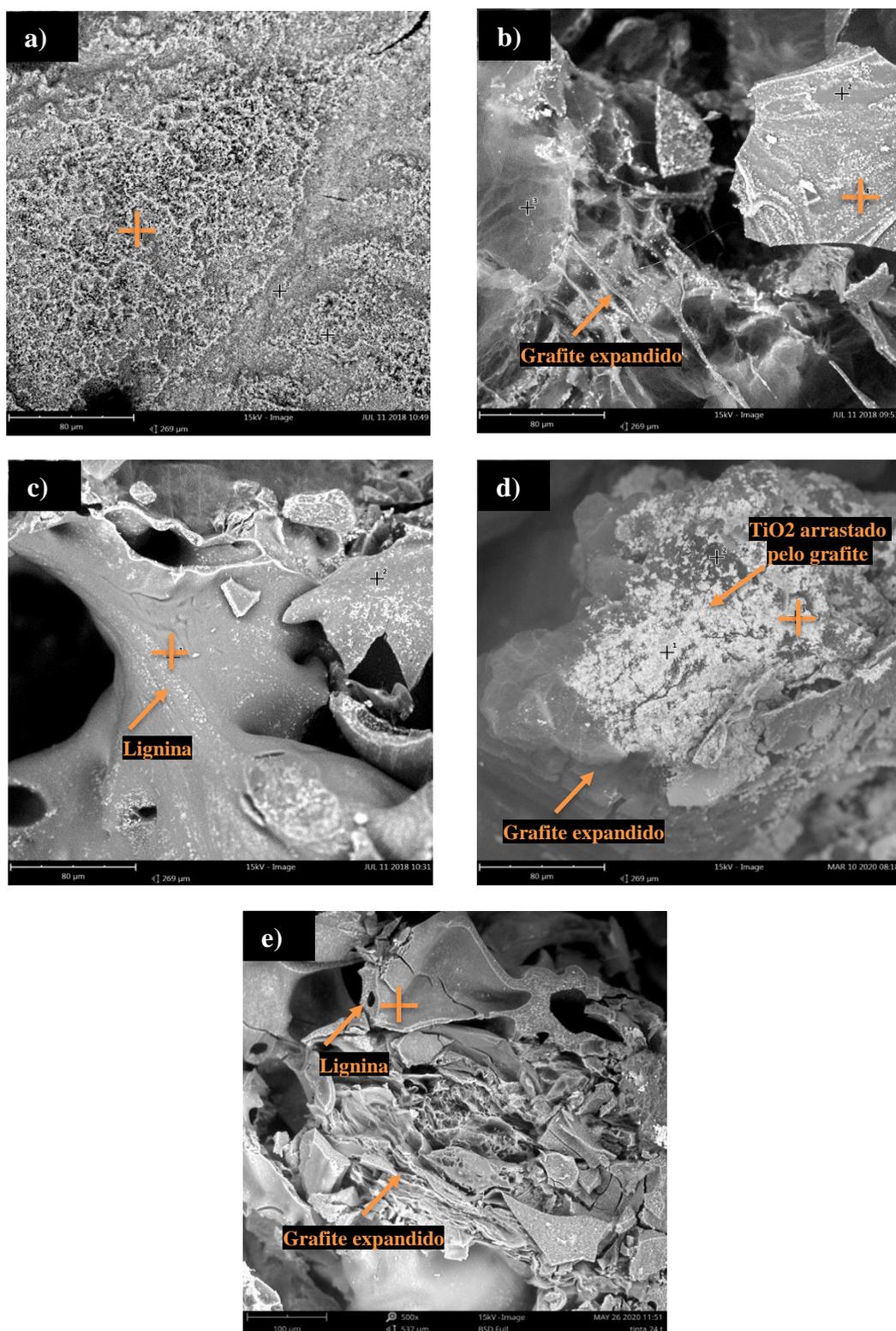


Figura 44. MEV das camadas carbonosas das formulações (a) BEP, (b) EPAPP, (c) EPAPPLIG, (d) EPMPPPER, (e) EPMPLIG.

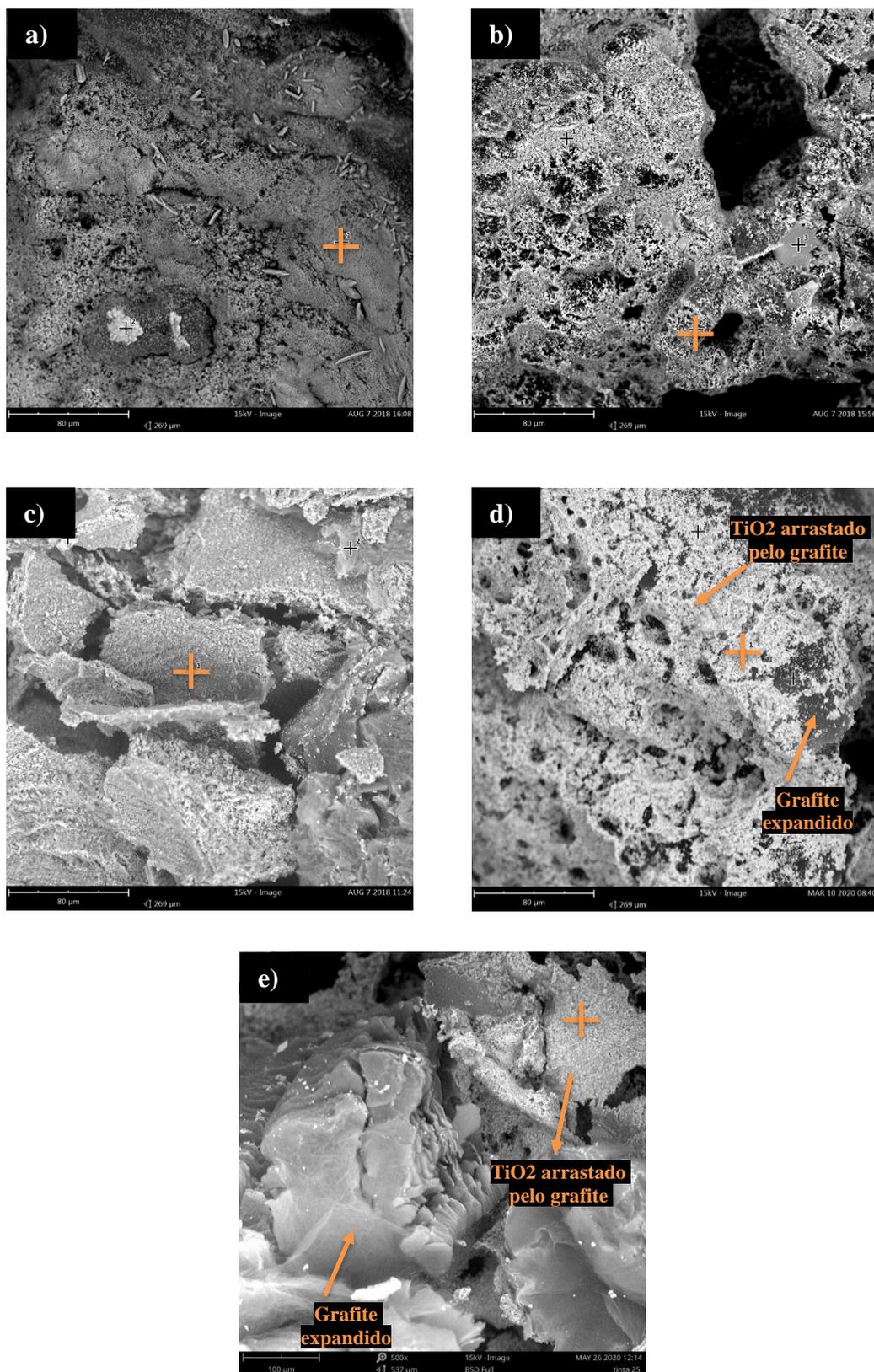


Figura 45. MEV das camadas carbonosas das formulações (a) BAC, (b) ACAPP, (c) ACAPPLIG, (d) ACMPPPER, (e) ACMPLIG.

As amostras EPAPPLIG, ACAPPLIG e ALAPPLIG, Figuras 44-c, 45-c e 46-c, apresentam uma morfologia fibrosa a qual é consequência da adição da lignina, além disso, é possível identificar uma estrutura coesa com poros, favorecendo o desempenho destas formulações na proteção térmica. No entanto, o aparecimento da lignina na morfologia da epóxi se destacou das demais, houve o aparecimento de tubos, aspecto que não ficou aparente no sistema acrílico e alquídico. Na amostra ACAPPLIG, pode-se verificar um aspecto mais quebradiço, o que é explicado devido à alta dureza deste tipo de resina, além disso a adição da lignina ajuda a aumentar esta propriedade.

As formulações contendo o polifosfato de melamina e PER, EPMPPPER, ACMPPPER e ALMPPPER, Figuras 44-d, 45-d e 46-d, apresentaram estruturas semelhantes entre si, como visto na MO, é possível verificar o arraste do óxido metálico para a superfície pela expansão do grafite, formando um recobrimento branco sob este. Pela análise de EDS é possível verificar que para ambos os sistemas de resina, que estas amostras obtiveram uma menor quantidade de fósforo presente na camada carbonosa. Isto pode ser explicado, uma vez que o MPP utilizado neste trabalho possui apenas 13% de fósforo em sua composição, sendo que o APP pode conter até 30% segundo CAO *et al.* (2011). Além disso, a ALMPPPER, apresentou em sua morfologia grandes poros, o que pode explicar o desempenho inferior desta amostra na proteção antichama nos resultados do ensaio de queima (Figura 31, página 68).

Nas formulações de MPP com a lignina é possível verificar um aspecto quebradiço, Figuras 44-e, 45-e e 46-e, o que pode ter influenciado negativamente na proteção contra o fogo como foi visto no ensaio de resistência a chama, Figuras 29, 30 e 31. Além disso, observou-se na amostra ALMPPLIG que a resina formou uma cobertura sobre o grafite expandido, aspecto que não se mostrou presente nas demais. Isto confirma o que foi previsto na análise anterior de MO, sobre haver alguma incompatibilidade química entre os componentes e a influência disso sobre a não formação da camada carbonosa protetora.

