

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 13.10.9.1.00.

Ass:

DESEMPENHO DE REVESTIMENTO POLIURETANO
VEGETAL FRENTE A OUTROS POLÍMEROS,
QUANTO A PROTEÇÃO DO CONCRETO EM
AMBIENTES AGRESSIVOS.

Alessandra E. Feuzicana de Souza Almeida



Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia do Ambiente Construído.

DEDALUS - Acervo - EESC



31100016762

Orientador: Prof. Dr. Osny Pellegrino Ferreira

São Carlos
2000

Class.	TESE
Cutt.	0227
Tombo	50100/00

31100016762

st 1121266

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

A447d Almeida, Alessandra E. Feuzicana de Souza
Desempenho de revestimento poliuretano vegetal
frente a outros polímeros, quanto a proteção do
concreto em ambientes agressivos / Alessandra E.
Feuzicana de Souza Almeida -- São Carlos, 2000.

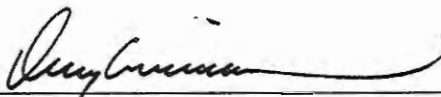
Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.
Área: Tecnologia do Ambiente Construído.
Orientador: Prof. Dr. Osny Pellegrino Ferreira.

1. Proteção do concreto. 2. Agentes agressivos.
3. Revestimentos poliméricos. 4. Poliuretana vegetal.
5. Corrosão. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Engenheira **ALESSANDRA ETUKO FEUZICANA DE SOUZA ALMEIDA**

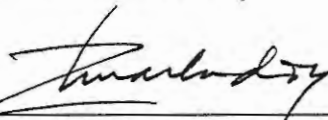
Dissertação defendida e aprovada em 14.06.2000
pela Comissão Julgadora:



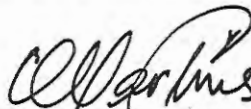
Prof. Doutor **OSNY PELLEGRINO FERREIRA (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **EDUALDO PAULO SICHIERI**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **ELOY FERRAZ MACHADO JUNIOR**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Assoc. **CARLOS ALBERTO FERREIRA MARTINS**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia do Ambiente Construído



JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

DEDICATÓRIA

Ao CRISTHIAN,
meu filho querido.

*O tempo endereça às criaturas o seguinte aviso,
em cada alvorecer:*

- *Certamente, Deus te concederá outros dias
e outras oportunidades de trabalho,
mas faze agora todo o bem que puderes
porque dia igual ao de hoje só terás uma vez.*

Francisco Cândido Xavier

AGRADECIMENTOS

Para a conclusão do presente trabalho, foi imprescindível a participação de muitas pessoas, às quais agradeço nesta página.

Ao Prof. Dr Osny P. Ferreira pela atenção e orientação, indispensáveis para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos Prof. Dr. Eduvaldo Sichieri e Prof. Dr. Eloy Machado, pelas sugestões e correções expostas no exame de qualificação;

Ao Prof. Dr. Luis O. S. Bulhões do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, por conceder a utilização do laboratório e pelas explicações sobre corrosão eletroquímica.

Ao Laboratório de Química Analítica e Tecnologia dos Polímeros do Instituto de Química da USP/São Carlos, por ter fornecido o sistema poliuretano derivado do óleo de mamona, objeto deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Salvador e Toninho do Instituto de Química de São Carlos/USP, pela orientação nos experimentos relativos aos polímeros.

Ao Prof. Dr. João de Almeida Rollo do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP, que permitiu a utilização do microscópio eletrônico, e aos técnicos do laboratório.

Ao Prof. Dr. José R. Campos e Neyson M. Mendonça do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, que permitiram a exposição de corpos de prova no biodigestor implantado no campus desta universidade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Arquitetura e Urbanismo.

Aos técnicos do Laboratório de Construção Civil.

À CAPES, que ofereceu suporte financeiro a esta pesquisa.

Aos meus pais, meus irmãos, D. Maria, e Solange pelo incentivo e apoio no decorrer do mestrado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram.

Ao Cristhian, pelo seu sorriso que transmite alegria em todos os meus dias.

Ao Luiz, pela dedicação, críticas e paciência, apesar de ter sido pouca.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	1
1.1.1 Razões para Revestir o Concreto.....	4
1.1.2 Considerações na Seleção de Revestimentos	5
1.2 OBJETIVO DO TRABALHO	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND	9
2.1.1 O cimento Portland	10
2.1.2 Estrutura do Concreto	12
2.1.3 Permeabilidade do concreto	13
2.1.3.1 Mecanismos de transporte no concreto	15
2.2 DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO	16
2.2.1 Efeito do Meio Ambiente na Durabilidade do Concreto.....	17
2.2.1.1 Caracterização dos meios de elevada agressividade.....	21
2.3 PRINCIPAIS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DAS MATRIZES DE CIMENTO	24
2.3.1 Carbonatação.....	24
2.3.2 Lixiviação.....	25
2.3.3 Retração.....	25
2.3.4 Retenção da Fuligem e Fungos	26
2.3.5 Concentração Salina	26
2.4 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO CONCRETO PELA AÇÃO MICROBIAL NAS CONSTRUÇÕES EM CONTATO COM O ESGOTO	27

2.4.1	<i>Ciclo do Enxofre Associado ao Processo de Corrosão Microbiológica e Biodeterioração</i>	28
2.4.1.1	Bactérias Redutoras de Sulfato	29
2.4.1.2	Bactérias Sulfoxidantes	29
2.4.2	<i>Corrosão Microbiológica dos Metais</i>	30
2.4.3	<i>Biodeterioração do Concreto</i>	31
2.4.4	<i>Ataque do Ácido Sulfúrico aos Compostos Hidratados do Cimento</i>	38
2.4.5	<i>Medidas de Proteção Contra Efeitos Corrosivos por Sulfatos</i>	42
2.4.5.1	Medidas de proteção passiva:	42
2.4.5.2	Medidas de proteção ativa	43
2.5	CORROSÃO DAS ARMADURAS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO	45
2.5.1	<i>Conceitos Gerais Sobre Corrosão Metálica</i>	45
2.5.2	<i>Corrosão Eletroquímica das Armaduras em Estruturas de Concreto</i>	47
2.5.3	<i>Fatores que Aceleram e Desencadeiam o Processo de Corrosão</i>	50
2.5.4	<i>Termodinâmica da Corrosão</i>	53
2.5.4.1	Potencial de equilíbrio	55
2.5.4.2	Potencial de eletrodo	56
2.5.5	<i>Cinética da Corrosão</i>	56
2.5.6	<i>Diagrama de Pourbaix</i>	58
2.5.7	<i>Técnicas Eletroquímicas Empregadas para Avaliar a Corrosão das Armaduras</i>	59
2.6	REVESTIMENTOS PARA PROTEÇÃO DO CONCRETO- DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO	62
2.6.1	<i>Falhas nos Sistemas de Proteção</i>	69
2.6.2	<i>Composição Básica dos Revestimentos</i>	70
2.6.3	<i>Revestimentos a Base de Polímeros Orgânicos</i>	72
2.6.3.1	Conceitos Gerais	72
2.6.4	<i>Resina Epóxi</i>	74
2.6.5	<i>Metacrilato</i>	76
2.6.6	<i>Resina Poliuretana</i>	76
2.6.7	<i>Resina Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona</i>	77
2.6.7.1	Óleo de mamona	80
2.6.8	<i>Conceitos Gerais sobre Degradação de Polímeros</i>	82
2.7	ESTADO DA ARTE DA UTILIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS A BASE DE RESINA POLIURETANA	85
2.7.1	<i>Aplicações de Resina Poliuretana Derivada da Indústria Petroquímica</i>	85
2.7.2	<i>Resina Poliuretana de Origem Vegetal</i>	93
3	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	95
3.1	RESISTÊNCIA QUÍMICA	96
3.1.1	<i>Imersão em Solução com Baixa Concentração de Ácido Sulfúrico</i>	100

3.1.2	<i>Imersão em Solução com Alta Concentração de Ácido Sulfúrico</i>	102
3.2	EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	104
3.2.1	<i>Propriedades Mecânicas Após Exposição ao Intemperismo Artificial</i>	107
3.2.2	<i>Temperatura de Transição Vítrea (T_g)</i>	108
3.3	AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DAS ARMADURAS.....	111
3.3.1	<i>Resistência de Polarização</i>	111
3.3.2	<i>Preparação dos Corpos de Prova</i>	112
3.3.3	<i>Realização das Medidas Eletroquímicas</i>	118
4	RESULTADOS OBTIDOS	120
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	120
4.1.1	<i>Agregado Miúdo</i>	120
4.2	RESISTÊNCIA QUÍMICA.....	122
4.3	INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	133
4.4	AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.....	141
5	ANÁLISE DOS RESULTADOS	160
6	CONCLUSÕES	169
6.1	PROPOSTAS PARA O PROSSEGUIMENTO DA PESQUISA.....	171
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PERMEABILIDADE E POROSIDADE (CAMPBELL - ALLEN, 1991).....	14
FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS POROS (CEB 183, 1992).....	15
FIGURA 3 – O CICLO DE ENXOFRE ENVOLVENDO AS BACTÉRIAS OXIDANTES AERÓBIAS E BACTÉRIAS REDUTORAS ANAERÓBIAS (VIDELA , 1981, P.7).....	29
FIGURA 4 – SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA TUBULAÇÃO DE CONCRETO APRESENTANDO DETERIORAÇÃO INDUZIDA PELA AÇÃO MICROBIAL.....	34
FIGURA 5 – MECANISMO DE BIODETERIORAÇÃO DO CONCRETO ENVOLVENDO UM PROCESSO SEQUÊNCIAL DE COLONIZAÇÃO POR BACTÉRIAS DE GÊNEROS E ESPÉCIES DIFERENTES (SHIRAKAWA, 1994).	37
FIGURA 6 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA DE CIMENTO PORTLAND DEPOIS DA IMERSÃO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. .	40
FIGURA 7 – MODELO SIMPLIFICADO DO MECANISMO DE CORROSÃO NAS ARMADURAS EMBUTIDAS NO CONCRETO (CEB 183, 1992).	48
FIGURA 8 – DETERIORAÇÃO PROGRESSIVA DO CONCRETO DEVIDO AOS PRODUTOS DA CORROSÃO.	50
FIGURA 9 – DIFERENÇAS DE POTENCIAL NAS ARMADURAS DO CONCRETO (SHAFFER, 1971).	53
FIGURA 10 – DIFERENÇAS DE POTENCIAL NO CONCRETO (SHAFFER, 1971).	53
FIGURA 11 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA FERRO ÁGUA À TEMPERATURA DE 25°C (POURBAIX, 1974).	58
FIGURA 12 – CLASSIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS, SEGUNDO CÍRIA-TNT130 (1987) APUD HEWLETT (1990, P. 107).....	62
FIGURA 13 – VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO LÍQUIDO/SUPERFÍCIE DEVIDO A IMPREGNAÇÃO DO HIDRÓFUGO AO CONCRETO (HELENE, 1992).	64
FIGURA 14 – ESQUEMA DE OBTENÇÃO DAS RESINAS EPÓXI PARTINDO DE BISFENOL A E EPICLORIDRINA. (FAZENDA, 1993).....	75
FIGURA 15 – ESQUEMA DE UM PROCESSO CONHECIDO PARA PREPARAÇÃO DE POLIURETANAS (ARAÚJO, 1992).....	78
FIGURA 16 – ROTA DE SÍNTESE PARA A FORMAÇÃO DO PREPROLÍMERO POLIURETANA ELASTOMÉRICA (ARAÚJO, 1992).	79
FIGURA 17 – ESTRUTURA DO ÓLEO DE MAMONA MOSTRANDO SEUS PRINCIPAIS PONTOS DE MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS (ARAÚJO, 1992).....	82

FIGURA 18 – APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO UTILIZANDO-SE PINCEL.	99
FIGURA 19 – PEAGÂMETRO ELETRÔNICO UTILIZADO PARA MEDIDA DO POTENCIAL DE HIDROGÊNIO (PH), SENDO AFERIDO EM SOLUÇÃO TAMPÃO.	102
FIGURA 20 – MEDIÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO ÁCIDA.	102
FIGURA 21 – PLACA DE FILME LIVRE CONSTITUÍDA POR POLÍMERO POLIURETANO VEGETAL, PARA A COLOCAÇÃO NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	105
FIGURA 22 – ROTAÇÃO DAS AMOSTRAS EXPOSTAS NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	106
FIGURA 23 – CICLO DE FUNCIONAMENTO DA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL... ..	106
FIGURA 24 – CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE FILMES POLIMÉRICOS, CONFORME A ASTM D 638M-96.....	107
FIGURA 25 – DIMENSÕES DO CORPO DE PROVA UTILIZADO NO ENSAIO ELETROQUÍMICO, COM AS MEDIDAS EM MILÍMETROS.....	113
FIGURA 26 – FÔRMA UTILIZADA PARA A CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO.	114
FIGURA 27 – CORPOS DE PROVA MOLDADOS PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO, APÓS RETIRADA DA CÂMARA ÚMIDA, APRESENTANDO AS ARMADURAS PROTEGIDAS COM FITA ISOLANTE.	115
FIGURA 28 – CORPOS DE PROVA MOLDADOS E REVESTIDOS PARA O ENSAIO DE AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.	116
FIGURA 29 – REATOR ANAERÓBIO DE LEITO EXPANDIDO INSTALADO NO CAMPUS DA EESC/USP (MENDONÇA, 1999).....	117
FIGURA 30 – POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO MONITORADO POR COMPUTADOR.....	118
FIGURA 31 – CONEXÕES ENTRE O CORPO DE PROVA E O POTENCIOSTATO.	119
FIGURA 32 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AREIA SEGUNDO A NBR 7217.....	121
FIGURA 33 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CORPOS DE PROVA IMERSOS EM SOLUÇÃO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.	122
FIGURA 34 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CORPOS DE PROVA REVESTIDOS E IMERSOS EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO, APÓS 8 E 45 DIAS DE IMERSÃO.	123
FIGURA 35 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM METACRILATO E IMERSOS EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SÚLFURICO, APÓS 7 E 20 DIAS DE IMERSÃO.....	123