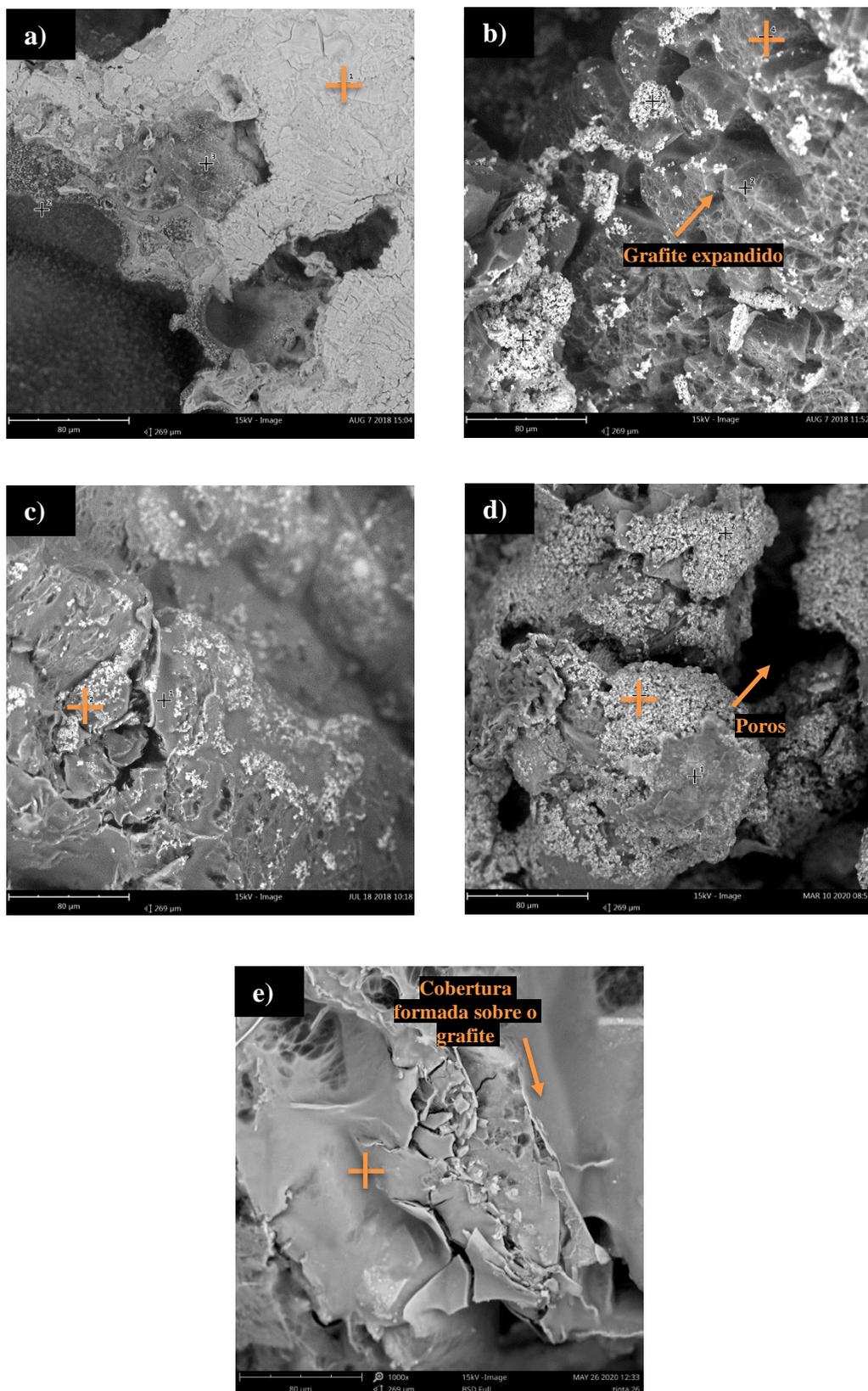


Figura 46. MEV das camadas carbonosas das formulações (a) BAL, (b) ALAPP, (c) ALAPPLIG, (d) ALMPPPER, (e) ALMPPLIG.

5.3.3 Análise elementar da camada carbonosa

A análise elementar realizada utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) mostra os elementos químicos presentes na camada carbonosa formada no ensaio de queima. A análise foi realizada nos pontos identificados por uma cruz laranja nas imagens de MEV que podem ser visualizados nas Figuras 44, 45 e 46. Os espectros de EDS podem ser consultados nos Anexos 10 à 24, deste trabalho.

As Tabelas 16, 17 e 18 apresentam os elementos químicos identificados nas camadas carbonosas, verifica-se que os brancos BEP, BAC e BAL são as amostras com menor quantidade de carbono (C), isso por que elas não possuem o sistema intumescente e a maior parte da sua composição orgânica foi consumida pela chama restando apenas o componente inorgânico TiO_2 , o qual explica o aparecimento de titânio (Ti) e oxigênio (O) em maior quantidade. Além disso, pequenas quantidades de ferro (Fe) também foram identificados, pois como não houve a formação de uma camada carbonosa protetora, a tinta foi consumida e o substrato ficou exposto, o que leva um pouco da composição da placa para metálica para estas amostras.

Tabela 16. Elementos químicos da análise elementar EDS das amostras do sistema epóxi.

Amostra	Peso (%)					
	C	O	N	Ti	P	Fe
BEP	7,95	42	14,27	32,00	-	1,75
EPAPP	60,44	29,43	-	6,27	3,44	-
EPAPPLIG	57,15	38,36	-	1,21	3,28	-
EPMPPPER	23,02	47,17	-	25,30	2,24	-
EPMPPLIG	60,12	17,59	16,67	1,92	0,61	-

O fósforo (P) se mostrou presente em todas as amostras contendo APP e MPP, sendo que os resíduos de fósforo presentes nas amostras com o APP foram maiores para o sistema epóxi e acrílico, o contrário aconteceu com o sistema alquídico, onde as amostras com maior resíduo de fósforo nas cinzas se encontraram na ALMPPPER.

Tabela 17. Elementos químicos da análise elementar EDS das amostras do sistema acrílico.

Amostra	Peso (%)					
	C	O	N	Ti	P	S
BAC	25,46	28,29	-	45,02	-	1,23
ACAPP	66,35	19,39	-	9,75	3,46	-
ACAPPLIG	36,78	29,16	10,48	19,53	3,48	-
ACMPPPER	61,45	22,51	-	12,33	2,60	-
ACMPPLIG	33,63	22,95	12,37	26,71	2,28	-

Em algumas amostras também foi identificado enxofre (S), proveniente do H₂SO₄ presente na estrutura do grafite expansível. A identificação de enxofre pode ser influenciada devido a localização da amostra onde foi feita a análise de EDS, este elemento fica mais propenso à aparecer quando o ponto da análise foi realizado sobre o grafite já expandido, o que explica a falta deste elemento nas outras amostras, já que todas (menos os brancos) possuem o GE em sua formulação.

Tabela 18. Elementos químicos da análise elementar EDS das amostras do sistema alquídico.

Amostra	Peso (%)						
	C	O	N	Ti	P	Fe	S
BAL	9,40	47,42	-	38,09	-	2,93	-
ALAPP	47,69	20,25	21,79	7,75	1,20	-	1,33
ALAPPLIG	42,28	31,86	-	21,82	1,42	-	-
ALMPPPER	51,06	36,92	-	8,78	1,76	-	1,48
ALMPPLIG	56,79	23,26	18,22	-	1,31	-	-

5.3.4 Composição da camada carbonosa por DRX

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 intumescentes, excluindo as amostras branco. Os difratogramas, mesmo com a variação de resina, são muito semelhantes. A elevada quantidade de resíduo a 800 °C, observada no TGA (Tabela 5), indica a presença de compostos termicamente estáveis, que são responsáveis por fornecer isolamento térmico da camada carbonosa, conforme observado em outros estudos realizado por DE SÁ *et al.* (2017). Na Figura 47 estão apresentados os difratogramas das cinzas, já os ângulos referentes aos picos e os respectivos planos dos compostos identificados para as amostras estão presentes na Tabela 19. Os compostos foram identificados a partir do banco de dados do *software* X'pert Highscore.

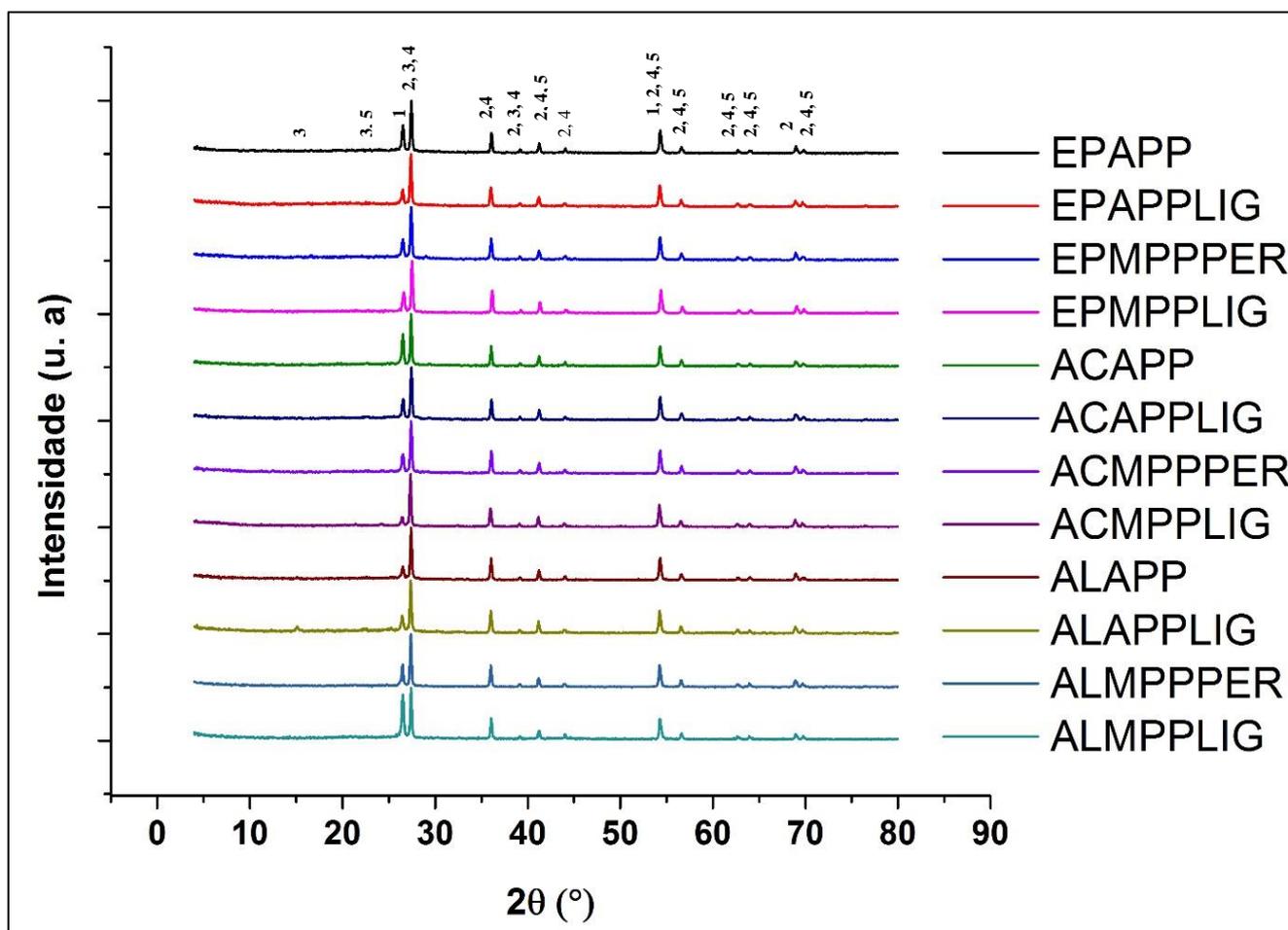


Figura 47. Difratogramas DRX das cinzas das amostras intumescentes. Os picos estão identificados como (1) grafite, (2) dióxido de titânio rutilo (TiO_2), (3) pirofosfato de titânio ($\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$), (4) fosfato de ferro ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) e (5) óxido de ferro III (Fe_2O_3).

Os difratogramas revelaram a presença de diversos compostos termicamente estáveis nas cinzas das amostras após o ensaio de queima. A presença de TiO_2 já era esperada pois é um componente presente em grande quantidade nas formulações e que é termicamente estável até altas temperaturas conforme já previsto por LI *et al.* (2015) e WANG *et al.* (2007). Além disso, parte do dióxido de titânio reagiu com ácido fosfórico (H_3PO_4), originado da degradação de compostos de fósforo (APP e MPP), para originar pirofosfato de titânio (TiP_2O_7).

A formação de pirofosfato de titânio já foi observada em trabalhos anteriores realizados por FRIEDERICH *et al.* (2012) e LORIDANT; MARCU; BERGERET (2003) com a utilização do APP. Os autores LI *et al.* (2015) e WANG *et al.* (2007) afirmam que o TiP_2O_7 auxilia a formação de uma camada carbonosa com estrutura celular homogênea e com propriedades termofísicas adequadas, além de manter a estrutura da espuma após a decomposição do resíduo carbonizado, contribuindo para o isolamento térmico do substrato numa fase avançada de degradação da intumescência.

A presença de grafite foi evidenciada pela técnica de DRX e também a presença de fosfato de ferro, composto estável termicamente até temperaturas próximas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre possivelmente pela reação entre o ferro da placa de aço e o ácido fosfórico, produto da reação de degradação do APP e MPP de acordo com ALIOUANE *et al.* (2000) e REBEYRAT *et al.* (2002).