FIGURA 36 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA IMERSOS EM SOLUÇÃO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO, APÓS 176, 240 E 277 DIAS DE IMERSÃO.	124
FIGURA 37 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA IMERSOS EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO, APÓS 8 DIAS DE IMERSÃO.	125
FIGURA 38 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA IMERSOS EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO, APÓS 45 DIAS DE IMERSÃO.	126
FIGURA 39 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM METACRILATO, IMERSOS EM SOLUÇÃO DE ALTA CONCENTRAÇÃO ÁCIDA, APÓS 7 E 20 DIAS DE IMERSÃO.	127
FIGURA 40 - AVALIAÇÃO VISUAL DE CORPOS DE PROVAS APÓS 277 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.	131
FIGURA 41 – CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM POLIURETANA DE ORIGEM VEGETAL APÓS 21 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (20%).	131
FIGURA 42 – CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM EPÓXI B APÓS 21 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO DE SULFÚRICO (20%).	132
FIGURA 43 – CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM METACRILATO APÓS 20 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AGRESSIVA COM ALTA CONCENTRAÇÃO ÁCIDA.	132
FIGURA 44 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLIURETANA, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	134
FIGURA 45 – MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS DE POLIURETANA, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	134
FIGURA 46 – TENSÃO DE RUPTURA DAS AMOSTRAS DE POLIURETANA, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	135
FIGURA 47 – DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLIURETANA, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	135
FIGURA 48 – TENSÃO DE ESCOAMENTO DAS AMOSTRAS DE POLIURETANA, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO VEGETAL.	136
FIGURA 49 – PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DA RESINA BASE POLIURETANO VEGETAL, SEM EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	136
FIGURA 50 – PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DA RESINA BASE POLIURETANO VEGETAL APÓS 170 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	137

FIGURA 51 – PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DA RESINA BASE POLIURETANO VEGETAL APÓS 218 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	138
FIGURA 52 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EPÓXI B, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	139
FIGURA 53 – TENSÃO DE ESCOAMENTO DAS AMOSTRAS DE EPÓXI B, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	139
FIGURA 54 – TENSÃO DE RUPTURA DAS AMOSTRAS DE EPÓXI B APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	140
FIGURA 55 – MÓDULO DE ELASTICIDADE DE AMOSTRAS DE EPÓXI B APÓS EXPOSIÇÃO A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	140
FIGURA 56 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM EPÓXI B, APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).	141
FIGURA 57 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM EPÓXI B, APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).	142
FIGURA 58 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM RESINA POLIURETANA, APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	143
FIGURA 59 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM POLIURETANA, APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	144
FIGURA 60 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM METACRILATO APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).	145
FIGURA 61 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPOS DE PROVAS MANTIDOS EM ATMOSFERA AGRESSIVA DO BIODIGESTOR.....	146
FIGURA 62 – AMOSTRAS DOS SEGMENTOS DE ARMADURAS EMBUTIDOS EM RESINA PARA A ANÁLISE POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO.....	147
FIGURA 63 – MICROFOTOGRAFIAS DAS ARMADURAS EMBUTIDAS EM CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM SISTEMA EPÓXI B.....	148
FIGURA 64 – MICROFOTOGRAFIAS DAS ARMADURAS EMBUTIDAS EM CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM SISTEMA METACRILATO.....	149
FIGURA 65 – MICROFOTOGRAFIAS DAS ARMADURAS EMBUTIDAS EM CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM SISTEMA POLIURETANO.....	150
FIGURA 66 – MICROESTRUTURA DE ARMADURA EMBUTIDA EM CORPO DE PROVA REVESTIDO COM SISTEMA EPÓXI B.....	151
FIGURA 67 – MICROESTRUTURA DE ARMADURA EMBUTIDA EM CORPO DE PROVA REVESTIDO COM SISTEMA METACRILATO.....	152

FIGURA 68 – MICROESTRUTURA DE ARMADURA EMBUTIDA EM CORPO DE PROVA REVESTIDO COM SISTEMA POLIURETANO.	153
FIGURA 69 - MICROFOTOGRAFIAS DA ARMADURA DE CORPO DE PROVA SEM IMERSÃO EM SOLUÇÕES AGRESSIVAS.	154
FIGURA 70 - MICROESTRUTURA DA ARMADURA DE CORPO DE PROVA SEM IMERSÃO EM SOLUÇÕES AGRESSIVAS.	155
FIGURA 71 – FACES LATERAIS DOS CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM POLIURETANO VEGETAL (PU) E EPÓXI B, APÓS 71 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).	156
FIGURA 72 – FACES DOS CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM SISTEMA EPÓXI B, APÓS 71 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO(10%).	157
FIGURA 73 – CORPO DE PROVA REVESTIDO COM SISTEMA EPÓXI B APRESENTANDO ARMADURA EXPOSTA.	157
FIGURA 74 – FACES DOS CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM SISTEMA POLIURETANO APÓS 71 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).	158
FIGURA 75 – CORPOS DE PROVA REVESTIDOS COM SISTEMA METACRILATO, APÓS 18 (AMOSTRA 1) E 24 DIAS (AMOSTRA 2) DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).	159

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONSIDERAÇÕES NA SELEÇÃO DE REVESTIMENTOS.....	6
TABELA 2 – COMPOSTOS PRINCIPAIS DO CIMENTO.....	10
TABELA 3 - FATORES DE DEGRADAÇÃO QUE AFETAM A VIDA ÚTIL DOS COMPONENTES E MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, SEGUNDO ASTM E 632-82.	18
TABELA 4 – INFLUÊNCIA DA UMIDADE RELATIVA SOBRE A DURABILIDADE (CEB 183, 1992).	22
TABELA 5 – CLASSIFICAÇÃO DA AGRESSIVIDADE DO AMBIENTE SOBRE O CONCRETO (HELENE, 1997).	23
TABELA 6 – ATIVIDADE MICROBIAL ENVOLVIDA NA DETERIORAÇÃO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO (MORTON ET AL, 1997).	32
TABELA 7 – MICRORGANISMOS ENVOLVIDOS NA DETERIORAÇÃO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO (GAYLARD, 1997).	38
TABELA 8 – GRAU DE ATAQUE AO CONCRETO POR SULFATOS. (CEB 183, 1992)	44
TABELA 9 – RECOMENDAÇÕES PARA OBTENÇÃO DE CONCRETO RESISTENTE A SULFATOS (CEB 183, 1992).	44
TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DOS PRODUTOS HIDROFUGANTES (HELENE, 1992).	66
TABELA 11 – NATUREZA DOS PRODUTOS UTILIZADOS COMO PINTURAS DE PROTEÇÃO (HELENE, 1992).	68
TABELA 12 – POLÍMEROS OBTIDOS POR REAÇÕES DE POLICONDENSAÇÃO (FAZENDA, 1993).	73
TABELA 13 – CARACTERÍSTICAS QUANTO A MANIPULAÇÃO DOS 100% POLIURETANOS E EPÓXI CERÂMICO (GUAN & KENNEDY, 1996).	88
TABELA 14 – CARACTERÍSTICAS QUANTO A SEGURANÇA DOS 100% POLIURETANOS, EPÓXI CERÂMICO, E POLIETILENOS (GUAN & KENNEDY, 1996).	88
TABELA 15 – RESULTADOS DO TESTE DE ADESÃO, SEGUNDO ASTM D4541 (GUAN & KENNEDY, 1996).	89
TABELA 16 – RESULTADOS DO TESTE DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO, SEGUNDO ASTM D4060 (GUAN & KENNEDY, 1996).	89
TABELA 17 – RESULTADOS DO TESTE DE RESISTÊNCIA QUÍMICA (GUAN & KENNEDY, 1996).	90

TABELA 18 – RESULTADOS DO TESTE DE FLEXIBILIDADE, SEGUNDO ASTM D522 (GUAN & KENNEDY, 1996).....	90
TABELA 19 – RESULTADOS DO TESTE DE DUREZA, SEGUNDO ASTM D2240 (GUAN & KENNEDY, 1996).....	91
TABELA 20 – RESULTADOS DO TESTE DE PERMEABILIDADE, SEGUNDO ASTM E96 (GUAN & KENNEDY, 1996).....	91
TABELA 21 – RESULTADOS DO TESTE DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL, SEGUNDO A ASTM G53 (GUAN & KENNEDY, 1996).....	92
TABELA 22 – SISTEMAS DE PROTEÇÃO EMPREGADOS NO PROGRAMA EXPERIMENTAL (GUIMARÃES, 1996).....	93
TABELA 23 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES (NBR 5739).....	100
TABELA 24 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL (NBR 7222).....	101
TABELA 25 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES (NBR 5739).....	103
TABELA 26 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVAS IMERSOS EM SOLUÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO.....	124
TABELA 27 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA REVESTIDOS APÓS 8 DIAS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO .	125
TABELA 28 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA IMERSOS EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO, APÓS 45 DIAS DE IMERSÃO.....	126
TABELA 29 – AVALIAÇÃO VISUAL APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	128
TABELA 30 – AVALIAÇÃO VISUAL APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	129
TABELA 31 – AVALIAÇÃO VISUAL APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	129
TABELA 32 - NÚMERO DE HORAS DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	133
TABELA 33 – NÚMERO DE HORAS DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL.....	138
TABELA 34 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM EPÓXI B, DURANTE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	141
TABELA 35 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM EPÓXI B, DURANTE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	142
TABELA 36 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM POLIURETANA, DURANTE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	143

TABELA 37 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM POLIURETANA, DURANTE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	144
TABELA 38 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPO DE PROVA REVESTIDO COM METACRILATO, DURANTE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	145
TABELA 39 – DENSIDADE DE CORROSÃO DE CORPOS DE PROVA EXPOSTOS EM AMBIENTE DO BIODIGESTOR.	146
TABELA 40 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DA RESINA POLIURETANA APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL, REFERENTE AO MÁXIMO VALOR DE TAN DELTA.	163
TABELA 41 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DA RESINA POLIURETANA, APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL, REFERENTE AO MÁXIMO VALOR DO MÓDULO DE PERDA (E'').	163
TABELA 42 – CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE CORROSÃO (ALONSO & ANDRADE, 1990).....	165
TABELA 43 – GRAU DE CORROSÃO DOS CORPOS DE PROVA IMERSOS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO (10%).....	166
TABELA 44 – GRAU DE CORROSÃO DE CORPOS DE PROVA APÓS EXPOSIÇÃO EM ATMOSFERA AGRESSIVA DO BIODIGESTOR.....	166

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	- American Concrete Institute
ASTM	- American Society for Testing Materials
BRS	- Bactérias Redutoras de Sulfato
CEB	- Comite Euro-International Du Beton
CNEN	- Comissão Nacional de Energia Nuclear
CP	- Cimento Portland
CPV-ARI RS	- Cimento Portland de Alta Resistência Inicial Resistente a Sulfatos
DCE	- Dupla Camada Elétrica
DMA	- Análise Dinâmico Mecânica
DSC	- Calorimetria Diferencial Exploratória
EESC	- Escola de Engenharia de São Carlos
IPEN	- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
NBR	- Norma Brasileira Registrada
TMA	- Análise Termomecânica
USP	- Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

a/c	- Relação água cimento
atm	- Atmosfera
C_3S	- Silicato tricálcico
C_2S	- Silicato dicálcico
C_3A	- Aluminato tricálcico
C_4AF	- Ferro aluminato tetracálcico
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$	- Sulfoaluminato de cálcio hidratado
$Ca(OH)_2$	- Hidróxido de cálcio
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	- Sulfato de cálcio hidratado
CO_2	- Dióxido de carbono
C-S-H	- Silicato de cálcio hidratado
E	- Módulo de elasticidade
E'	- Módulo de armazenamento
E''	- Módulo de perda
F	- Constante de Faraday
Fe_2O_3	- Óxido de ferro
HDI	- Hexametileno diisocianato
H_2S	- Sulfeto de enxofre
H_2SO_4	- Ácido sulfúrico
IPDI	- Diisocianato Difenilmetano
K	- Kelvin
Me	- Metal
MPa	- Mega Pascal
pH	- Potencial de hidrogênio
R	- Constante dos gases
R_p	- Resistência de polarização
SO_4^{2-}	- Íons sulfato
TDI	- Diisocianato de tolileno
UV	- Ultravioleta
VOC	- Compostos orgânicos voláteis

ΔG	- Variação da energia livre de Gibbs
γ	- massa específica
\varnothing	- diâmetro

RESUMO

Almeida, A. E. F. de S. (2000). *Desempenho de revestimento poliuretano vegetal frente a outros polímeros, quanto a proteção do concreto em ambientes agressivos.* São Carlos, 183p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A aplicação de revestimentos poliméricos consiste num método mundialmente adotado para a proteção do concreto, principalmente quando em ambientes agressivos. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o desempenho de diferentes sistemas de proteção: epóxi e metacrilato disponíveis no mercado, e o poliuretano derivado do óleo de mamona. Foi adotada solução aquosa de ácido sulfúrico como o meio agressivo, pois este elemento é altamente reativo com os compostos hidratados do cimento Portland, sendo encontrado em centros industriais, no esgoto da indústria química e no mecanismo de corrosão induzida por microrganismos em construções destinadas à coleta e tratamento do esgoto doméstico.