Segundo MARCIUŠ *et al.* (2012), a presença de óxido de ferro nas cinzas pode ser atribuída a oxidação térmica da placa de aço que acontece em altas temperaturas. Além disso, este é um composto que se degrada completamente quando exposto a altas temperaturas, mas que não sofre nenhum tipo de degradação em temperaturas abaixo de $250\text{ }^\circ\text{C}$ conforme PILCHIN; EPPELBAUM (2007). Isto indica que em algumas regiões da camada carbonosa, possivelmente próximas ao substrato metálico, a temperatura permaneceu abaixo de $250\text{ }^\circ\text{C}$, o que é coerente com os resultados obtidos no ensaio de queima presentes nas Figuras 29, 30 e 31, onde as placas revestidas com estas formulações apresentaram temperaturas inferiores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. A presença destes óxidos auxilia no aumento da eficiência da proteção térmica dos revestimentos em concordância com o estudo feito por DE SÁ *et al.* (2017).

Tabela 19. Picos dos difratogramas com os ângulos e planos dos compostos identificados.

Ângulo 2 θ do pico	Plano Dióxido de Titânio Rutilo	Plano do Grafite	Plano Óxido de Ferro	Plano Fosfato de Ferro	Plano de Pirofosfato de Titânio
14,978	-	-	-	-	*
22,433	-	-	-	-	*
24,201	-	-	(1 1 0)	-	-
26,426	-	(0 0 2)	-	-	-
27,387	(1 1 0)	-	-	(-1 1 2)	*
36,007	(1 0 1)	-	-	(2 2 0)	-
39,119	(2 0 0)	-	-	(-3 1 2)	*
41,158	(1 1 1)	-	(2 1 0)	(-2 1 3)	-
43,963	(2 1 0)	-	-	(0 1 3)	-
54,512	(2 1 1)	(0 0 4)	(3 2 1)	(-3 1 4)	-
56,519	(2 2 0)	-	(2 -1 0)	(4 0 0)	-
62,617	(0 0 2)	-	(3 1 0)	(0 5 1)	-
63,923	(3 1 0)	-	(1 -2 1)	(-4 3 1)	-
68,862	(3 0 1)	-	-	-	-
69,645	(1 1 2)	-	(4 2 2)	(-5, 2, 1)	-

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

5.3.5 Análise por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman a laser tornou-se uma técnica eficaz para a caracterização de materiais de carbonosos, SONG *et al.* (2009). Neste trabalho esta técnica foi utilizada para caracterizar os diferentes tipos de estruturas de carbono formadas nas cinzas das camadas intumescentes das formulações.

Geralmente, os espectros Raman das camadas carbonosas exibem duas bandas características em torno de 1360 e 1580 cm^{-1} , chamadas de bandas D e G. A banda D (1360 cm^{-1}) corresponde à vibração de átomos de carbono com ligações pendentes nas terminações planas de grafite, ou seja, trata-se de carbono amorfo. De acordo com a literatura, SONG *et al.* (2009), ZHOU *et al.* (2008), HAACK (2017) e TUINSTRA; KOENIG (1970), a banda G (1580 cm^{-1}) está relacionada à organização estrutural da camada de carbonosa correspondendo a um modo E_{2g} da camada de grafite hexagonal. Na espectroscopia de Raman para análise de grafite, além das bandas D e G, é comum o aparecimento das bandas D' próximas a 1620 cm^{-1} e bandas de segunda ordem, chamadas de 2D (2700 cm^{-1}), que também estão relacionadas a desordem ou defeitos de estrutura. O autor HAACK (2017) afirma em seus estudos que ocorre ainda uma outra banda em torno de 3250 cm^{-1} , chamada de 2D', que é a *overtone* da banda D'. O autor

também verificou que qualquer mudança em forma, posição e intensidades relativas refletem a evolução estrutural e propriedades eletrônicas. O pico 2D' se origina de um processo onde a conservação do momento é satisfeita por dois fônons com vetores de onda opostos, nenhum defeito é necessário para sua ativação e, portanto, estão sempre presentes, complementa CANÇADO *et al.* (2011).

Os pesquisadores XIE; QU (2001) explicam que o alargamento da linha G e da linha D indicam a presença de estruturas mais desordenadas do carvão intumescente. Isso ocorre porque esses sistemas contêm vários números de anéis de benzeno condensado com diferentes tamanhos e diferentes ambientes incorporados à grafite expansível.

As Figuras 48, 49 e 50 apresentam os espectros Raman para o sistema epóxi, acrílico e alquídico, respectivamente. Importante ressaltar que as amostras branco de cada resina não foram avaliadas por não conterem a formulação intumescente e por consequência não formaram uma camada carbonosa.

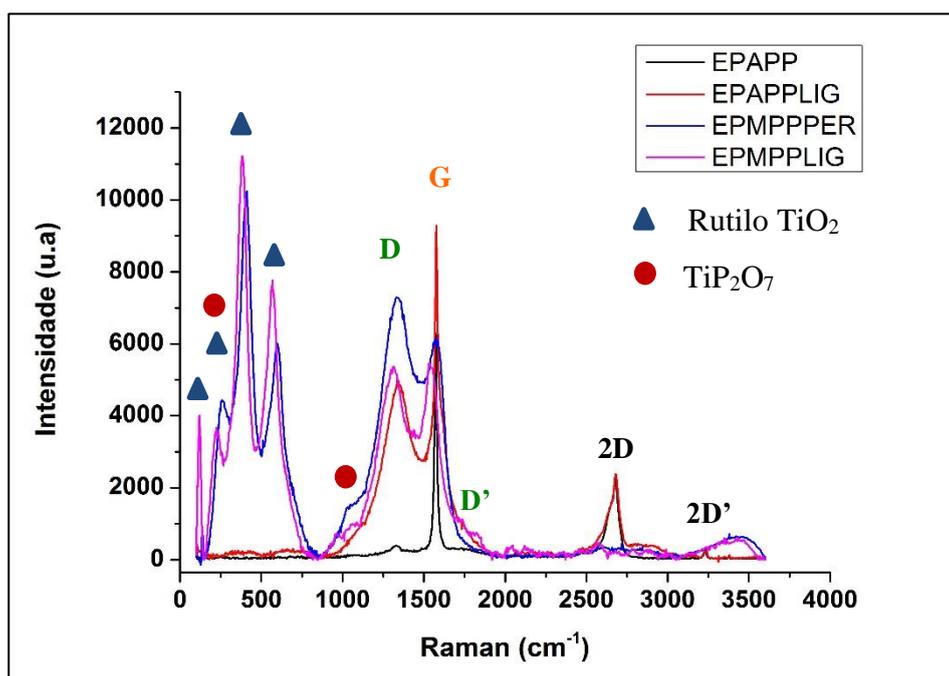


Figura 48. Espectro Raman das camadas carbonosas do sistema epóxi.

Para o sistema epóxi, Figura 48, todas as amostras apresentaram os picos D e G bem definidos e pode-se observar que as amostras EPAPPLIG, EPMPPPER e EPMPLIG obtiveram uma ampla linha D que reflete a estrutura da desordem (1360 cm^{-1}), o que pode ser resultado da vibração alternada do benzeno ou de aglomerados aromáticos, como foi relatado na literatura por XIE; QU (2001). Comparando a amostra EPAPP com as demais, é possível

verificar que esta possui uma linha D de menor amplitude e uma linha G com comportamento mais estreito, isto indica uma maior cristalinidade da camada carbonosa. Este resultado corrobora com o seu maior desempenho na proteção antichama como visto no ensaio de resistência ao fogo.

Analisando os resultados do espectro do sistema acrílico, Figura 49, é possível verificar que todas as amostras apresentaram informações semelhantes, sendo o pico da banda G (1580 cm^{-1}) com grande intensidade, bem definido e estreito. Além disso, o pico da banda D (1360 cm^{-1}) possui menor intensidade, isto mostra que para este sistema há maior presença de carbono cristalino presente nas cinzas das suas amostras intumescentes.

Ainda para o sistema acrílico, a análise de Raman não acusou a presença TiO_2 na forma de Rutilo, estando presente apenas o TiP_2O_7 na amostra ACMPPPLIG, isso indica que para esta amostra todo o dióxido de titânio reagiu com o pirofosfato proveniente do MPP se transformando em pirofosfato de titânio.

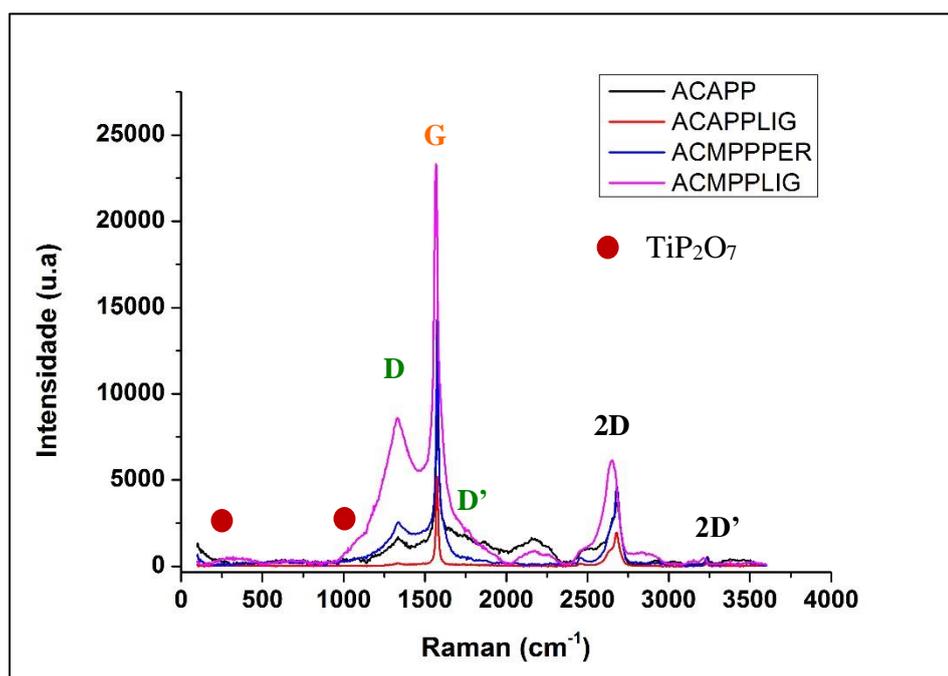


Figura 49. Espectro Raman das camadas carbonosas do sistema acrílico.

O sistema alquídico, Figura 50, apresentou espectros similares ao epóxi. Entretanto, foram as amostras ALAPPLIG e ALMPPPER que apresentaram um pico estreito da banda G e a banda D com baixíssima amplitude, indicando a presença de carbono cristalino nas mesmas, o que reforça seus excelentes resultados na proteção antichama. Já o alargamento da banda D bem como o seu aumento de amplitude mostram que as amostras ALAPP e ALMPPLIG

apresentam em sua maior composição carbono amorfo, isso explica o baixo desempenho da amostra ALMPPLIG no ensaio de queima. Contudo, esse resultado contradiz o bom desempenho em relação a amostra ALAPP, a qual teve um dos melhores resultados no ensaio de resistência ao fogo para o sistema alquídico, embora sua camada carbonosa possa conter carbono amorfo, os aspectos químicos e reológicos superam este resultado elevando o seu desempenho.

Além da formação de aromáticos, as Figuras 48 e 50 (sistemas epóxi e alquídico respectivamente) mostram a atribuição das principais bandas Raman que permitem identificar uma das formas cristalinas de TiO_2 , o Rutilo. Na literatura, FRIEDERICH *et al.* (2012), PORTO; FLEURY; DAMEN (1967) e BAMBERGER; BEGUN (1987) afirmam que o Rutilo é verificado em 150, 250, 450 e 608 cm^{-1} . Para o sistema epóxi, é possível observar esta forma do TiO_2 para as amostras contendo o polifosfato de melamina (EPMPPPER e EPMPLIG), o que pode ser explicado devido ao fato das camadas carbonosas destas formulações apresentarem um maior aglomerado de TiO_2 que aparenta ser arrastado para a superfície pelo grafite expansível como visto no ensaio de MEV, Figuras 44-d e 44-e, Página 92.

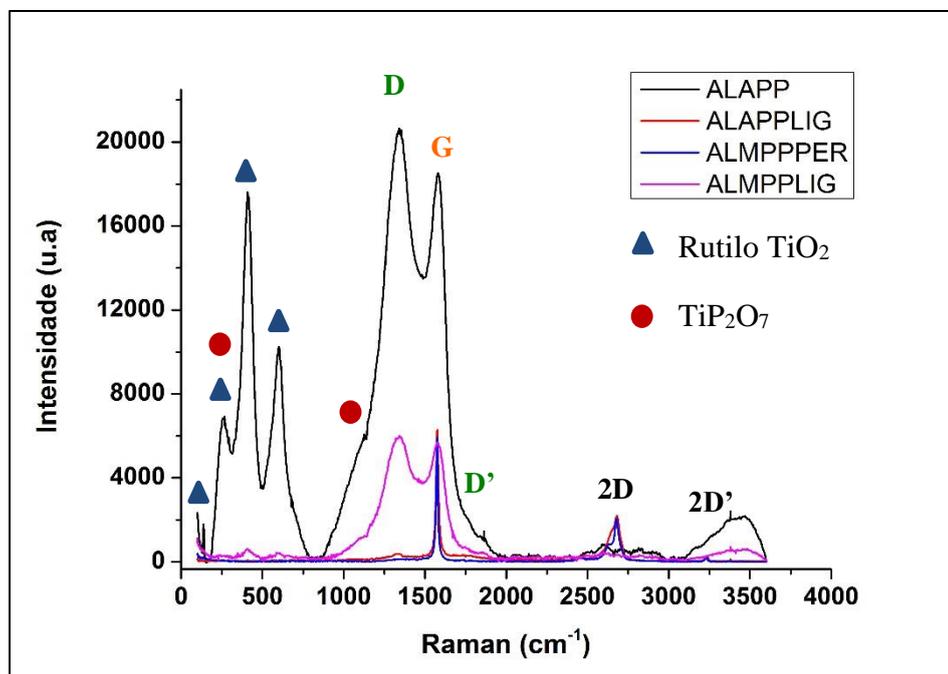


Figura 50. Espectro Raman das camadas carbonosas do sistema alquídico.

Para o sistema alquídico, Figura 50, as amostras que apresentaram Rutilo é a ALAPP e ALMPPLIG. Além do dióxido de titânio, é possível verificar atribuição das principais bandas Raman permitindo a identificação do pirofosfato de titânio (TiP_2O_7), corroborando com os

resultados encontrados na análise de DRX. Ainda de acordo com BAMBERGER; BEGUN (1987), os picos de TiP_2O_7 são identificados nas faixas de 251, 1039 e 1072 cm^{-1} .

Estudos anteriores de SATO; KAMO; SETAKA (1978) e NEMANICH; SOLIN (1977) revelaram que várias bandas de grafite, presumivelmente características de segunda ordem, aparecem na região de 2400-3300 cm^{-1} , este efeito foi observado em todos os espectros Raman como mostrado nas Figuras 48, 49 e 50. É possível verificar que houve formação de bandas de segunda ordem na faixa de 2700 cm^{-1} e posteriormente em 3250 cm^{-1} em todos os sistemas de resina.

As observações acima mostram que as larguras de todas as bandas e a intensidade da faixa de 2700 cm^{-1} são sensíveis, mas a intensidade da faixa de 1360 cm^{-1} é sensível, às mudanças estruturais do carbono que ocorrem com o aumento da temperatura. O comportamento da banda de 2700 cm^{-1} , para o qual é observada uma banda correspondente com um perfil composto para cristais únicos de grafite, foi estudado para vários tipos de carbonos por SATO; KAMO; SETAKA (1978) e NEMANICH; SOLIN (1977). Eles mostraram que a banda é altamente sensível à estrutura e sugeriram que a banda pode ser o primeiro som harmônico da faixa de 1360 cm^{-1} . Os autores ainda comentam que uma banda fraca próxima de 3250 cm^{-1} é atribuída como uma característica de segunda ordem do grafite.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Todas as formulações intumescentes propostas neste trabalho, com exceção da ALMPPLIG, apresentaram proteção antichama, representando uma diminuição de temperatura média de aproximadamente 466 °C (epóxi), 447 °C (acrílico) e 449 °C (alquídico), em relação à placa não-revestida, evidenciando a eficiência das formulações;
- Comprovou-se a eficiência do sistema base água para formulações intumescentes;
- Dentre os sistemas de resinas, a epóxi apresentou o melhor resultado;
- As formulações deste trabalho utilizando a resina epóxi mostrou resultados superiores na proteção antichama quando comparados com resultados da literatura de formulações intumescentes utilizando a resina epóxi base solvente;
- A análise de Py-GC/MS mostrou que não houve formação de furanos, dioxinas e cianetos nas tintas do sistema epóxi e acrílico, confirmando a viabilidade destas formulações;
- Para o sistema alquídico houve a formação de furanos e benzonitrilas na pirólise quando incorporado os componentes intumescentes na resina, sendo necessário verificar outras alternativas compatíveis a fim de evitar a formação destes gases tóxicos;
- Para todas as amostras contendo somente grafite expansível como agente de expansão (EPAPP, EPAPPLIG, ACAPP, ACAPPLIG, ALAPP e ALAPPLIG), houve a formação e expansão das camadas carbonosas com desempenhos satisfatórios no isolamento térmico do substrato;
- A adição individual do grafite expansível foi mais eficiente quando comparado com a adição simultânea com a melamina nas amostras contendo MPP, onde as formulações apresentaram a camada carbonosa porosa, porém não-coesa, diminuindo a eficiência antichama destas formulações;
- Menores valores de THR foram obtidos para as formulações à base de resina epóxi e alquídica em comparação àquelas de base acrílica, evidenciando a característica retardante de chama destas resinas;
- Alargamento dos picos de HRR das amostras da resina alquídica pode ser explicado

pela sua composição aromática, a qual requer mais tempo de decomposição;

- As amostras EPMPLIG, ACMPLIG e ALMPLIG apresentaram um baixo rendimento na proteção antichama, embora terem valores baixos de THR;
- Tanto o APP quanto o MPP se mostraram como uma boa opção de fonte ácida/fósforo para o sistema base água;
- O APP se mostrou mais eficiente que o MPP quando em conjunto com a lignina;
- A lignina se mostrou eficiente na diminuição da liberação de calor das tintas, visto que a análise de MCC demonstrou valores menores de THR para as amostras com este composto. Isso confirma a viabilidade do uso desta fonte renovável;
- O PER apresentou melhor compatibilidade com o MPP do que a lignina, apresentando melhores resultados no ensaio de queima;
- TGA evidenciou que todas as formulações intumescentes apresentaram elevada quantidade de resíduo gerado quando comparado às amostras branco, o que aumentou a eficiência protetora dos sistemas;
- Nas micrografias das amostras contendo MPP, observa-se que há formação de uma película branca sobre os *wormlikes* do grafite expansível, demonstrando que o grafite arrasta o TiO₂ e o MPP para a superfície da camada carbonosa;
- Também, observou-se que as camadas carbonosas das formulações contendo grafite expansível, com exceção das amostras EPMPLIG, ACMPLIG e ALMPLIG, são porosas e coesas, favorecendo a efetividade protetora da camada;
- A morfologia da camada formada nas amostras EPMPLIG, ACMPLIG, ALMPLIG apresentou uma quantidade excessiva de poros, favorecendo a formação de caminhos preferenciais da chama ao substrato, o que explica o menor desempenho destas amostras;
- A análise de MEV da amostra EPAPPLIG mostrou uma morfologia fibrosa no resíduo pós-queima que pode ser atribuída a presença de lignina. Esta estrutura não foi verificada nas resinas acrílica e alquídica;
- As análises de DRX das cinzas das camadas carbonosas identificaram os seguintes

compostos: grafite, Rutilo (TiO_2), pirofosfato de titânio, fosfato de ferro e óxido de ferro. Com exceção do Rutilo TiO_2 e o grafite, já presentes no sistema, os demais componentes foram formados a partir de reações entre os componentes das tintas causadas pelo aumento de temperatura;

- Foi evidenciado através das análises de DRX e Raman que a presença de dióxido de titânio (TiO_2) auxilia significativamente na resistência ao fogo, pois há formação de compostos termicamente estáveis a partir de reações deste com as fontes de fósforo, gerando pirofosfato de titânio (TiP_2O_7);
- Analisando os picos de grafite na análise de Raman das amostras EPAPP, ACAPP, ACAPPLIG, ACMPPPER, ALAPPLIG e ALMPPPER verifica-se que estas possuem uma linha D de menor amplitude e uma linha G com comportamento mais estreito em relação às demais amostras, indicando uma maior cristalinidade da camada carbonosa e assim corroborando com os excelentes desempenhos na proteção antichama como visto no ensaio de resistência ao fogo;
- Contudo, a análise de Raman contradiz o bom desempenho em relação a amostra ALAPP, a qual apresentou um dos melhores resultados no ensaio de resistência ao fogo para o sistema alquídico.
- Por fim, considerando os desempenhos nos testes de resistência à chama, TGA e MCC as melhores formulações intumescentes são:
 - Epóxi: EPAPP e EPAPPLIG;
 - Acrílica: ACAPPLIG e ACMPPPER;
 - Alquídica: ALAPP e ALAPPLIG.

7. CONCLUSÕES

O potencial de aplicação das resinas epóxi, acrílica e alquídica para tintas intumescentes base água foi evidenciado. Além das formulações terem sido processadas de modo eficaz, as placas de aço revestidas com as formulações intumescentes e submetidas ao ensaio de chama apresentaram temperatura média abaixo da temperatura crítica para a perda de propriedades mecânicas do aço. Dessa forma, consegue-se obter formulações intumescentes eficientes e sem a geração de compostos orgânicos voláteis.

A adição individual do grafite expansível como agente de expansão nos sistemas intumescentes propostos foi mais eficiente em relação à adição simultânea entre o grafite expansível com a melamina nas amostras contendo MPP, onde as formulações apresentaram a camada carbonosa porosa, porém não-coesa, diminuindo a eficiência antichama destas formulações.

A técnica de MCC indicou que a lignina apresenta propriedades estabilizadoras de calor, retardando a ignição das formulações, comprovando a viabilidade de seu uso como fonte de carbono renovável em troca do pentaeritritol (fonte fóssil).

O uso da lignina mostrou melhor compatibilidade na proteção antichama com o APP.

A análise de Py-GC/MS mostrou a segurança das formulações à base resina epóxi e acrílica, uma vez que não foi identificado gases tóxicos na pirólise destas formulações. Entretanto, para a resina alquídica houve a formação de furanos e benzonitrila, o que traz a necessidade de modificação de formulação das mesmas.