Foram realizados experimentos para a avaliação da resistência química dos revestimentos aplicados a corpos de prova de argamassa de cimento Portland e capacidade de proteção contra a corrosão das armaduras, em meio ácido. A fim de complementar o trabalho, foram obtidas as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas da resina poliuretana vegetal após exposição ao intemperismo artificial. Dentre os sistemas avaliados, o poliuretano mostrou desempenho satisfatório, principalmente em solução de alta agressividade.

Palavras-chave: Proteção do concreto, agentes agressivos, revestimentos poliméricos, poliuretana vegetal, corrosão.

ABSTRACT

Almeida, A. E. F. de S. (2000). *The performance of vegetable polyurethane coating among other polymers concerning the protection of concrete in aggressive environments.* São Carlos, 183p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The application of polymeric coatings consists of a method worldwide adopted for the protection of concrete, mainly in aggressive environments. The main objective of this study was to evaluate the performance of different protection systems: epoxy and methacrylate available in the market, and polyurethanes derived from mamona oil. Aqueous solution of sulfuric acid was adopted as an aggressive environment, as it is highly reactive with the hydrated products of Portland cement, and is found in industrial centers, in the sewage of chemical industry and in the corrosion mechanism induced by microorganisms in constructions destined to transport and domestic sewage treatment.

Experiments were carried out for the evaluation of both chemical resistance of the coatings applied to samples made of Portland cement mortar and protection capacity against the reinforcement corrosion in acid environment. To complement the study, the mechanical and dynamic-mechanical properties of polyurethane resin were obtained after its being exposed at artificial weathering. The polyurethane showed satisfactory performance among the systems evaluated, mainly in solution of high aggressiveness.

Keywords: Protection of concrete, aggressive agents, polymeric coatings, vegetable polyurethane, corrosion.

CAPÍTULO 1:
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O concreto de cimento Portland é um dos materiais mais empregados na Construção Civil devido as vantagens oferecidas pela sua utilização, tais como baixo custo, boa resistência mecânica, facilidade de aquisição, e versatilidade nas formas e dimensões dos elementos estruturais.

Atualmente, com o avanço da tecnologia e ciências dos materiais é reconhecido que as propriedades do concreto mudam com o tempo decorrente de reações químicas entre seus constituintes, além de ser um material reativo com diversas substâncias químicas, o que pode afetar negativamente a sua integridade como material de construção.

Pode-se constatar que diversas obras em concreto armado têm apresentado algum grau de deterioração, variando desde manchas superficiais, ou danos mais sérios como corrosão das armaduras e perda da estabilidade estrutural. Como resultado, a durabilidade das estruturas em concreto vem recebendo especial atenção de profissionais e pesquisadores.

Diversos são os fatores que contribuem para a degradação das construções em concreto e, de modo geral, pode-se considerar que o fator principal para o aumento da sua durabilidade é proporcional à diminuição da porosidade e

permeabilidade. Conforme SHAH (1994), a maior durabilidade do concreto é obtida em função da baixa permeabilidade, a qual está relacionada com a estrutura dos poros.

O concreto está continuamente sujeito a ação dos elementos naturais encontrados no meio ambiente, levando ao desencadeamento de reações químicas capazes de alterar a estabilidade dos seus constituintes. Uma das formas para assegurar que o concreto conserve suas propriedades desejáveis por um maior período de tempo consiste em impedir o acesso dos elementos agressivos, sendo que, conforme mencionado por pesquisadores (BASHEER et al, 1990; HEWLETT, 1990; LEEMING, 1990; MCGILL & HUMPAGE, 1990; SWAMY & TANIKAWA, 1990), o procedimento recomendado consiste no tratamento da sua superfície com a aplicação de revestimentos que proporcionem ao concreto propriedades de impermeabilidade. O desempenho desses revestimentos está relacionado com a formação de um filme sólido, contínuo e aderente.

As manifestações de patologia em obras civis, incluindo desde manchas superficiais até corrosão de armaduras em concreto armado, representam um problema de natureza econômica devido aos elevados custos despendidos com reparos, manutenções ou recuperações de obras danificadas, podendo levar ao decréscimo da vida útil das construções, sendo que o usuário também é atingido no que se refere ao conforto, salubridade, segurança e satisfação psicológica. Conseqüentemente, a proteção do concreto contra a deterioração tem despertado grande interesse de pesquisadores, a nível mundial, tendo-se em vista a redução desses custos ou até mesmo para impedir a perda total das construções.

Diante do contexto apresentado, justifica-se o estudo sobre revestimentos superficiais para proteção de matrizes de cimento através da formação de uma barreira entre o meio e o concreto. Visto que há no mercado diferentes produtos indicados para esta finalidade mas que possuem altos custos e

riscos à saúde de quem os manipula, a resina base poliuretano derivada do óleo de mamona apresenta-se como um produto alternativo dentro da tecnologia da Construção Civil, possuindo muitas qualidades.

GUIMARÃES (1997) estudou o emprego da resina de origem vegetal para a proteção de matrizes de cimento contra a corrosão das armaduras do concreto armado, propiciada pelos fenômenos carbonatação e ingresso de íons cloretos, onde foram obtidos ótimos resultados.

A degradação do concreto armado pode ser induzida pela ação de microorganismos existentes nas estruturas subterrâneas em contato com águas sulfatadas, como túneis e galerias de esgoto. Este mecanismo está relacionado com a produção do gás sulfídrico, que pode ser liberado no processamento da indústria química, ou por bactérias redutoras de sulfato existentes em coletores de esgoto e águas subterrâneas. Bactérias sulfoxidantes pertencentes ao gênero *Thiobacillus*, são capazes de oxidar o gás sulfídrico na presença de oxigênio e gás carbônico, resultando em ácido sulfúrico.

O ácido sulfúrico atua sobre os compostos hidratados do cimento resultando em produtos expansivos e solúveis que aumentam a permeabilidade do concreto pelo aparecimento de fissuras e desintegração da pasta de cimento. Com o aumento da permeabilidade, o ácido acessa mais facilmente o interior do concreto e reduz a alcalinidade do meio aquoso próximo às armaduras, iniciando o processo de corrosão .

De modo a contribuir ao estudo do emprego da resina de origem vegetal para proteção do concreto, a presente pesquisa direcionou os procedimentos experimentais no sentido de avaliar a resistência química dos sistemas poliméricos aplicados quando em contato com solução de ácido sulfúrico, devido a alta reatividade deste ácido com os compostos hidratados do cimento Portland.

1.1.1 RAZÕES PARA REVESTIR O CONCRETO

De acordo com BICZÓC (1964), danos em estruturas de concreto podem ser observados logo que construídas, principalmente quando submetidas a ambientes altamente agressivos, tais como tubulações de esgoto, esgoto de indústria química e ambientes marinhos.

As principais razões citadas por MUNGER (1984) que justificam a necessidade da aplicação de revestimentos, encontram-se descritas a seguir:

- **Decoração:** quando a aparência e a cor do concreto não agradam aos usuários, torna-se necessária a aplicação de revestimentos que confirmem a cor superficial desejada.
- **Impermeabilização:** a impermeabilização de estruturas em contato com a água, umidade, constitui uma etapa importante para impedir o aparecimento de patologias.
- **Resistência Química:** o concreto possui a propriedade de ser um material reativo, o que justifica a aplicação de revestimentos que impeçam a interação ou contaminação do concreto e outras substâncias químicas presentes no meio.
- **Resistência à corrosão:** muitas substâncias presentes no meio, como ácidos, ácido carbônico, água pura, podem ocasionar a corrosão química do concreto não revestido. O desempenho do sistema de proteção contra corrosão está relacionado com a capacidade de formação de um filme contínuo e aderente. Entretanto, devido a superfície irregular do concreto, a obtenção da camada contínua de revestimento é resultante do aumento da sua espessura, de modo a cobrir todas as imperfeições.

- Ciclos de gelo e degelo: a ação contínua de ciclos de gelo e degelo provoca tensões internas no concreto devido ao aumento de volume pelo congelamento da água contida nos poros, fissuras ou trincas. Assim, a utilização de revestimentos visa impedir o acesso de água ou umidade para o interior do concreto.
- Armaduras de reforço: as armaduras embutidas em estruturas de concreto podem sofrer o processo de corrosão através do ataque de substâncias agressivas. A aplicação de revestimentos de alto desempenho, capaz de impedir a passagem de elementos agressivos, mostra ser uma alternativa viável para impedir a formação de células eletroquímicas de corrosão.

1.1.2 CONSIDERAÇÕES NA SELEÇÃO DE REVESTIMENTOS

São diversos os fatores que devem ser considerados para a seleção do sistema de proteção, sendo o fator econômico o mais relevante. Desse modo, o custo do sistema de proteção passa a ser estipulado em função da área a ser revestida e do tempo de vida útil estimado, ou seja, o tempo que cumprirá suas funções sem a necessidade de manutenções.

Os principais fatores que devem ser abordados na seleção de um sistema de proteção são descritos na Tabela 1, conforme MUNGER (1984):

TABELA 1 – Considerações na seleção de revestimentos

■ Custo do ciclo de vida
■ Propriedades do revestimento
Resistência à abrasão
Flexibilidade
Retenção de brilho e cor
Variação de temperatura
Tempo de cura
Resistência a mofo
Aparência
Resistência à água e combustíveis
■ Natureza do substrato (madeira, pedras, aço, etc)
■ Função básica do revestimento no substrato
Controle da deterioração (corrosão, intemperismo, fogo, etc)
Impermeabilização
Controle da temperatura
Sinalização
Aparência (cor, textura, brilho, etc.)
■ Acessibilidade (tempo ou espaço) e disponibilidade de equipamentos para a preparação da superfície e aplicação
■ Fatores ambientais
Temperatura (extremas e variações)
Umidade (seco, úmido, imerso, marinho, etc)
Contato com substâncias químicas (ácidos, álcalis, solventes, etc)
Radiação solar e agentes biológicos (fungos, bactérias, etc)

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

Os revestimentos poliméricos formadores de filme são sempre mencionados como o método mais empregado para a proteção em ambientes agressivos, onde o concreto sem tratamento superficial não é capaz de resistir a ação de elementos externos.

Esta pesquisa teve o objetivo de avaliar um novo material formulado a partir da resina poliuretana originária de óleo vegetal, o que pode vir a constituir uma proteção eficaz, capaz de preencher os poros abertos à superfície e, desse modo, impedir a passagem de substâncias para o interior do concreto. Esta poliuretana terá seu desempenho avaliado, comparativamente a outros dois polímeros comercialmente utilizáveis e recomendados para proteção em ambientes de alta agressividade.

Como são diversos os mecanismos de degradação do concreto, restringiu-se a avaliar o desempenho dos sistemas de proteção em meio ácido, representando o mecanismo de corrosão induzido pela ação microbiana existente em tubulações de esgoto doméstico. Assim, os procedimentos experimentais foram conduzidos de modo a conferir a resistência química, especificamente ao ácido sulfúrico, dos sistemas de proteção poliméricos aplicados a matrizes de cimento.

Com a finalidade de complementar o desenvolvimento experimental, foram realizados ensaios para a caracterização do comportamento do sistema polimérico a base de óleo vegetal quando exposto à ação de radiação ultravioleta.

O presente trabalho apresenta-se estruturado em seis capítulos.

No capítulo 1 encontra-se a introdução ao tema, sendo ressaltada a importância da aplicação dos sistemas de proteção ao concreto.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica onde foram abordados os temas considerados relevantes para os fundamentos teóricos da pesquisa, que serviram de base para o desenvolvimento experimental. Encontram-se descritos neste capítulo os conceitos sobre a durabilidade do concreto, mecanismos de degradação das matrizes de cimento, a corrosão microbiológica do concreto em contato com esgoto, a ação do sulfato sobre os compostos hidratados do cimento Portland, o mecanismo de corrosão das armaduras no concreto e os sistemas de proteção a base de polímeros orgânicos.

No capítulo 3 apresenta-se o desenvolvimento experimental realizado, onde encontram-se descritos a metodologia, materiais e equipamentos empregados nos experimentos.

No capítulo 4 são constatados os resultados obtidos após o término dos ensaios.

No capítulo 5 encontra-se a análise dos resultados obtidos através dos procedimentos experimentais.

A conclusões são constatadas no capítulo 6, sendo finalizado com as propostas de prosseguimento da pesquisa.

CAPÍTULO 2:
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND

A palavra concreto vem do latim *concretus*, que significa composto. Assim, o concreto é constituído pela mistura de aglomerante com um ou mais materiais inertes e água. Basicamente, os materiais que compõem o concreto são: aglomerante (cimento Portland), agregado miúdo (areia), agregado graúdo (brita) e água. Os aditivos e adições podem também participar da composição a fim de melhorar suas propriedades. A qualidade do concreto dependerá, principalmente, da qualidade dos materiais componentes, que devem ser misturados em adequadas proporções.

Embora o concreto seja altamente resistente à compressão, sua resistência à tração é frágil. Portanto, elementos estruturais de concreto sujeitos a esforços de tração devem ser reforçados com armaduras, o que consiste o concreto armado. O bom desempenho do concreto armado como material estrutural é função dos seguintes fatores mencionados por MAYS (1992):

- A aderência física entre a barra de aço e concreto, o que permite o funcionamento como um material compósito;
- O efeito de passivação das armaduras condicionado pelo meio alcalino do concreto, inibindo o processo de corrosão;
- Um similar coeficiente de movimento térmico entre o aço e concreto.

Segundo NEVILLE (1997), logo após o início de hidratação do cimento é formada uma camada protetora de passivação na superfície do aço constituída por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, firmemente aderente ao aço. A camada de passivação é conferida pela alta alcalinidade do concreto, decorrente da formação de substâncias como o hidróxido de cálcio, que situam o pH da fase aquosa contida nos poros em torno de 12,6 e 14.

2.1.1 O CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico, obtido pela mistura de materiais calcários e argilosos, queimando-os em fornos rotativos e moendo o clínquer resultante, podendo ser adicionado gesso ao clínquer durante a moagem (LEA, 1970). Durante a moagem pode-se adicionar materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto forno e/ou carbonáticas, a fim de obter cimentos com diferentes propriedades.

Portanto, o cimento Portland é constituído por vários compostos, dos quais quatro são os mais importantes, conforme a tabela abaixo:

TABELA 2 – Compostos principais do cimento.

Composto	Constituição química	Fórmula simplificada
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C₃S
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C₂S
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C₃A
Ferro Aluminato Tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C₄AF

As propriedades de cada composto são (TARTUCE & GIOVANNETTI, 1990):

C_3S – Hidratação rápida, responsável pela resistência nas primeiras idades, média resistência a águas agressivas, e apresenta um desprendimento de calor médio.

C_2S – Hidratação lenta, responsável pela resistência nas idades avançadas, com desprendimento de calor baixo e boa resistência a águas agressivas.

C_3A – Hidratação rápida (primeiros minutos), responsável pela resistência nas primeiras idades, com desprendimento de calor médio e fraca resistência a águas agressivas.

C_4AF – Hidratação rápida, responsável pelas primeiras reações, apresenta desprendimento de calor médio e fraca resistência a águas agressivas.

As características do cimento Portland comum podem ser modificadas objetivando diferentes propriedades, para uma certa finalidade. Assim, são produzidos os cimentos com adições especificados pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), conforme descritos abaixo:

- Cimento Portland Composto: NBR 11578 (1991) EB 2138
 - CPII-E - Cimento Portland Composto com Escória
 - CPII-Z - Cimento Portland Composto com Pozolana
 - CPII-F - Cimento Portland Composto com Filler
- Cimento Portland de Alto Forno: CP III - NBR 5735 (1980) - EB 208
- Cimento Portland Pozolânico: CP IV - NBR 5736 (1986) - EB 758
- Cimento Portland de Alta Resistência Inicial: CP V ARI -NBR 5733-(EB 2)
- Cimento Portland Resistente a Sulfatos: NBR 5737
 - Adiciona-se RS a sigla original do tipo de cimento.

2.1.2 ESTRUTURA DO CONCRETO

SHAH (1994) ressalta que a maior parte dos problemas relacionados com estruturas em concreto tem sido conseqüência da falta de conhecimentos sobre os fatores que afetam a durabilidade, além da necessidade e dificuldade em relacionar as alterações que ocorrem a nível microestrutural com as propriedades macroscópicas do concreto.

A nível macroscópico o concreto apresenta apenas duas fases, ou seja, podem ser observadas partículas de agregados dispersas em uma matriz de cimento. Entretanto, a nível microscópico, evidenciam-se as complexidades da estrutura que exercem influência sobre as propriedades do concreto. Assim, o concreto possui a fase agregado, a fase pasta e a zona de transição. A fase pasta e a zona de transição são as mais importantes quanto a durabilidade.

A pasta é formada a partir da hidratação dos compostos do cimento, que ao reagirem com a água, dão origem às quatro principais fases sólidas: silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), sulfoaluminato de cálcio e o monossulfato de cálcio. À medida que a pasta sofre o processo de hidratação, forma-se uma estrutura composta por sólidos e vazios.

A zona de transição é caracterizada pela formação de um filme de água ao redor dos agregados. Devido essa região possuir maior relação água/cimento, forma-se uma estrutura mais porosa na região próxima aos agregados (MASO, 1980 apud METHA & MONTEIRO, 1994).

A existência de vazios na zona de transição é responsável pela permeabilidade do concreto. O aparecimento de microfissuras na zona de transição na interface com a armadura e o agregado graúdo é a razão do concreto ser mais permeável que a pasta ou argamassa correspondente (METHA & MONTEIRO, 1994).

2.1.3 PERMEABILIDADE DO CONCRETO

O concreto apresenta porosidade em sua constituição, pois normalmente utiliza-se uma quantidade de água que excede a necessária para hidratar o cimento, a água em excesso, ao evaporar, deixa vazios. Desse modo, o concreto consiste num material permeável e poroso.

A taxa que líquidos ou gases podem acessar o interior do concreto determina a sua permeabilidade. Já a porosidade está relacionada com a quantidade de líquidos e gases que pode ser contida no concreto. Essas propriedades do concreto estão relacionadas com a resistência aos ataques de agentes externos (CAMPBELL-ALLEN, 1991).

METHA & MONTEIRO (1994) define a permeabilidade como a propriedade que governa a taxa que um fluido atinge o interior de um sólido poroso, sendo que para fluxo contínuo, o coeficiente de permeabilidade (K) é determinado pela expressão de Darcy :

$$\frac{dq}{dt} = K \cdot \frac{\Delta H A}{L \cdot \mu}$$

Onde dq/dt é a taxa do fluxo de fluido; μ , a viscosidade; ΔH , o gradiente de pressão; A, a área de superfície e L é a espessura do sólido.

A relação entre porosidade e permeabilidade pode ser observada na figura a seguir, de acordo com CAMPBELL-ALLEN (1991), sendo a permeabilidade afetada pelo tamanho, estrutura e comunicação entre os poros.

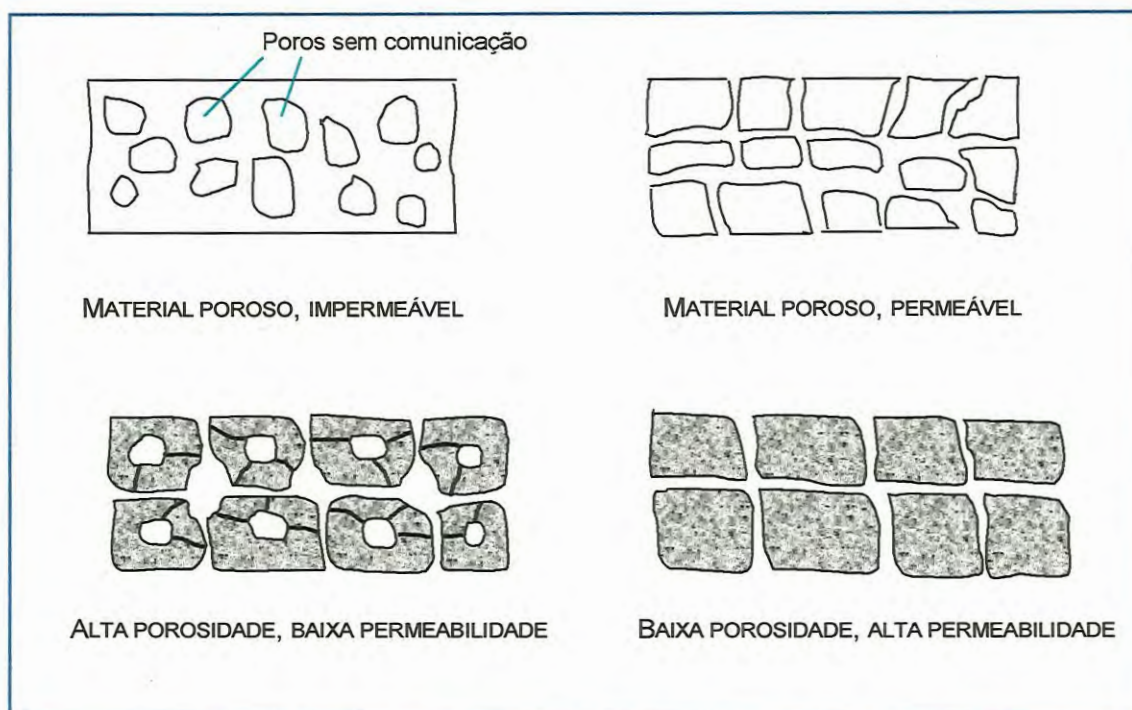


FIGURA 1 – Permeabilidade e porosidade (CAMPBELL - ALLEN, 1991).

Segundo o COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BETON (CEB) 183 (1992), o tamanho e distribuição dos poros, assim como a comunicação entre eles, é que governam o mecanismo de transporte no concreto. Quanto ao tamanho, os poros podem ser classificados em macroporos, poros capilares e microporos, divididos entre poros compactos, ar incorporado, poros capilares, poros de gel, conforme a Figura 2.

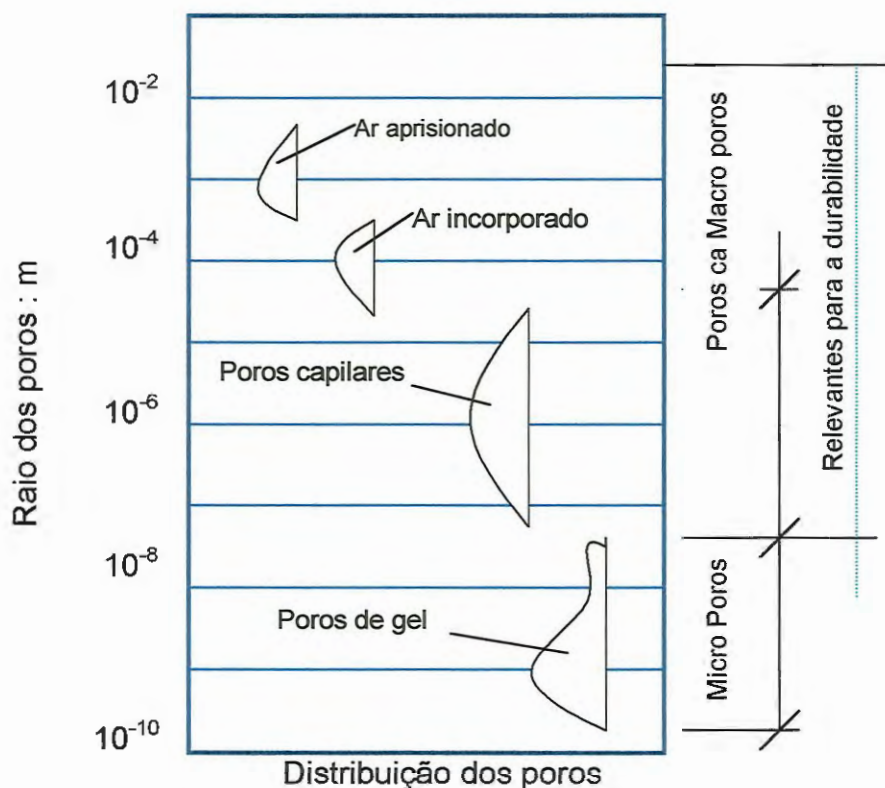


FIGURA 2 – Distribuição dos tamanhos dos poros (CEB 183, 1992).

2.1.3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE NO CONCRETO

Segundo DHIR et al. (1990), a resistência do concreto à deterioração está relacionada, principalmente, com o transporte de agentes agressivos externos para o seu interior, que pode ser dividido em três mecanismos.

A absorção de líquidos pelo concreto é resultante da existência de forças capilares. Assim, a absorção é função do tamanho dos poros capilares, da comunicação entre eles e de um gradiente de umidade.

A umidade pode conter sais como os cloretos e sulfatos dissolvidos ou gases, como o dióxido de carbono e dióxido de enxofre. Entretanto, o transporte de íons é decorrente de dois mecanismos, a absorção e difusão. A absorção pode ser controlada pela redução do tamanho e da comunicação

entre os poros capilares, utilizando uma baixa proporção água/cimento e realizando cura adequada.

A difusão é o mecanismo pelo qual íons agressivos podem passar pelo concreto quando há um gradiente de concentração entre duas regiões. Assim, os íons migram das regiões de maior para as de menor concentração. A carbonatação e o ingresso de íons cloretos, ou outros íons, são decorrentes deste mecanismo.

A permeabilidade, conforme já abordado, está relacionada com a facilidade que um fluido pode passar para o interior do concreto sob um diferencial de pressão, sendo portanto, função de um gradiente de pressão, do tamanho e comunicação entre os poros capilares.

2.2 DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO

Uma estrutura em concreto armado deve ser projetada não somente sob o critério de resistência mecânica, capaz de suportar os esforços aos quais será submetida, mas também devem ser consideradas as condições de constituição que possibilitem suportar as ações externas como a presença de elementos agressivos.