As formulações contendo lignina e MPP apresentaram uma diminuição na proteção contra o fogo em comparação às demais formulações. Por fim, as formulações que apresentaram melhor desempenho no ensaio de queima, bem como os maiores resíduos na análise de TGA e menores valores de calor total liberado (THR) foram EPAPP, EPAPPLIG, ACAPPLIG, ACMPPPER, ALAPP e ALAPPLIG.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a análise de Py-GC/MS para as amostras EPMPPPER, EPMPLIG, ACMPPPER, ACMPLIG, ALMPPPER e ALMPLIG;
- Estudar a utilização de outros componentes intumescentes em conjunto com a resina alquídica a fim de evitar a formação de gases tóxicos na pirólise das mesmas;
- Avaliar a utilização de outros tipos de resina base água para utilização em tintas intumescentes;
- Testar outras biomassas, por exemplo, o pó da casca de banana como fonte de carbono, a fim de melhorar o desempenho na proteção antichama quando utilizada em conjunto com o MPP em sistemas intumescentes;
- Realizar testes para a avaliação da proteção contra a corrosão das tintas desenvolvidas;
- Verificar por quanto tempo cada formulação mantém o desempenho de isolamento térmico dos substratos, ou seja, analisar até a falha.

REFERÊNCIAS

ALAEI, M. *et al.* An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. **Environment International**, v. 29, p. 683-689, 2003.

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

ALONGI, J.; HAN, Z.; BOURBIGOT, S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 51, p. 28-73, 2014.

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.**

BAMBERGER, C.E; BEGUN, G. M. Synthesis and Characterization of Titanium Phosphates, TiP_2O_7 and $(TiO)_2P_2O_7$. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 134, p. 201-206, 1987.

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 o fogo após exposição à radiação uv.** 2019. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2019.

BEREZKIN, V. I.; POPOV, V. V.; TOMKOVICH, M. V. Carbon composite based on fullerenes and exfoliated graphite. **Physics of the Solid State**, [s. l.], v. 59, n. 3, p. 620-628, 2017.

BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; DUQUESNE, S.; ROCHERY, M. Recent Advances for Intumescent Polymers. **Macromolecular Materials and Engineering**. v 289, 499-511, 2004.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin – A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v.44, n. 9, p. 353-363, 2010.

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

CAMINO, G. *et al.* Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI-Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 213-228, 1985.

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

CANÇADO, L. G. *et al.* Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, p. 3190-3196, 2011.

CAO, K. *et al.* Kinetic Study on Surface Modification of Ammonium Polyphosphate with Melamine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v.50 (14) , p. 8402-8406, 2011.

CAPILLER, F.F; CHOI Y.K. **Estudo da variação de formulação em manta acrílica a base de elastômero** – Universidade de São Francisco, 2012.

CAROSIO, F. *et al.* Green DNA-based flame retardant coatings assembled through Layer by Layer. **Polymer**, 2013. 54(19), p. 5148-5153.

CHEN, S. *et al.* Synergistic flame-retardant effect of an aryl boronic acid compound and ammonium polyphosphate on epoxy resins. **Chemistry Select**, v. 4, p. 9677-9682, 2019.

CHENG, Y.; WANG, C.H. Enabling sustainable development through creative and innovative chemical engineering-APCChE 2012 special issue on energy, water, and environment. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 51(30), p. 9919-9920, 2012.

DE SÁ, S. C. *et al.* Environmentally friendly intumescent coatings formulated with vegetable compounds. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 113, p. 47-59, 2017.

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

DE SOUZA, M.M. **Avaliação da eficiência de tintas intumescentes empregando diferentes resíduos de biomassas em sua formulação**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2017.

DONG, L. P. *et al.* Poly(piperazinyl phosphamide): a novel highly efficient charring agent for an EVA/APP intumescent flame retardant system. **RSC Advances**, v. 6, p. 30436-30444, 2016.

DREVELLE, C. *et al.* Influence of Ammonium Polyphosphate on the Mechanism of Thermal Degradation of an Acrylic Binder Resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 717-729, 2004.

DREVELLE, C. *et al.* Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 130-137, 2005.

DUCROCQ, P. *et al.* Interactions between chlorinated paraffins and melamine in intumescent paint-investing a way to suppress chlorinated paraffins from the formulations. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 57, n. December, p. 430-438, 2006.

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

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

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

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

FERRY, L. *et al.* Chemical modification of lignin by phosphorus molecules to improve the fire behavior of polybutylene succinate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 113, p. 135-143, 2015.

FRIEDERICH, B. *et al.* Investigation of fire-resistance mechanisms of the ternary system (APP/MPP/TiO₂) in PMMA. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p. 2154-2161, 2012.

GRAND VIEW RESEARCH. **Intumescent Coatings Market Size, Share & Trends Analysis Report By End Use (Oil & Gas, Construction), By Application (Hydrocarbon, Cellulosic), By Technology (Epoxy-, Water-, Solvent-based), And Segment Forecasts, 2019 - 2025, 2019**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/intumescent-coatings-industry>>. Acessado em: 17/12/2020.

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

HAACK, M. DE SOUZA. **Caracterização de Grafeno Obtido por Diferentes Métodos Utilizando Espectroscopia Raman**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

HARE, C. H.; **Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition**. Technology Publishing Company, Pittsburgh, 1994

HARTMANN, D. **Resinas alquídicas base água emulsionadas por inversão de fase**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2011.

HÁZ, A. *et al.* Characterization of lignins by Py-GC/MS. **4º International Conference Renewable Energy Sources**, Tatranské Matliare, Slovakia, 2013.

HENRIQUE, A. A. M. P. **Avaliação da flamabilidade e dos resíduos de queima de tintas acrílicas à base d'água**. 2017. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pontifícia

Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2017.

HORROCKS, A. R. *et al.* Developments in flame retardant textiles – a review. **Polymer Degradation and Stability**, v.88, p. 3-12, 2005.

HOWELL, B. A.; SUN, W. Biobased flame retardants from tartaric acid and derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 157, p. 199-211, 2018.

<http://www.pinturaintumescente.com.br/>. Acessado em: 17/12/2020.

<https://www.koeichem.com/en/product/index.php/search?cell003=&cell004=Pentaerythritol+and+Dipentaerythritol> Acessado em: 17/12/2020.

HU, X.; ZHU, X.; SUN, Z. Effect of CaAlCO₃-LDHs on fire resistant properties of intumescent fireproof coatings for steel structure. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 457, p. 164–169, 018.

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

IKEMATSU, P. **Estudo da Refletância e sua influência no comportamento térmico de tintas refletivas e convencionais de cores correspondentes**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica USP. São Paulo, 2007.

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

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

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

JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 29, p. 1-11, 2015.

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

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

KHALILI, P. *et al.* Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. **Composites Part B**, [s. l.], v. 114, p. 101-110, 2017.

KODUR, V.; DWAIKAT, M.; FIKE, R. High-temperature properties of steel for fire resistance modeling of structures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 22, n. 5, p. 423-434, 2010.

KRASSOWSKI, D. W.; HUTCHINGS, D. A.; QURESHI, S. P. **Expandable Graphite Flake as an Additive for a New Flame Retardant Resin**. 2012.

LAOUTID, F. *et al.* New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 63, p. 100-125, 2009.

LAZZARI, M.; CHIANTORE, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. **Polymer Degradation and Stability**, v.65, p. 303-313, 1999.

LI, H. *et al.* Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 78, p. 318-24, 2015.

LORIDANT, S.; MARCU, I.C.; BERGERET, G; MILLET, J.M.M. TiP_2O_7 Catalysts Characterised by in Situ Raman Spectroscopy During the Oxidative Dehydrogenation of n-

Butane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 4384-4389, 2003.

MALLÉGOL, J.; GARDETTE, J.; LEMAIRE, J. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 77, p. 257-263, 2000.

MALUCELLI, G. *et al.* Materials engineering for surface-confined flame retardancy. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 1-20, 2014.

MAO, S.; OHTANI, H.; TSUGE, S. Compositional analysis of multicomponent acrylic resins by pyrolysis-capillary gas chromatography. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 33, p. 181-194, 1995.

MARCIUŠ, M. *et al.* Formation of Iron Oxides by Surface Oxidation of Iron Plate. **Croatica Chemica Acta**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 117-124, 2012.

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

MARTINS, N. O. Ecosystems, strong sustainability and the classical circular economy. **Ecological Economics**, v. 129, p. 32-39, 2016

MEERTS, I. A. T. M. *et al.* In Vitro Estrogenicity of Polybrominated Diphenyl Ethers, Hydroxylated PBDEs, and Polybrominated Bisphenol A Compounds. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 4, p. 399-407, 2001.

MENDES, R. **Patologia do Trabalho**. São Paulo: Editora Atheneu, 2007.

MNGOMEZULU, M. E. *et al.* Review on flammability of biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 111, n. October, p. 149-182, 2014.

NEMANICH, R. J.; SOLIN, S. A. Observation of an Anomolously Sharp Feature in the 2nd Order Raman Spectrum of Graphite. **Solid State Communications**, v. 23, p. 417-420, 1977.

NØRGAARD, K.P. *et al.* Investigation of char strength and expansion properties of an intumescent coating exposed to rapid heating rates. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 12, p. 1851-1857, 2013.

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

NYAMBO, C.; KANDARE, E.; WILKIE, C. A. Thermal stability and flammability characteristics of ethylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layered double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p.513-520, 2009.

OSETE-CORTINA, L.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. Characterization of acrylic resins used for restoration of artworks by pyrolysis-silylation-gas chromatography/mass spectrometry with hexamethyldisilazane. **Journal of Chromatography A**, v. 1127, p. 228-236, 2006.

PARLAMENTO EUROPEU; CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA. **Diretiva 2004/42/CE de 21 de Abril de 2004**. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32004L0042>. Acessado em: 21/08/2020.

PEREIRA, C. M. C.; MARTINS, M. S. S. Flame Retardancy of Fiber-Reinforced Polymer Composites Based on Nanoclays and Carbon Nanotubes. **Polymer Green Flame Retardants**, p. 551-595, 2014.

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

PILZ, C. F. **Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base água**. 2004. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2004.

PIMENTA, J. C. T. **Revestimentos híbridos de elevado desempenho. Aplicação a tintas intumescentes**. 275 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Universidade do Porto. Porto,

2013.

PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂ and MnF₂. **Physical Review**, v.154, p. 522-526, 1967.

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

PURSER, D. A. The evolution of toxic effluents in fires and the assessment of toxic hazard. **Toxicology Letters**, v. 64-65, p. 247-255, 1992.

QIAN, W. *et al.* Formulation of intumescent flame retardant coatings containing natural-based tea saponin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.63, n. 10, p. 2782-2788, 2015.

REBEYRAT, S. *et al.* Phosphating of bulk α -iron and its oxidation resistance at 400 °C. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 199, p. 11-21, 2002.

RÉTI, C. *et al.* Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 19, n. April, p. 628-635, 2008.

SATO, Y.; KAMO, M.; SETAKA, N. Raman Spectra of Carbons at 2600–3300 cm⁻¹ Region. **Carbon**, v.16, p. 279-280, 1978.

SEITO, A. I. *et al.* **Segurança Contra Incêndio no Brasil**. São Paulo: Projeto Editora, 2008.

SONG, L. *et al.* Flammability and Thermo-Oxidative Decomposition of Epoxy Resin Containing Ammonium Polyphosphate and Metallic Oxide. **Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry**. v.46, p. 290-295, 2009.

SONG, Q. Y. *et al.* Fire resistance of circular concrete-filled steel tubular (CFST) column protected by intumescent coating. **Journal of Constructional Steel Research**, [s. l.], v. 147, p. 154-170, 2018.

SONNIER, R. *et al.* Prediction of thermosets flammability using a model based on group

contributions. **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 127, p. 203-213, 2017.

STEWART, P. A.; HEARN, J.; WILKINSON, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. **Advances in Colloid Interface Science**, v 86, p 195-267, 2000.

SWARTZ, N.A; CLARE, T.L. Understanding the differences in film formation mechanisms of two comparable solvent based and water-borne coatings on bronze substrates by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v 62, p 199-206, 2012.

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

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 1126-1130, 1970.

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

ULLAH, S.; AHMAD, F. Effects of zirconium silicate reinforcement on expandable graphite based intumescent fire retardant coating. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 49-62, 2014.

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.

VAN GORKUM, R.; BOUWMAN, E. The oxidative drying of alkyd paints catalyzed by metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p.1709-1728, 2005.