Segundo o AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI) 201, durabilidade do concreto consiste na capacidade de resistir às ações de intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração, ou seja, um concreto durável manterá sua forma original, qualidade e funcionalidade, quando colocado sob a ação do meio ambiente.

De acordo com BAUER (1988), para que uma obra de concreto possa ser durável é necessário que a armadura seja definitivamente protegida contra a oxidação. Caso contrário, ocorre a exposição da armadura e conseqüente

aumento da velocidade de oxidação e perda de resistência do concreto armado. Portanto, o concreto deve funcionar como uma barreira física entre a armadura e o meio, além de proporcionar a proteção química devido a alta alcalinidade.

2.2.1 EFEITO DO MEIO AMBIENTE NA DURABILIDADE DO CONCRETO

Com o desenvolvimento da tecnologia e das ciências dos materiais, estes chegaram a elevadas resistências mecânicas, tornando as estruturas mais esbeltas e econômicas. Entretanto, as estruturas tornaram-se vulneráveis aos ataques de agentes agressivos presentes no meio ambiente, onde o ar atmosférico representa um destes agentes.

Segundo ROSTAM (1994), a definição ou classificação da agressividade do meio ambiente onde uma estrutura de concreto será construída representa uma etapa essencial do projeto. O mesmo autor ainda cita que a agressividade do meio e os possíveis mecanismos de interação entre a estrutura e agentes agressivos devem ser conhecidos ainda na fase de projeto, a fim de serem estudadas as medidas de proteção.

Os principais fatores de degradação que agem sobre materiais e componentes de construção civil podem ser observados na tabela que segue.

TABELA 3 - Fatores de degradação que afetam a vida útil dos componentes e materiais de construção, segundo ASTM E 632-82.

Fatores de Intemperismo	Radiação	<ul style="list-style-type: none"> • Solar • Nuclear • Térmica
	Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada • Baixa • Ciclos
	Água	<ul style="list-style-type: none"> • Sólida (neve, gelo) • Líquida (chuva, condensação de água represada) • Vapor (umidade relativa)
	Constituintes normais do ar	<ul style="list-style-type: none"> • Oxigênio e ozônio • Dióxido de carbono
	Poluentes do ar	<ul style="list-style-type: none"> • Gases (tais como óxido de nitrogênio e enxofre) • Mistos (tais como aerossóis, sais, ácidos e álcalis dissolvidos em água) • Particulares (tais como areia, poeira)
	Gelo-degelo	
	Vento	
Fatores Biológicos	Microorganismos	
	Fungos	
	Bactérias	
Fatores de Esforços Mecânicos	Tensão Constante	
	Tensão-periódica	<ul style="list-style-type: none"> • Ação física da água, como chuva, granizo, geada e neve. • Ação física do vento • Combinação da ação física da água e vento • Movimentos devidos a outros fatores, tais como recalques
Fatores de Incompatibilidade	Químicos	
	Físicos	
Fatores de uso	Projeto do sistema Procedimento de instalação e manutenção Desgaste normal Abusos do usuário	

Efeitos físicos que comprometem a durabilidade do concreto são resultados de desgaste da superfície, fissuras causadas pela pressão da cristalização de sais nos poros e exposição a temperaturas extremas, como congelamento ou fogo. Efeitos químicos deletérios incluem a lixiviação da pasta de cimento por soluções ácidas, e reações expansivas envolvendo ataque por sulfatos, reações álcali-agregados e corrosão das armaduras no concreto (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

Segundo CÁNOVAS (1988), as ações do tipo físico que podem criar graves defeitos no concreto e, inclusive chegar a destruí-lo, são aquelas devido aos efeitos expansivos produzidos por reações internas de gelo e degelo ou pela cristalização mais ou menos profunda dos sais solúveis contidos na massa de concreto. As ações de tipo químico são as de maior importância e as que maiores danos produzem.

Na atmosfera existem gases resultantes da combustão do carvão, dos derivados de petróleo empregados para fins domésticos, industriais ou de tração. Essas combustões produzem atmosferas contaminadas por gases carbônico e sulfídrico que entrarão em contato com as superfícies das estruturas e, na presença da umidade do ambiente, transformar-se-ão em ácidos carbônico ou sulfúrico que, ao longo do tempo, provocará desagregação e corrosão do concreto.

A água constitui-se num elemento indispensável para a produção do concreto, especialmente durante sua fase de cura. Entretanto, quando é pura ou traz dissolvidas substâncias químicas procedentes do ar, da terra ou de produtos de despejo, torna-se em elemento agressivo ao concreto. (CÁNOVAS, 1988).

Segundo HELENE (1997), o problema da durabilidade das estruturas de concreto deve considerar os seguintes aspectos:

- a classificação da agressividade do meio ambiente (ao concreto e à armadura);
- a classificação da resistência do concreto (e da armadura) a um determinado tipo de agente agressivo;
- os modelos (de preferência numéricos) de deterioração e envelhecimento das estruturas de concreto;
- a correspondência entre a agressividade do meio e a resistência à deterioração e ao envelhecimento da estrutura de concreto;

e, finalmente, a vida útil desejada, ou seja, o período de tempo que se deseja que a estrutura atenda a certos requisitos funcionais e de segurança com um mínimo de exigência de manutenção.

Os diversos agentes agressivos ao concreto podem atuar isoladamente ou em conjunto, tendo como resultado a mudança de suas propriedades químicas e mecânicas em decorrência de reações químicas. Entretanto, para que isto ocorra, estas substâncias devem ser encontradas dissolvidas na atmosfera úmida ou em soluções aquosas para possibilitar a sua dissociação.

Segundo BICZÓC (1964), o ataque e desintegração de estruturas que sofrem influência de substâncias agressivas são denominados como corrosão do concreto, quando considerado um fenômeno químico ou físico-químico. Assim, não estão incluídos neste conceito de corrosão os mecanismos externos de destruição como o efeito de congelamento, abrasão e ação do fogo.

O fenômeno da corrosão do concreto ocorre com maior frequência em ambientes marinhos, tubulações de esgoto, construções destinadas a indústrias químicas e estruturas de fundações expostas às águas

subterrâneas agressivas. Concreto em ambientes úmidos ou em contato com gases ou líquidos agressivos podem sofrer sérios danos. Ações agressivas de intensidade e duração suficientes podem ocasionar a deterioração, sendo que o aumento de temperatura é capaz de aumentar a velocidade das reações químicas. BICZÓK (1964) também menciona que o concreto não será atacado, a menos que o agente se encontre em condições ativas, ou seja, num estado de ionização ou em solução.

2.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS DE ELEVADA AGRESSIVIDADE

Segundo o ACI 201.2R (1991), o concreto é raramente atacado por agentes químicos sólidos ou secos. Portanto, o ataque ao concreto depende da concentração das substâncias químicas e da pressão que estas exercem sobre a estrutura. De modo geral, a agressividade do meio ambiente é caracterizada pela concentração de agentes químicos deletérios e pela medida do seu potencial de hidrogênio (pH).

O CEB 183 (1992) considera os seguintes parâmetros para a análise de agressividade do meio ao concreto:

- umidade relativa, conforme pode ser observado na Tabela 4;
- nível de temperatura; e
- presença de substâncias agressivas em sua atmosfera.

TABELA 4 – Influência da umidade relativa sobre a durabilidade (CEB 183, 1992).

UMIDADE RELATIVA	PROCESSOS			Ataque químico
	Carbonatação	Corrosão do Aço em concreto		
		Carbonatado	Contaminado Por Cl ⁻	
Muito baixa (<45%)	(1)	(0)	(0)	(0)
Baixa (45% a 65%)	(3)	(1)	(1)	(0)
Média (65% a 85%)	(2)	(3)	(3)	(0)
Alta (85% a 98%)	(1)	(2)	(3)	(1)
Saturada (>98)	(0)	(1)	(1)	(3)

(0) Risco não significativo

(1) Risco leve

(2) Risco médio

(3) Risco alto

HELENE (1997) apresenta a classificação da agressividade do ambiente em relação ao concreto, após consulta a bibliografias relacionadas com o tema, conforme explicitado na tabela seguinte.

TABELA 5 – Classificação da agressividade do ambiente sobre o concreto (HELENE, 1997).

CLASSE DE AGRESSIVIDADE	pH	CO ₂ Agressivo mg/l	Amônia NH ₄ ⁺ mg/l	Magnésio Mg ²⁺ mg/l	Sulfato SO ₄ ²⁻ mg/l	Sólidos dissolvidos mg/l
I (fraca)	>6	<20	<100	<150	<400	>150
II (média)	5,9- 5,9	20-30	100- 150	150-250	400- 700	150-50
III (forte)	5,0- 4,5	30-100	150- 250	250-500	700- 1500	<50
IV (muito forte)	<4,5	>100	>250	>500	>1500	<50

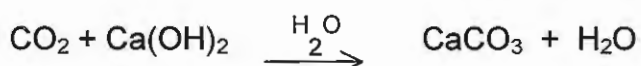
- OBS - No caso de solos a análise deve ser feita no extrato aquoso do solo.
- Água em movimento, temperatura acima de 30°C, ou solo agressivo muito permeável conduz a um aumento de um grau na classe de agressividade.
 - Certas combinações de ação física superficial tais como abrasão e cavitação aumentam a velocidade de ataque químico e podem corresponder a um aumento do grau de agressividade.

2.3 PRINCIPAIS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DAS MATRIZES DE CIMENTO

Segundo HELENE (1989), os principais mecanismos de degradação das matrizes de cimento são descritos a seguir.

2.3.1 CARBONATAÇÃO

O monóxido e o dióxido de carbono (CO e CO₂) estão presentes na atmosfera e reagem com a portlandita encontrada nos poros e superfície do concreto formando um sal, o CaCO₃ (carbonato de cálcio) e liberando água, conforme a seguinte reação:



A velocidade de carbonatação é função da porosidade superficial do concreto, da concentração de anidrido carbônico na atmosfera e da quantidade de água existente nos poros do concreto. Em meios secos, o CO₂ atinge os poros do concreto, porém a reação não ocorre devido a falta de água. A carbonatação é limitada pela baixa difusão do gás em água, quando em concretos saturados. Conforme pode ser observado na Tabela 4, a carbonatação apresenta maiores riscos quando o concreto encontra-se em ambientes com umidades relativas entre 45 e 85%.

As armaduras de aço ficam passivadas em ambientes de elevada alcalinidade. O extrato aquoso do concreto tem pH na ordem de 12,6 devido a presença de Ca(OH)₂ resultante da hidratação dos silicatos de cálcio anidros. Essa proteção pode ser perdida com o fenômeno da carbonatação que reduz a fase aquosa alcalina existente nos poros do concreto, devido a

reação do CO_2 com o Ca(OH)_2 , podendo atingir as proximidades das armaduras e despassivando-as.

2.3.2 LIXIVIAÇÃO

Esse fenômeno consiste na ação de águas ácidas e moles sobre o concreto, capazes de dissolver a pasta de cimento carreando os compostos hidratados e reduzindo o pH da superfície, tornando-a ácida. Ocorre então o ataque à pasta de concreto que é dissolvida e à armadura que é despassivada.

O SO_2 e H_2S são gases típicos de atmosferas industriais e urbanas de grande concentração. Resultam da queima de óleo combustível que no Brasil tem 4% a 5% de enxofre em peso e da fermentação de esgotos. Esses gases reagem com a umidade e em presença de oxigênio se transformam em ácido sulfúrico que precipitam sobre as estruturas de concreto, principalmente sob a forma de chuvas ácidas de pH menores de 5, como a cidade de Cubatão onde, em certas épocas do ano, o pH chega a 3,5.

2.3.3 RETRAÇÃO

A retração pode ser de secagem (hidráulica), química em função das reações de hidratação ou decorrente da carbonatação, ocasionando fissuras nas superfícies de concreto. As fissuras do concreto ocorrem por diversas razões e mecanismos, tanto podem ocorrer quando o concreto está no estado fresco ou no endurecido. Algumas peças fletidas apresentam fissuras devido ao seu comportamento estrutural. Todas as fissuras, qualquer que sejam as aberturas na superfície, contribuem para a aceleração da

degradação da estrutura na medida que representam novos acessos de agentes agressivos do ambiente ao interior, além da porosidade natural.

2.3.4 *RETENÇÃO DA FULIGEM E FUNGOS*

Os substratos úmidos são atacados freqüentemente por microorganismos de origem botânica ou animal, como as bactérias, fungos, algas que têm um ativo metabolismo. As superfícies atacadas são mantidas permanentemente úmidas acelerando o mecanismo de degradação, além de comprometerem a salubridade do ambiente.

A fuligem de centros urbanos e industriais possuem natureza ácida e se fixam nos poros do concreto. Como resultado dessa deposição superficial, tem-se a redução da alcalinidade do concreto e conseqüente degradação e risco de despassivação da armadura.

2.3.5 *CONCENTRAÇÃO SALINA*

As atmosferas marinhas possuem sais em suspensão ou em dissolução nas gotículas de água, chamada de névoa salina. Essa névoa contém sulfatos de cálcio e magnésio hidratados causando expansões por formação de gesso e etringita. Como conseqüência desagregam lentamente a superfície. Por estarem dissolvidos na água, penetram na estrutura porosa do concreto através de capilaridade, higroscopicidade ou permeabilidade. Quando ocorre a evaporação da água, precipitam no interior. Ciclos de molhagem e secagem aumentam a concentração de sais no concreto até teores que podem despassivar a armadura promovendo a sua corrosão.

2.4 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO CONCRETO PELA AÇÃO MICROBIAL NAS CONSTRUÇÕES EM CONTATO COM O ESGOTO

A transformação de materiais encontra-se associada a ação de diferentes microorganismos. Segundo SHIRAKAWA (1994), as biotransformações desejáveis podem ser denominadas como biodegradação, por exemplo, a biodegradação de plásticos e resíduos industriais, enquanto que as deletérias são definidas como biodeterioração, por exemplo, a biodeterioração de equipamentos metálicos e concreto .

Construções em concreto armado destinadas a coleta ou tratamento de esgoto doméstico sofrem o processo de corrosão decorrente do metabolismo microbial. Esta atividade destrutiva resulta em gastos de bilhões de dólares anuais, a nível mundial, destinados ao reparo, manutenção ou reconstrução (KENNEDY, 1997).

A deterioração de estruturas subterrâneas em concreto pela ação do metabolismo de microrganismos presentes no meio está relacionada com a produção de gás sulfídrico.

PARKER (1945) foi o primeiro a constatar que o processo de biodeterioração do concreto está relacionado com o metabolismo de bactérias *Thiobacillus*. Essas bactérias metabolizam o gás sulfídrico (H_2S) existente em atmosferas viciadas de tubulações resultando em ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido sulfúrico reage com os compostos hidratados do cimento, através de reações químicas expansivas que levam a degradação do concreto.

THORNTON (1978) constatou a deterioração de túneis em contato com lagos artificiais, decorrente do metabolismo de bactérias pertencentes ao ciclo do enxofre, induzido pela produção de H_2S por bactérias que reduzem a grande quantidade de compostos de enxofre existente na água.

O concreto é material constituinte das barreiras de engenharia, utilizadas como envoltórios para isolar os rejeitos radioativos do meio ambiente, sendo imprescindível que a sua durabilidade seja mantida por centenas de anos.

Com a preocupação de estabelecer critérios para a construção de um repositório final para rejeitos radioativos e avaliar a sua segurança, a Supervisão de Rejeitos e Descontaminação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear- São Paulo (IPEN/CNEN-SP), iniciou estudos sobre a durabilidade de barreiras de engenharia em repositórios finais para rejeitos radioativos, onde um dos enfoques é a biodeterioração do concreto. Assim, SHIRAKAWA (1994) pesquisou o processo de biodeterioração de materiais por bactérias *Thiobacillus*, responsáveis pela produção de ácido sulfúrico e que, conforme relatados em análises microbiológicas pela pesquisadora, podem estar presentes no meio ambiente, ambiente construído e em materiais de construção.

2.4.1 CICLO DO ENXOFRE ASSOCIADO AO PROCESSO DE CORROSÃO MICROBIOLÓGICA E BIODETERIORAÇÃO

Uma grande variedade de microorganismos, de gêneros e espécies diferentes, está associada ao processo de biodeterioração de materiais, entretanto, os microorganismos que fazem parte do ciclo de enxofre têm um papel importante neste mecanismo. Este ciclo encontra-se esquematizado, simplificadaamente na Figura a seguir.

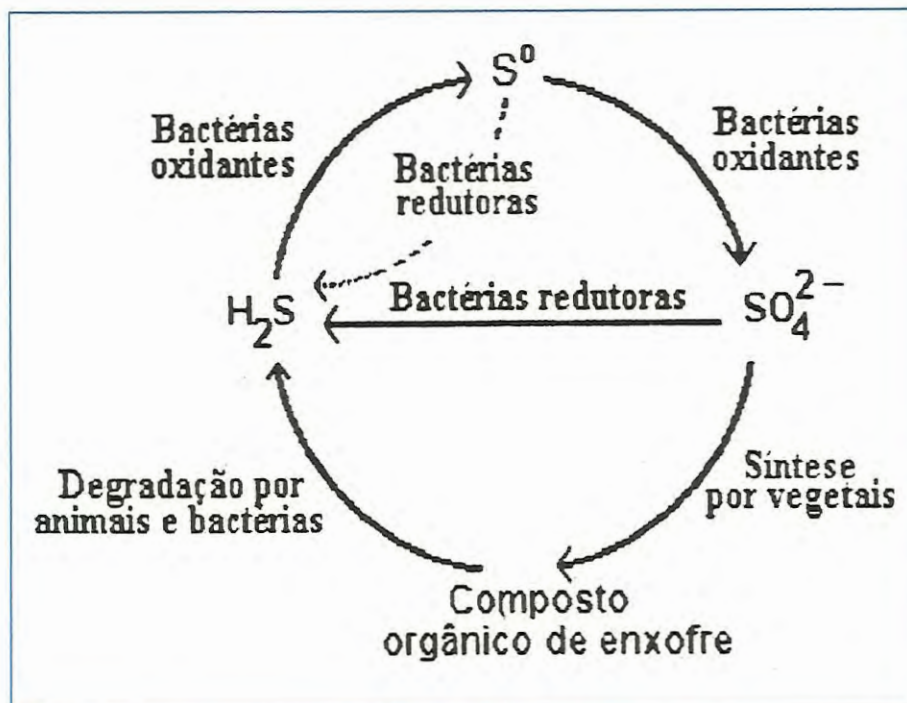


FIGURA 3 – O ciclo de enxofre envolvendo as bactérias oxidantes aeróbicas e bactérias redutoras anaeróbicas (VIDELA , 1981, p.7).

2.4.1.1 BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO

As bactérias redutoras de sulfato (BRS), são estritamente anaeróbicas, apresentando os gêneros *Dessulfovíbrio* e *Dessulfomaculum*, sendo que o íon sulfato atua como aceptor final de elétrons no processo de respiração dessas bactérias anaeróbicas.

2.4.1.2 BACTÉRIAS SULFOXIDANTES

Entre essas bactérias, encontram-se as pertencentes ao gênero *Thiobacillus*, onde a energia para o seu metabolismo é obtida através da oxidação dos compostos reduzidos do enxofre, incluindo sulfetos, enxofre elementar, tiosulfato, etc.

O gênero *Thiobacillus* reúne microrganismos considerados os principais agentes etiológicos envolvidos nos processos de biodeterioração do concreto em contato com esgotos, portanto a identificação deste gênero de bactérias, presentes nos produtos do concreto, é um fator importante para o estudo da biodeterioração influenciada pelo ambiente. No entanto, a identificação das espécies, para esse gênero, apresenta-se complexa.

"No Brasil, a identificação da ocorrência de bactérias sulfoxidantes, em amostras de solo do Estado de São Paulo, foi observada pela primeira vez em 1975, por LOPES, onde todos os solos analisados apresentaram atividade oxidante do enxofre. Em 1983, PARON observou que o número de *Thiobacillus* em sedimentos aquáticos da represa do Lobo, Brotas, Itirapina (S.P.), exercia influência na acidez da amostra analisada. Em 1991 SHIRAKAWA e colaboradores isolaram *T. thiooxidans* e *T. ferrooxidans* a partir de amostras de efluentes de mina e minérios uraníferos contendo pirita procedentes de Poços de Caldas (MG), Figueira (PR), Siderópolis (SC) e Lagoa Real (BA)" (SHIRAKAWA, 1994, p. 16).

2.4.2 CORROSÃO MICROBIOLÓGICA DOS METAIS

A corrosão de metais constituintes de encanamentos subterrâneos, oleodutos, tanques de estocagem, causa grandes perdas econômicas em diversos países, como os Estados Unidos e Japão. Segundo VIDELA (1981), os microrganismos participam do processo de corrosão da seguinte maneira:

- produzindo substâncias corrosivas, originadas do metabolismo, as quais podem ser de natureza química diversa, como álcalis, ácidos, sulfetos, etc. que transformam um meio originalmente inerte em agressivo;

- originando pilhas de aeração diferencial por efeito de um consumo desigual de oxigênio em zonas localizadas.

Segundo FORD apud SHIRAKAWA (1994), os microorganismos envolvidos no processo de corrosão estão classificados em quatro grupos distintos:

- bactérias redutoras de sulfato;
- bactérias formadoras de limo;
- bactérias oxidadoras de ferro, e
- grupo variado, contendo bactérias sulfoxidantes, fungos e algas.

2.4.3 BIODETERIORAÇÃO DO CONCRETO

A ação de microorganismos no processo de transformação de materiais é de grande importância para a preservação da natureza, evitando a poluição do meio ambiente. Por isso, os materiais caracterizados como biodegradáveis são, geralmente, os mais utilizados. Entretanto, a biodeterioração dos materiais empregados na Construção Civil representa um mecanismo que compromete a durabilidade dos mesmos, condicionando a diminuição do tempo de vida útil de uma construção, além de exigir elevados gastos com manutenções e reparos, podendo comprometer a segurança estrutural.

Muitos microorganismos associam-se formando uma camada na superfície constituída por concreto, ou outros materiais de construção. Esta camada é denominada biofilme. O biofilme é constituído por diferentes gêneros de microorganismos, algas, fungos e bactérias, que liberam substâncias resultantes dos seus metabolismos, que podem ser ácidos, polímeros, enzimas, etc, muitas vezes agressivas, capazes de acelerar a deterioração dos materiais que se encontram aderidos pelo biofilme.

Na tabela seguinte podem ser observadas as diferentes atividades de microorganismos dentro de um biofilme, conforme explicitado por MORTON et al (1997).

TABELA 6 – Atividade microbiana envolvida na deterioração de materiais de construção (MORTON et al, 1997).

ATIVIDADE MICROBIAL	DANOS CAUSADOS	MATERIAIS AFETADOS
Crescimento na superfície	Descoloração Retenção de água	Concreto, peças (revestimentos) cerâmicas, pedra, rochas, gesso, madeira, plástico, tinta, telha de cobertura
Produção de ácido	Corrosão, erosão	Concreto, pedra, metal
Enzimas hidrolíticas	Aumento de fragilidade, Erosão	Madeira, tinta
Produção de produtos organometálicos	Corrosão	Metal, concreto, vidro
Produção de H₂S	Corrosão	Metal
Crescimento de filamentos de fungos	Danos físicos na superfície, aumento de permeabilidade	Concreto, madeira, gesso, superfícies pintadas, plásticos
Falta de homogeneidade entre crescimento/atividade	Corrosão devido a concentração de células	Metal
Atividade metabólica	formação de bolhas	Superfícies pintadas Plásticos

Analisando a tabela, constata-se que, praticamente, todos os materiais utilizados na construção civil são afetados pela atividade microbiana, destacando-se o aço e o concreto. Os danos causados afetam a durabilidade dos materiais, em decorrência do aparecimento de patologias, tais como descoloração, corrosão do aço, degradação e aumento de permeabilidade do concreto.

Segundo LEA (1970), a evolução de H₂S do esgoto para a atmosfera interna das tubulações tende a aumentar com a idade e com o comprimento das canalizações de esgoto, sendo influenciado principalmente pela turbulência do fluido. O H₂S lançado na atmosfera é dissolvido nos filmes úmidos presentes na atmosfera exposta do concreto, onde pode ser oxidado por bactérias aeróbias a ácido sulfúrico.

Dentre os microorganismos participantes do processo de deterioração, destacam-se as bactérias por estarem relacionadas com a produção de ácido. Assim, as bactérias do gênero *Thiobacillus* desempenham importante papel no mecanismo de biodeterioração do concreto, pois utilizam diferentes compostos inorgânicos de enxofre, como o gás sulfídrico, tendo como produto final do seu metabolismo o ácido sulfúrico.

KELLY (1989) apud SHIRAKAWA et al (1997), constatou que bactérias do gênero *Thiobacillus* são capazes de utilizar o gás carbônico como fonte de carbono, não havendo necessidade de compostos orgânicos no meio ambiente, sendo necessários para seu desenvolvimento elementos como: água, fonte de enxofre e alcalinidade suportável.

PARKER (1945) apud SHIRAKAWA et al (1997) pesquisou a biodeterioração em tubulações de concreto da rede de esgoto da cidade de Melbourne, Austrália. Este pesquisador isolou a espécie de bactéria que produz ácido sulfúrico a partir de gás sulfídrico, atualmente classificada com *Thiobacillus thiooxidans*. A superfície do concreto deteriorado apresentava consistência mole e ácida (pH igual ou inferior a 2). RIGDON apud SHIRAKAWA (1994) interpretou o processo através da seguinte seqüência de etapas:

KELLY, D. P. & HARRISON, A. P. Aerobic chemolithotrophic bacteria and associated organisms. Genus *Thiobacillus* Beijerinck 1904b, 597 AL. In: Staley, J. T.; Bryant, M. P.; Pfening, N. T. and Holt, H. R. (eds). Bergey's manual of systematic bacteriology. Baltimore, Williams & Wilkings, 1989, V.3; sec.20 p.1842-1853.
PARKER, C. D. The corrosion of concrete. I. The isolation of a specie of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmosphere containing hydrogen sulfide. J. Biol. Exper. Med. Sci., 23: 91-90, 1945.
RIGDON, J. H. & BEARDSLEY, C. W. Corrosion of concrete by Autotrophes. Corrosion, 14: 206-208, 1958.

- Produção de gás sulfídrico no esgoto por bactérias redutoras de sulfato e decomposição de proteínas;
- Escape do gás sulfídrico do esgoto para a atmosfera interior a tubulação;
- Oxidação do gás sulfídrico pelos *Thiobacillus* com formação de ácido sulfúrico;
- Decomposição da pasta endurecida, por ação do ácido sulfúrico.