WAAIJERS, S. L. *et al.* Toxicity of new generation flame retardants to *Daphnia magna*. **Science of The Total Environment**, v. 463-464, p. 1042-1048, 2013.

WALKER, F. H. Fundamentals of polymer chemistry III. **Journal of Coatings. Technology**,

Blue Bell, v. 73, n. 914, p 67-70, Mar. 2001.

WANG, G.; YANG, J. Thermal degradation study of fire resistive coating containing melamine polyphosphate and dipentaerythritol. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 72, p. 605-611, 2011.

WANG, Z. *et al.* Thermal behavior of nano-TiO₂ in fire-resistant coating. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 23, p. 547-550, 2007.

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. May, p. 2237-2253, 2007.

WEI, S.; PINTUS, V.; SCHREINER, M. A comparison study of alkyd resin used in art works by Py-GC/MS and GC/MS: The influence of aging. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 441-447, 2013.

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

XIE, R.; QU, B. Expandable Graphite Systems for Halogen-Free Flame Retarding of Polyolefins. II. **Structures of Intumescent Char and Flame-Retardant Mechanism**, v.80, p. 1190-1197, 2001.

ZHANG, R. *et al.* Preparation of lignin-silica hybrids and its application in intumescent flame-retardant poly(lactic acid) system. **High Performance Polymers**, [s. l.], v. 24 (8), p. 738-746, 2012. a.

ZHANG, M. *et al.* Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65-71, 2012. b.

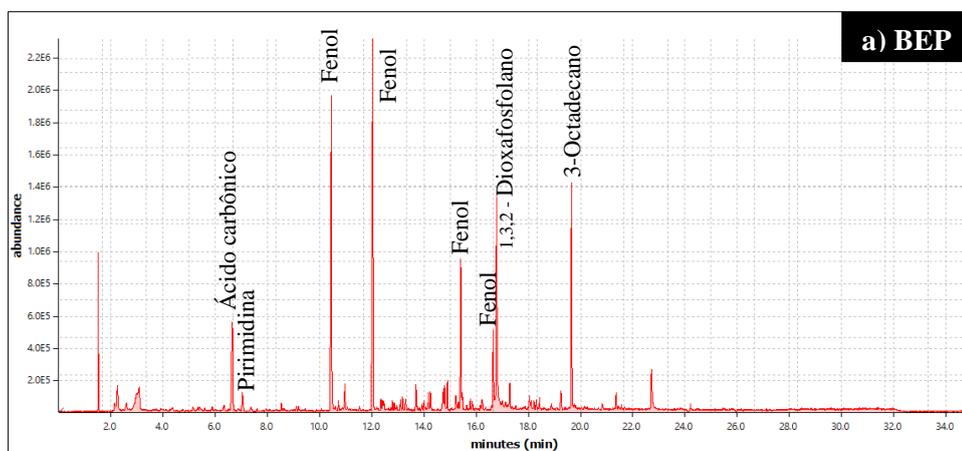
ZHANG, W. *et al.* Comparison of intumescence mechanism and blowing-out effect in flame-retarded epoxy resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 43-51, 2015.

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

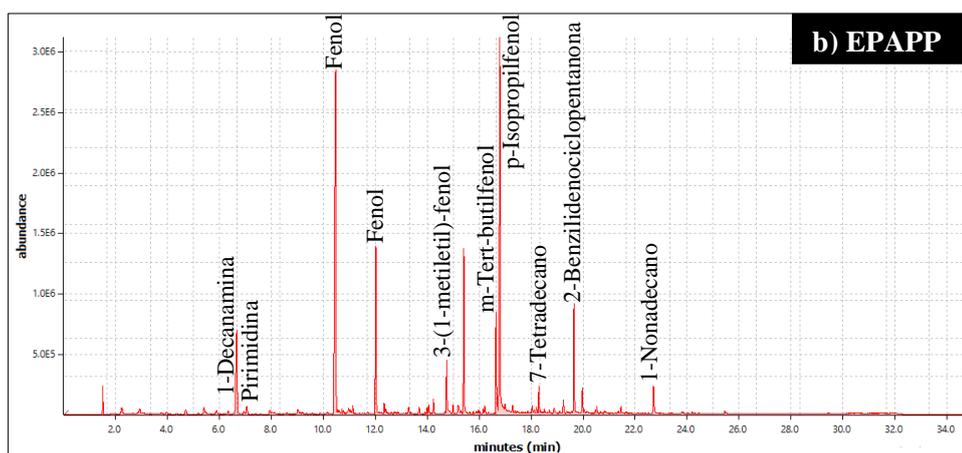
ZHAO, H.; PANG, X.; LIN, R. Preparation of boric acid modified expandable graphite and its influence on polyethylene combustion characteristics. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 2767-2771, 2016.

ZHOU, S. *et al.* Flame Retardation and Char Formation Mechanism of Intumescent Flame Retarded Polypropylene Composites Containing Melamine Phosphate and Pentaerythritol Phosphate. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p. 1799-1806, 2008.

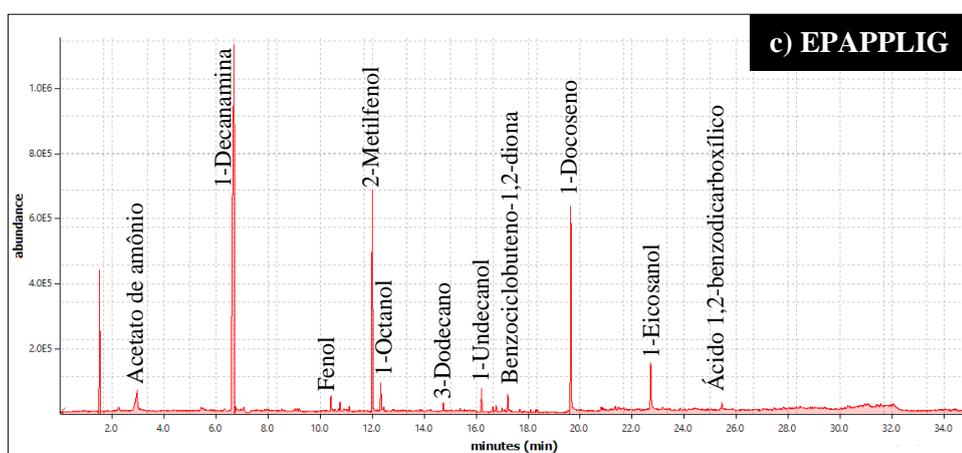
ANEXOS



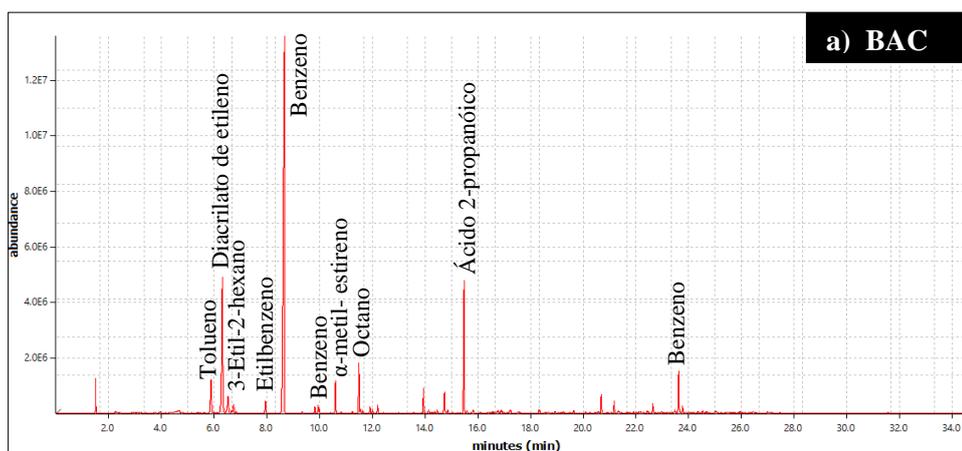
Anexo 1. Cromatograma da amostra BEP.



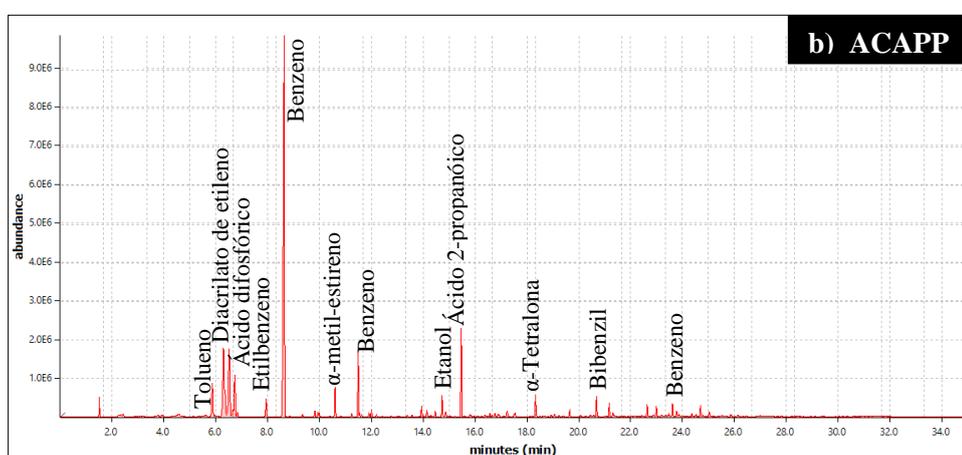
Anexo 2. Cromatograma da amostra EPAPP.



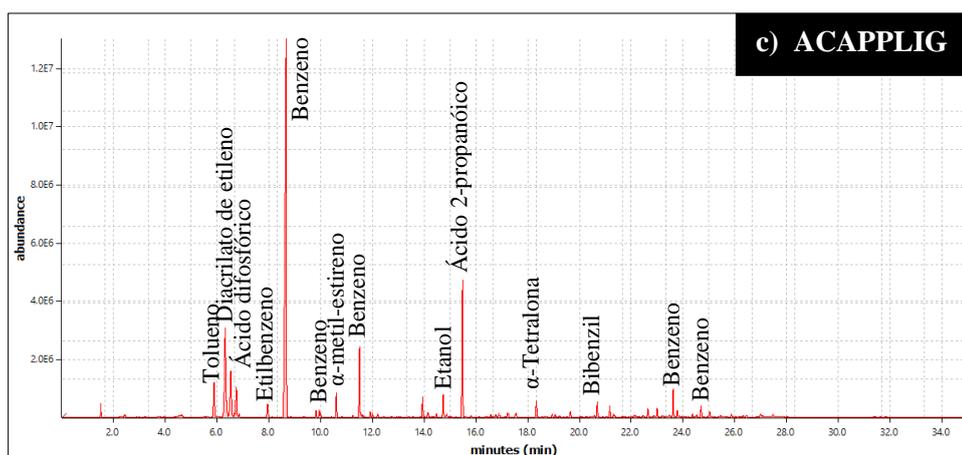
Anexo 3. Cromatograma da amostra EPAPPLIG.



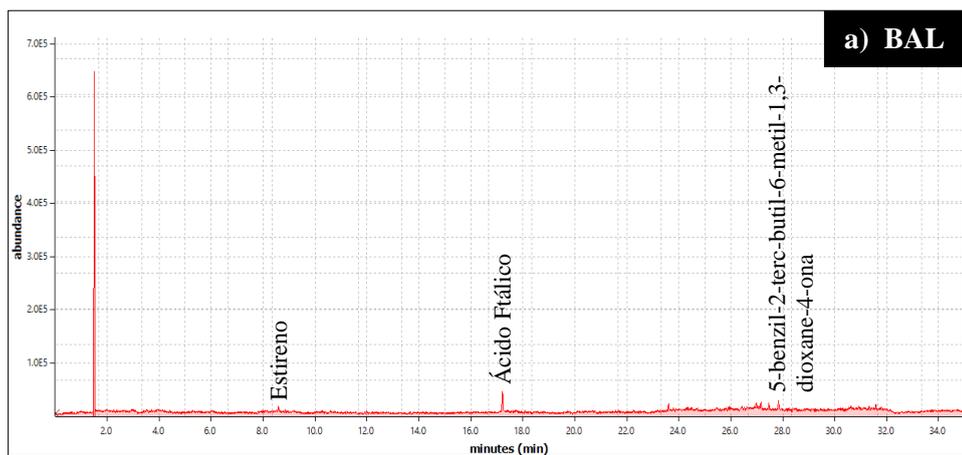
Anexo 4. Cromatograma da amostra BAC.