Na figura abaixo pode ser observado o processo de biodeterioração, conforme as etapas acima descritas, em tubulações de concreto destinadas a esgoto.

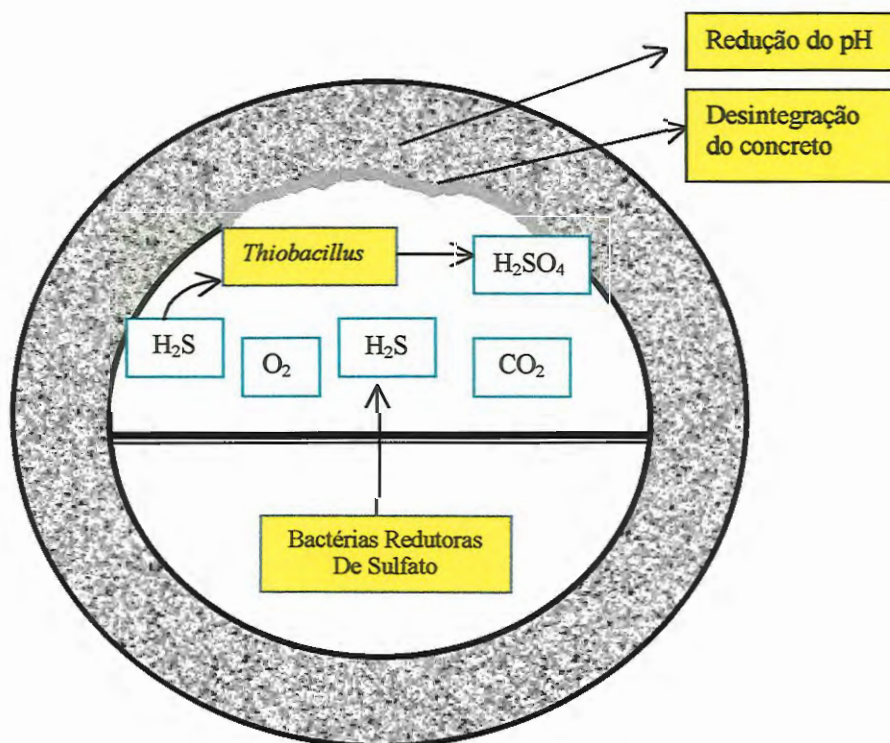


FIGURA 4 – Seção Transversal de uma tubulação de concreto apresentando deterioração induzida pela ação microbial.

Pode-se concluir que em regiões anaeróbias, encontradas em túneis, tanques de estocagem, e parte inferior de biofilmes, desenvolvem-se as bactérias anaeróbias, que reduzem os sulfatos presentes no meio ambiente, produzindo o gás sulfídrico. Este gás não é agressivo, mas é metabolizado por bactérias aeróbias, na presença de umidade, oxigênio e gás carbônico, sendo que a oxidação do gás sulfídrico resulta em ácido sulfúrico, que possui ação destrutiva sobre o concreto.

A corrosão do concreto pelo mecanismo microbial ocorre, portanto, acima do nível do fluxo de esgoto, ou seja, na parte superior da tubulação em contato com oxigênio e gás sulfídrico presentes na atmosfera. Se ocorrer corrosão abaixo do nível do fluido em condições anaeróbias, isso deve ser atribuído a outro mecanismo como a erosão por excesso de velocidades ou abrasão.

TAZAWA et al (1994) estudou a deterioração do concreto em estrutura subterrânea decorrente do metabolismo microbial, sendo constatado pela pesquisa que a deterioração do concreto ocorre apenas em condições aeróbias, pois as bactérias que produzem ácido são aeróbias.

As tubulações destinadas a esgoto são suscetíveis ao processo de deterioração microbiológica mesmo sem condições de climas quentes. Conforme pesquisado por (MILDE, 1983; SAND, 1984) apud SHIRAKAWA et al (1997), em 1983, na Alemanha, vários quilômetros de tubulações de concreto destinadas à rede de esgoto de Hamburgo, foram atacados por diferentes espécies de bactérias do gênero *Thiobacillus*.

Estas bactérias são capazes de se desenvolver em pH elevado. Com a produção de ácido, o pH da superfície do concreto é reduzido, condicionando a instalação de outras bactérias que necessitam pH em torno de 5 para seu metabolismo.

Foi constatado um aumento na produção de ácido, devido ao aumento de bactérias, tornando o pH em torno de 2, tendo-se como consequência a biodeterioração do concreto. Segundo SHIRAKAWA (1994), o problema parece ter sido causado pelo teor elevado de compostos de enxofre dos detergentes e um aumento no conteúdo de proteínas nas águas servidas do esgoto.

A temperatura exerce influência sobre a produção de H₂S por bactérias anaeróbias, que diminuem sua produtividade a temperaturas abaixo de 10°C. A taxa de produção do gás sulfídrico aumenta progressivamente acima de 10°C até 38°C (LEA, 1970).

KARAVAIKO (1989) apud SHIRAKAWA et al, pesquisou a biodeterioração do concreto constituinte de uma torre de resfriamento na Rússia. Foi constatado que o fenômeno envolvia bactérias heterotróficas, *Thiobacillus*, bactérias nitrificantes, bactérias redutoras de sulfato, cianobactérias e fungos filamentosos.

O processo teve início com o crescimento de bactérias heterotróficas, que se nutriam de lignossulfatos (empregados como aditivo para o concreto), sendo que o desenvolvimento dessas formou um biofilme na superfície do concreto. A parte inferior do biofilme gerou uma microrregião anaeróbica, onde as bactérias redutoras de sulfato (BRS), utilizavam o sulfato presente no meio, produzindo o gás sulfídrico. O *Thiobacillus*, sendo capaz de metabolizar o gás sulfídrico, era responsável pela produção de ácido sulfúrico.

Para ilustrar o mecanismo, pode ser observada a Figura 5, elaborada por SHIRAKAWA (1994).

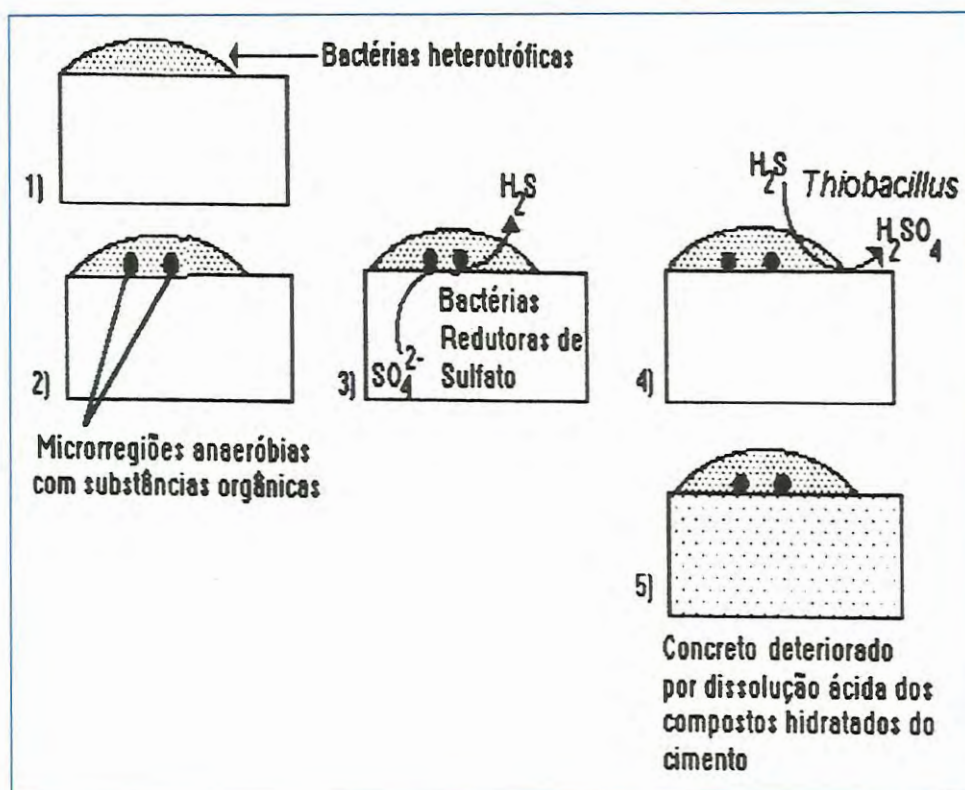


FIGURA 5 – Mecanismo de biodeterioração do concreto envolvendo um processo seqüencial de colonização por bactérias de gêneros e espécies diferentes (SHIRAKAWA, 1994).

Na tabela seguinte podem ser observados os diferentes microrganismos envolvidos na deterioração de materiais de Construção Civil, as substâncias necessárias para o seu metabolismo e as atividades deteriorantes, conforme GAYLARD (1997). Nota-se que a produção de ácido está relacionada com a atividade da maioria dos microrganismos.

TABELA 7 – Microrganismos envolvidos na deterioração de materiais de construção (GAYLARD, 1997).

GRUPO MICROBIAL	SUBSTÂNCIAS NECESSÁRIAS PARA O DESENVOLVIMENTO	ATIVIDADES DETERIORANTES
Bactérias autotróficas	Água, CO ₂ , minerais	Fonte de alimento para outros organismos, produção de ácido
Bactérias heterotróficas	Água, materiais orgânicos	Produção de ácido, enzimas hidrolíticas, produção de secreções
Cianobactérias	Água, luz, minerais	Fonte de alimento para outros organismos, retenção de água, descoloração
Algas	Água, luz, minerais	Fonte de alimento para outros organismos, retenção de água, produção de ácido, descoloração
Fungos filamentosos	Água, materiais orgânicos	Produção de ácido, enzimas hidrolíticas, descoloração, penetração física por capilaridade, descoloração.

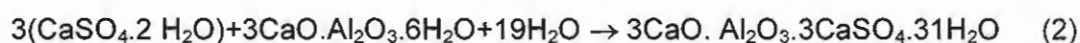
2.4.4 ATAQUE DO ÁCIDO SULFÚRICO AOS COMPOSTOS HIDRATADOS DO CIMENTO

O ácido sulfúrico (H₂SO₄) consiste num elemento altamente agressivo ao concreto, pois, além do caráter ácido, na sua dissociação é encontrado o íon sulfato (SO₄^{- 2}). BICZÓC (1964) ressalta que ataque químico pode ser utilizado como sinônimo de ataque por sulfatos, dada a grande importância deste no processo de corrosão do concreto.

Segundo METHA & MONTEIRO (1994), após o processo de hidratação do cimento Portland os compostos encontram-se em estado de equilíbrio estável, apresentando altos valores de pH (12,5 a 13,5) devido a grandes concentrações de íons de Na^+ , K^+ , e OH^- . Qualquer meio com pH menor que 12,5 pode ser considerado agressivo pois a redução do pH compromete a estabilidade dos fluidos nos poros. Entretanto, a velocidade do ataque químico ao concreto está relacionada com a permeabilidade da superfície exposta, que possibilita o acesso de elementos agressivos, além do pH e concentração do líquido agressivo.

A deterioração do concreto pelo ataque de ácido sulfúrico resulta de reações químicas entre o íon agressivo (sulfato) e o hidróxido de cálcio do cimento Portland hidratado. Segundo o CEB 182 (1989) a ação do ácido ao concreto consiste na conversão dos composto que contêm cálcio (hidróxido de cálcio, silicato de cálcio hidratado e aluminato de cálcio hidratado) a sais de cálcio, sendo que a severidade do ataque ácido é maior quanto mais alta for a solubilidade do sal formado.

Conforme BASHEER et al (1994) a deterioração do concreto pelo ataque de ácido sulfúrico é consequência da formação do sulfato de cálcio, de acordo com a reação 1. O sulfato de cálcio hidratado pode reagir com a fase aluminato tricálcico (C_3A) hidratado presente na pasta formando cristais de sulfoaluminato de cálcio (etringita), conforme reação 2.



Além de causar desagregação e fissuração, NEVILLE (1997) cita a perda de resistência mecânica decorrente da falta de coesão entre a pasta de cimento e as partículas do agregado.

Em estágios iniciais de corrosão do concreto em tubulações de esgoto por ácido sulfúrico, é observado um esbranquiçamento da superfície, seguido por gradual amolecimento da pasta de cimento. Os agregados finos são desintegrados da pasta de cimento, deixando a superfície rugosa e os agregados graúdos visíveis. Em estágios mais avançados, ocorre a desagregação dos agregados graúdos envoltos pela pasta de cimento amolecida, como resultado da corrosão que segue da superfície para as camadas interiores do concreto (LEA, 1970).

De acordo com BICZÓC (1964), o gesso produzido pela ação do ácido sulfúrico, inicialmente e a pequenas concentrações de ácido, tende a selar os poros oferecendo um certo grau de proteção. LAWRENCE (1990) e BICZÓC (1964) relatam que, em estágios iniciais de ataque, com baixas concentrações de ácido sulfúrico pode ocorrer aumento da resistência à compressão do concreto de cimento Portland, conforme pode ser observado na Figura 6.