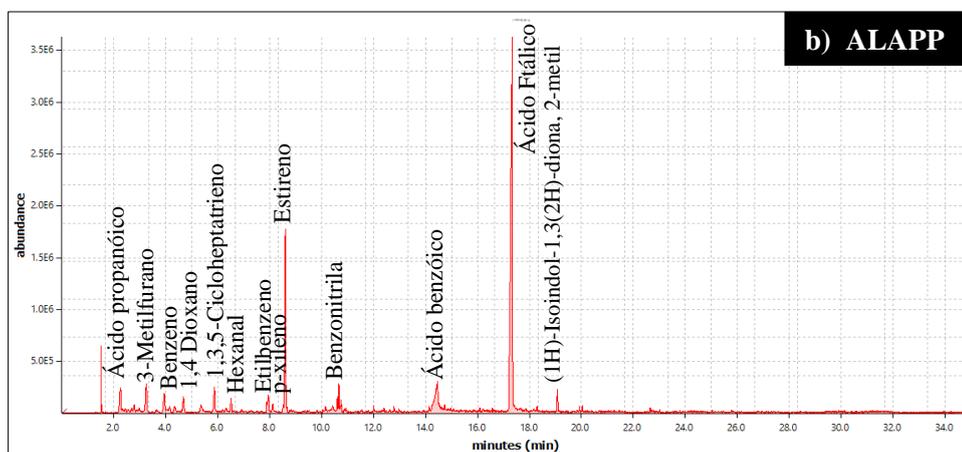
Anexo 5. Cromatograma da amostra ACAPP.



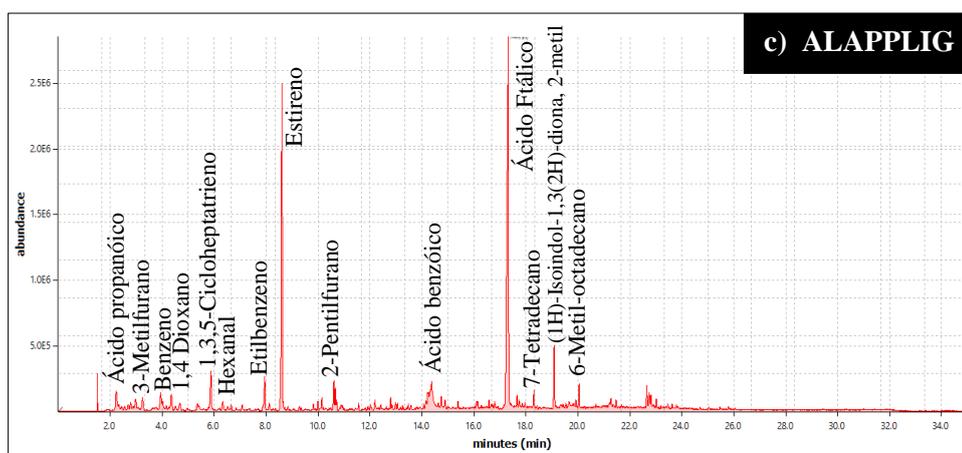
Anexo 6. Cromatograma da amostra ACAPPLIG.



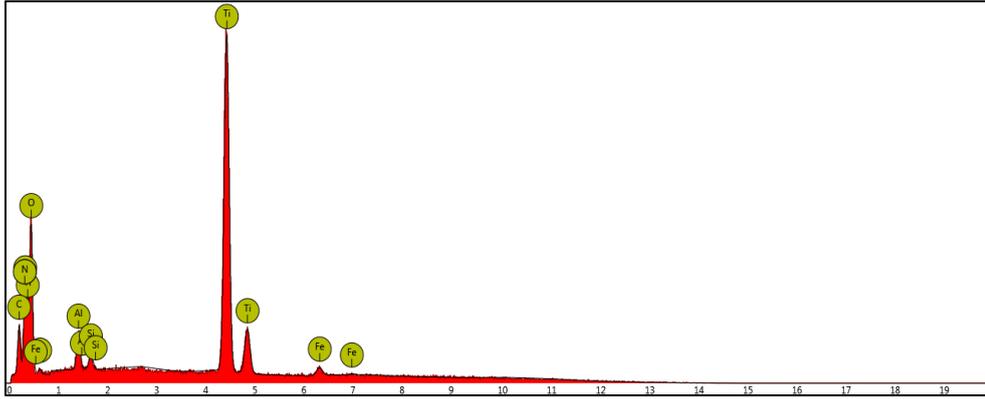
Anexo 7. Cromatograma da amostra BAL.



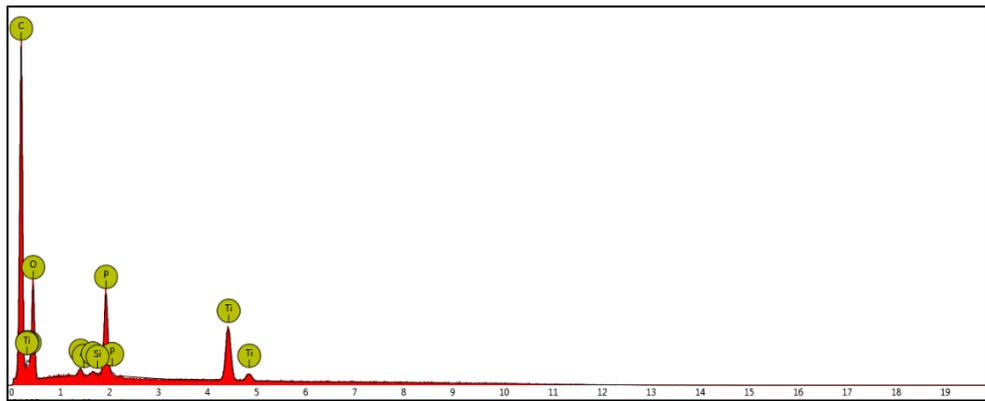
Anexo 8. Cromatograma da amostra ALAPP.



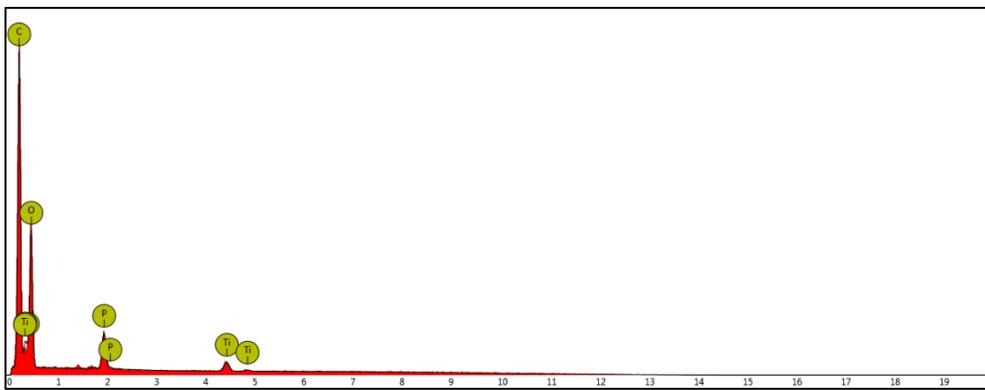
Anexo 9. Cromatograma da amostra ALAPPLIG.



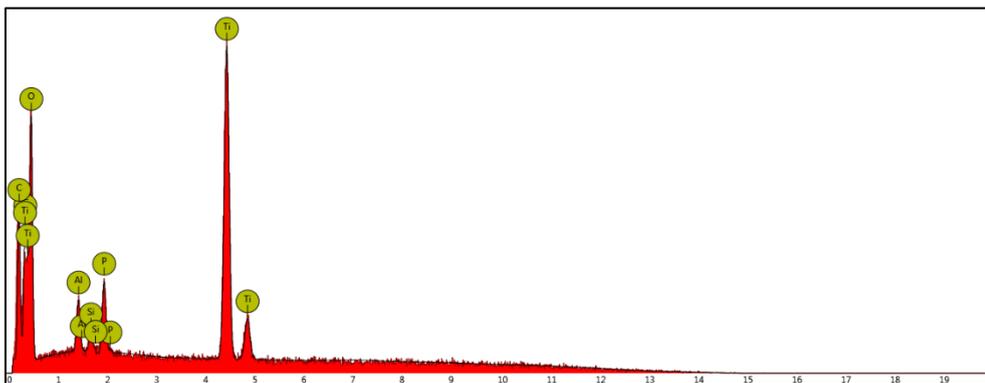
Anexo 10. Espectro da análise de EDS da amostra BEP.



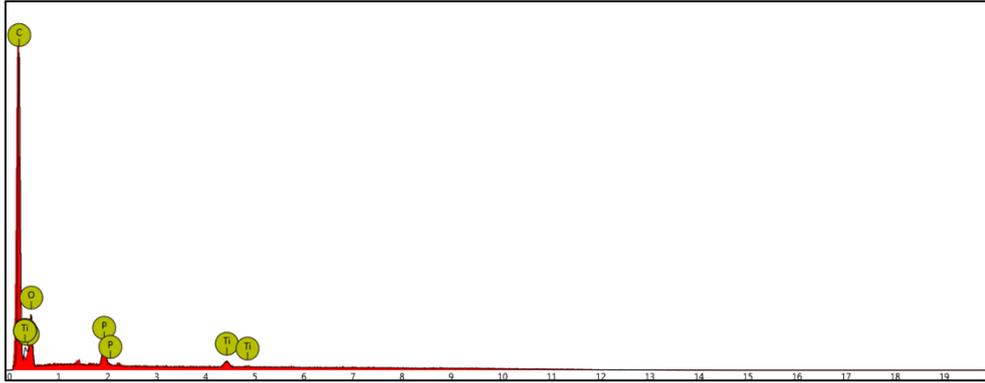
Anexo 11. Espectro da análise de EDS da amostra EPAPP.



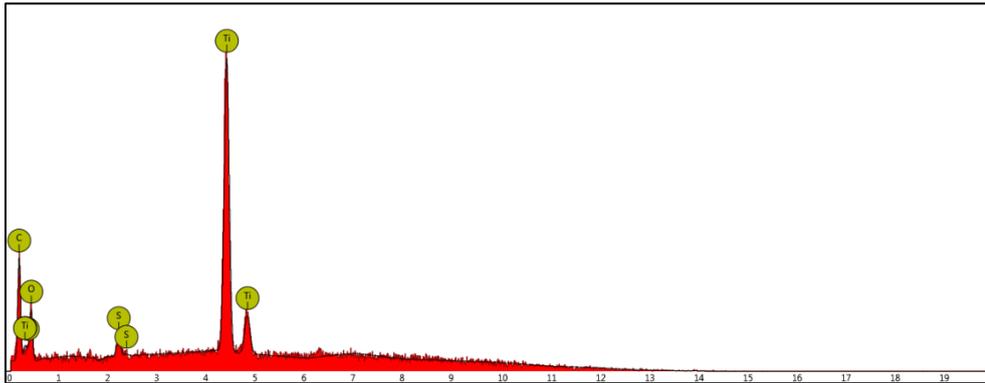
Anexo 12. Espectro da análise de EDS da amostra EPAPPLIG.



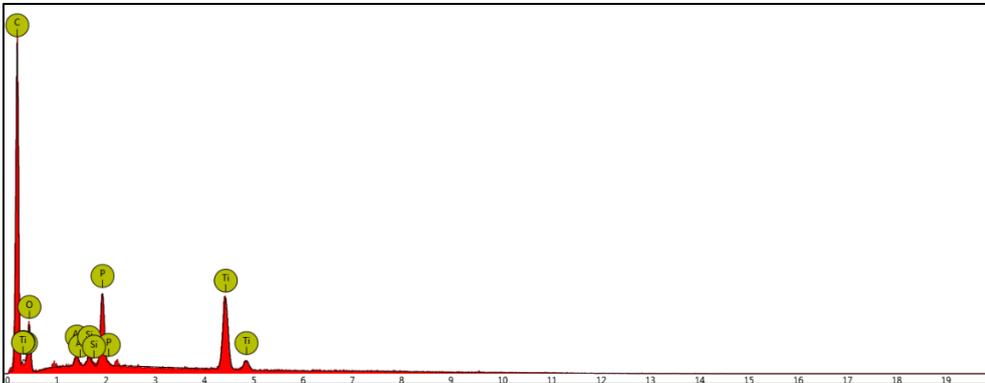
Anexo 13. Espectro da análise de EDS da amostra EPMPPPER.



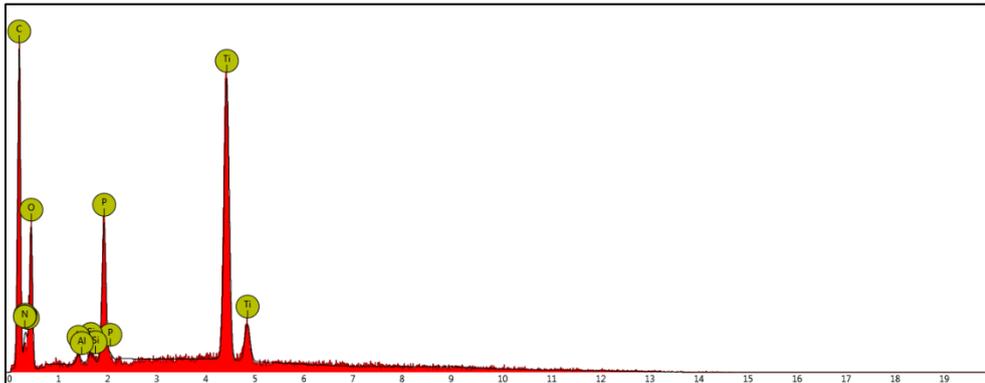
Anexo 14. Espectro da análise de EDS da amostra EPMPLIG



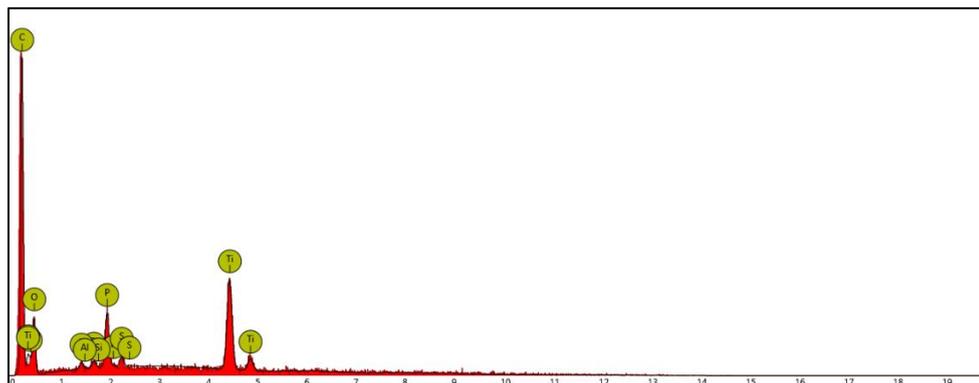
Anexo 15. Espectro da análise de EDS da amostra BAC.



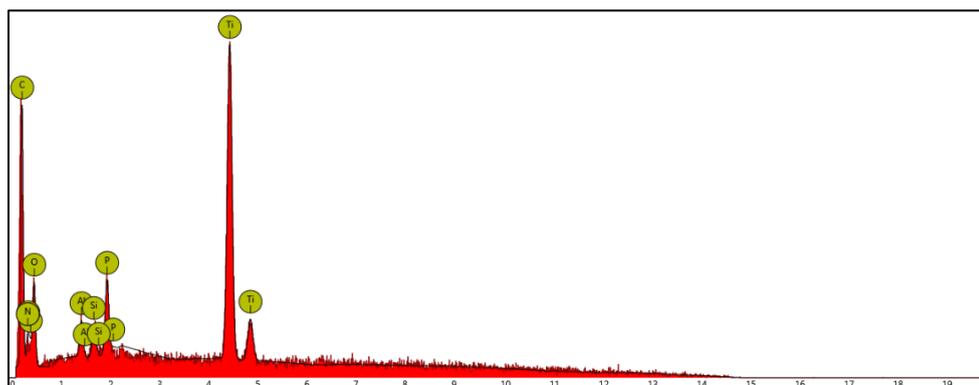
Anexo 16. Espectro da análise de EDS da amostra ACAPP.



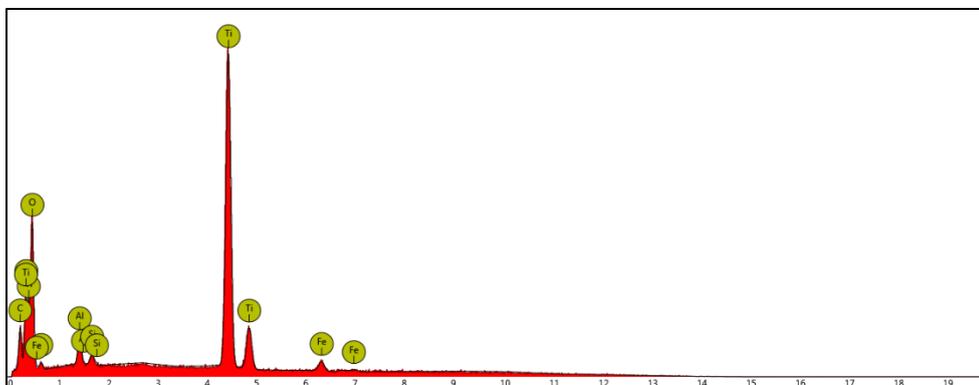
Anexo 17. Espectro da análise de EDS da amostra ACAPPLIG.



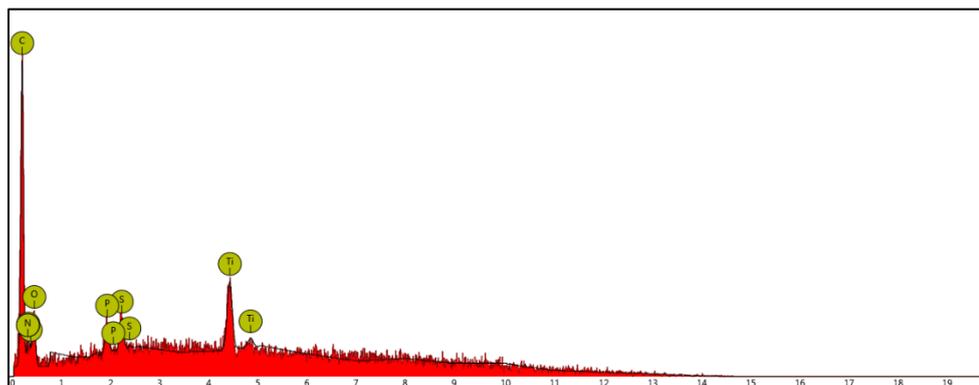
Anexo 18. Espectro da análise de EDS da amostra ACMPPPER.



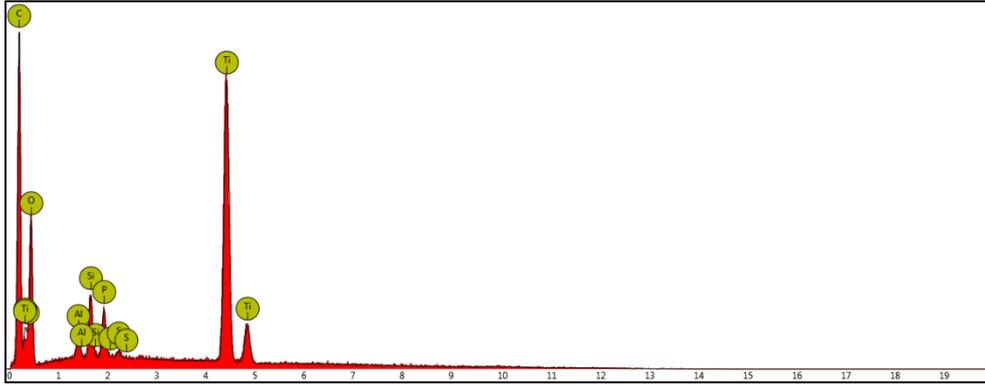
Anexo 19. Espectro da análise de EDS da amostra ACMPLIG.



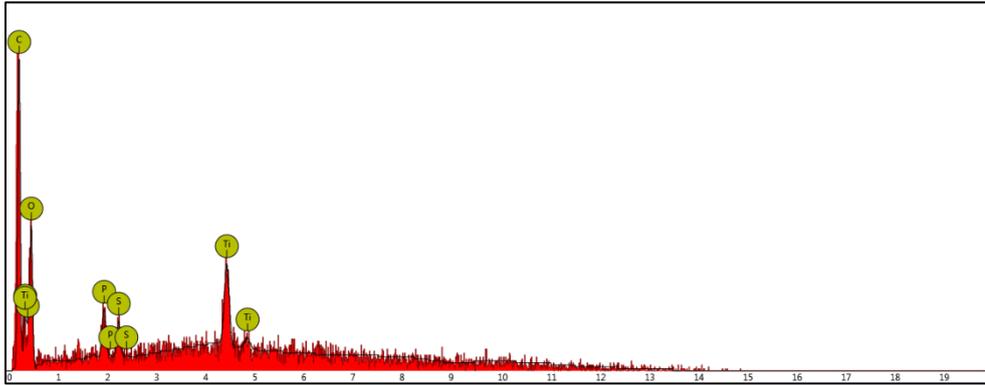
Anexo 20. Espectro da análise de EDS da amostra BAL.



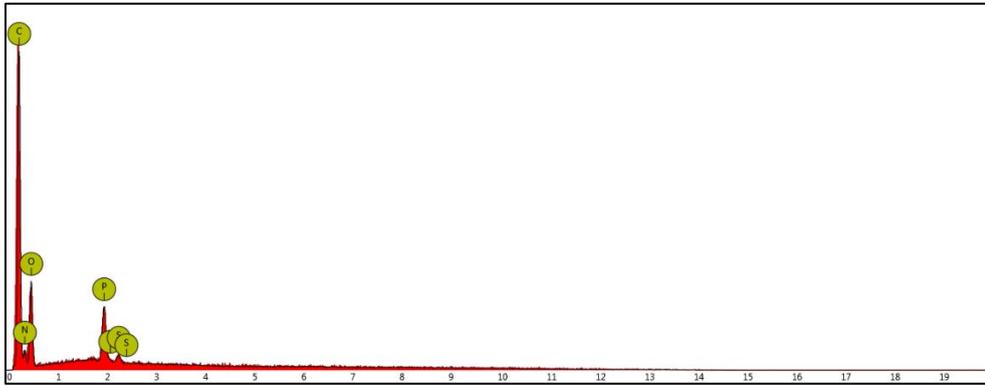
Anexo 21. Espectro da análise de EDS da amostra ALAPP.



Anexo 22. Espectro da análise de EDS da amostra ALAPPLIG.



Anexo 23. Espectro da análise de EDS da amostra ALMPPPER.



Anexo 24. Espectro da análise de EDS da amostra ALMPPLIG.