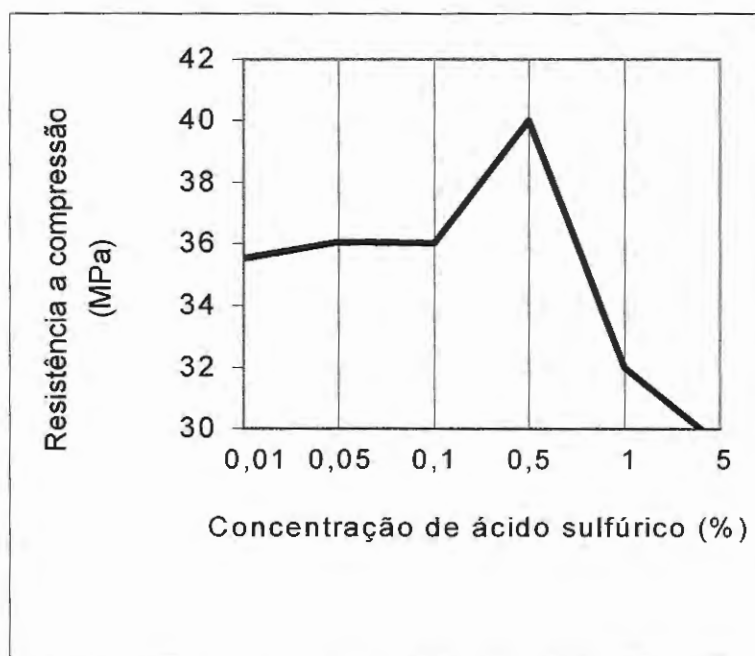


FIGURA 6 – Resistência à compressão de corpos de prova de cimento Portland depois da imersão em soluções ácidas de diferentes concentrações.

Fonte: Mihailich, Schwertner, Gyengó (1946) citado por BICZÓK (1964).

KONG & ORBISON (1987) realizaram procedimentos experimentais para estudar o ataque de soluções de ácido sulfúrico, com valores de pH (potencial de hidrogênio) 2, 3, 4 e 5, a corpos de prova de concreto de cimento Portland. Foi constatado que corpos de prova com alta resistência (48,3 MPa) sofreram maior grau de deterioração na forma de erosão superficial uniforme, em relação aos corpos de prova de menor resistência, devido ao alto consumo de cimento. Entretanto, corpos de prova com menores resistências (20,7 MPa e 27,6 MPa) exibiram moderado ataque de sulfatos caracterizado por expansão e degradação nas bordas.

ATTIOGBE & RIZKALLA (1991) pesquisaram o ataque de ácido sulfúrico a diferentes traços de concreto, utilizando de indicadores físicos e químicos, além de microfotografias e utilização de microscopia eletrônica por varredura, para identificar com precisão a profundidade que o íon sulfato atingiu no corpo de prova. Após análise de dados obtidos por procedimentos experimentais, foram obtidas as seguintes conclusões:

- O aumento de sulfatos contidos nos corpos de prova, medido por microscópio eletrônico, representa um bom indicador da extensão do dano ao concreto devido a exposição ao ácido sulfúrico;
- As microfotografias, assim como a concentração de sulfatos em relação a superfície exposta a solução ácida, evidenciam que a deterioração do concreto tem início na superfície e progride para o interior do corpo de prova;
- Ciclos de secagem e molhagem de imersão na solução de ácido sulfúrico aumentam o grau de deterioração do concreto;
- A relação entre grau de deterioração do concreto e profundidade de penetração do ácido sulfúrico poderia ser representada pela variação da concentração de sulfatos e profundidade de penetração do ácido.

Apesar de décadas de pesquisas sobre o ataque por sulfatos ao concreto, COHEN & MATHER (1991) ressaltam que muitas questões encontram-se ainda sem definições:

- Causas, efeitos, e mecanismos de retardar a expansão, perda de massa, diminuição de densidade, redução da resistência mecânica;
- Efeito de diferentes concentrações da solução de sulfato no mecanismo de ataque;
- Papel da impermeabilidade na durabilidade, quanto ao ataque ácido;
- Validade da utilização da pasta como um modelo representativo do concreto;
- Identificação de um método de teste acelerado que não altere o mecanismo de degradação;
- Identificação de uma concentração de sulfato acima da qual ocorre a deterioração do concreto e abaixo da qual não ocorre deterioração.

2.4.5 MEDIDAS DE PROTEÇÃO CONTRA EFEITOS CORROSIVOS POR SULFATOS

Diversas medidas são conhecidas para proteger o concreto contra a ação de águas agressivas, como o esgoto ou águas subterrâneas sulfatadas. Segundo BICZÓC (1964), as medidas de proteção podem ser divididas em:

2.4.5.1 MEDIDAS DE PROTEÇÃO PASSIVA:

- Adequada composição, baixa relação água/cimento, utilização de cimento resistente a sulfatos, alta compactação do concreto (baixa permeabilidade);

- Tratamento da superfície do concreto, como por exemplo a carbonatação;
- Aplicação de revestimentos resistentes a corrosão;
- Execução de uma camada (ou parede) de proteção de modo a impedir o acesso de agentes agressivos ao concreto.

2.4.5.2 MEDIDAS DE PROTEÇÃO ATIVA

- Remover ou drenar a água agressiva
- Neutralizar o agente agressivo presente por métodos químicos ou biológicos, ou pela utilização de anti-microbiais.

A escolha do método adequado depende da agressividade do meio, sendo que diferentes métodos podem ser combinados. Construções de concreto em contato com o esgoto devem ser projetadas de modo a impedir o acúmulo de gás sulfídrico (H_2S) ou minimizar a sua produção.

Entretanto, se não for possível evitar a produção de ácido, devem ser aplicados revestimentos de modo a formar uma barreira contínua e aderente ao substrato, contra o acesso de agentes agressivos, além de um controle tecnológico no processo de produção do concreto.

As características dos cimentos resistentes a sulfatos está relacionada com a quantidade de C_3A . Portanto, esses cimentos possuem um certo limite nos teores desse composto. Conforme a NBR 5737, são considerados cimentos resistentes a sulfatos os que tiverem teores de C_3A do clínquer e de adições carbonáticas iguais ou inferiores a 8% e 5% (em massa do aglomerante total), respectivamente.

Na Tabela 9 podem ser observadas as medidas de proteção do concreto, segundo o CEB 183 (1992), que devem ser consideradas em ambientes

sulfatados conforme o grau de ataque por esse agente, explicitado na Tabela 8.

TABELA 8 – Grau de ataque ao concreto por sulfatos. (CEB 183, 1992)

Grau de ataque (na água)	Fraco	Moderado	Forte	Muito Forte
Valor do pH	6,5-5,5	5,5-4,5	4,5-4,0	<4,0
Sulfato mg SO ₄ ⁻² /l	200-600	600-3000	3000-6000	>6000

TABELA 9 – Recomendações para obtenção de concreto resistente a sulfatos (CEB 183, 1992).

Grau de ataque	Mecanismo de proteção	Medida de Proteção
Fraco	Permeabilidade	< 50 mm de penetração de água
	Relação a/c	< 0,6
	Revestimento protetivo	
	Tipo de cimento	cimento de alta resistência a sulfatos
Moderado	Permeabilidade	< 30 mm de penetração de água
	Relação a/c	< 0,6
	Revestimento protetivo	
	Tipo de cimento	cimento de alta resistência a sulfatos
Forte	Permeabilidade	Baixa penetração de água
	Relação a/c	< 0,4
	Revestimento protetivo	
	Tipo de cimento	cimento de alta resistência a sulfatos
Muito Forte		Não mencionado

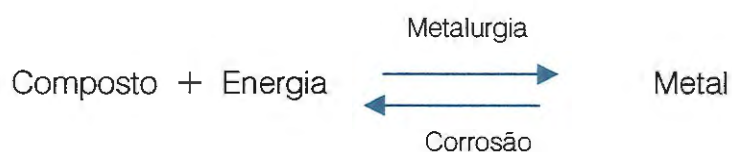
2.5 CORROSÃO DAS ARMADURAS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

2.5.1 CONCEITOS GERAIS SOBRE CORROSÃO METÁLICA

Gentil (1982) define corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente, resultando em alterações indesejáveis no material tais como variações químicas ou modificações estruturais.

Entretanto, a corrosão pode ser um fenômeno desejável, como por exemplo na proteção catódica, a corrosão do material menos nobre é utilizada com o propósito de proteção do mais nobre. Assim, PANOSSIAN (1993) define corrosão como a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra, independente se este mecanismo determina ou não a inutilização do material.

Grande parte dos metais é encontrada na natureza sob a forma de minérios ou outros materiais compostos. Para a extração e obtenção desses metais na forma elementar é acrescentada uma certa quantidade de energia mediante um processo de redução. Portanto, o metal possui nível energético superior ao de origem, sendo esta energia liberada quando ocorre a corrosão do metal. Assim, a corrosão consiste num processo inverso da obtenção do metal, que volta ao seu estado natural, conforme esquematizado abaixo:



A corrosão metálica pode ocorrer sob diferentes formas, conforme o mecanismo corrosivo e as características do material. De acordo com Gentil (1982, p. 65), a corrosão pode ser:

- Uniforme ou generalizada: ocorre em toda a extensão da superfície, com perda uniforme da espessura.
- Por placas: a corrosão ocorre apenas em algumas regiões da superfície metálica.
- Alveolar: corrosão sob a forma de sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos.
- Puntiforme (pites): a corrosão se processa em pontos na superfície metálica produzindo pites, que possuem profundidade maior que seu diâmetro.
- Intergranular: a corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico.
- Intragranular: a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico.
- Filiforme: a corrosão possui a forma de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções e não se cruzam.
- Esfoliação: a corrosão se processa em diferentes camadas, onde os produtos de corrosão separam as camadas, ocorrendo o inchamento do material metálico.

Conforme GENTIL (1982), a corrosão se processa conforme dois mecanismos:

- *Mecanismo eletroquímico*: reações químicas que envolvem transferência de elétrons através de um condutor metálico.
- *Mecanismo químico*: reações químicas diretas entre o material metálico (ou não metálico), com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Como exemplo do mecanismo eletroquímico pode ser citada a corrosão das armaduras no concreto, conforme será abordado no próximo item. A reação entre materiais metálicos e gases ou agentes químicos, com alterações prejudiciais de suas propriedades, representa um exemplo de corrosão química.

2.5.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA DAS ARMADURAS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

A corrosão das armaduras embutidas no concreto caracteriza-se por um processo espontâneo onde ocorrem reações eletroquímicas desencadeadas pelo meio ambiente, alterando suas propriedades físico-químicas. Sendo de natureza eletroquímica, para que a corrosão ocorra é preciso que o aço do concreto esteja em contato com um meio eletrolítico, o qual promove a condução iônica.

O fenômeno da corrosão em armaduras pode ser associado à formação de uma célula ou pilha de corrosão. MUNGER (1984) descreve a célula por uma região anódica (anodo), uma região catódica (catodo), um condutor metálico (barra de aço), e um eletrólito (umidade, água ou soluções agressivas). A Figura 7 mostra um diagrama esquemático do processo de corrosão eletroquímica nas armaduras do concreto.

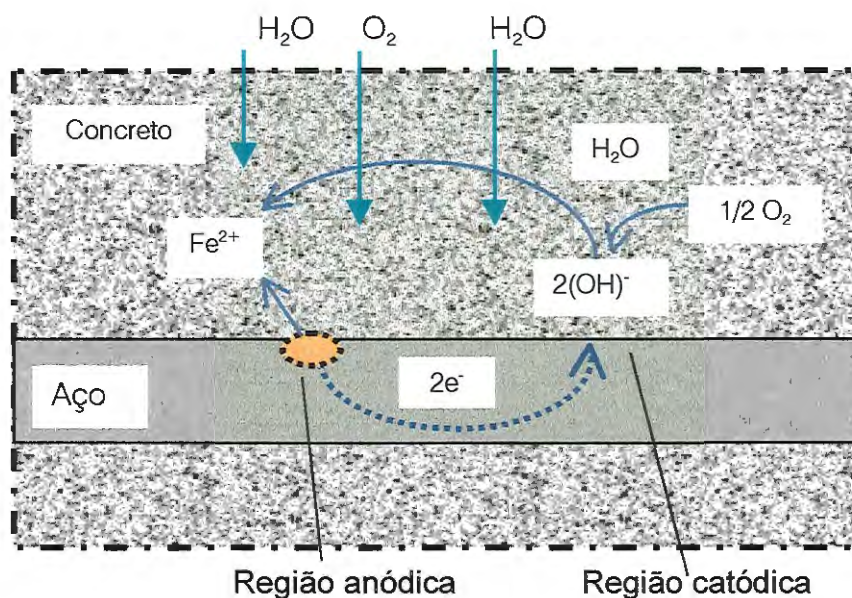
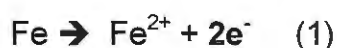


FIGURA 7 – Modelo simplificado do mecanismo de corrosão nas armaduras embutidas no concreto (CEB 183, 1992).

De acordo com ANDRADE (1992), sobre a superfície das armaduras são geradas duas zonas com uma diferença de potencial elétrico, o anodo ou região anódica, onde ocorre a oxidação do metal (1), liberando íons na solução e elétrons que migram através do metal para a região catódica, onde ocorre a redução de alguma substância existente no eletrólito. Em meio ácido os elétrons reduzirão os íons hidrogênio (2) e em meios alcalinos e neutros, haverá a redução do oxigênio dissolvido na água (3).



A corrosão das armaduras pode ser classificada em corrosão generalizada e corrosão por pite, segundo o mecanismo que originou o fenômeno. O aço

embutido no concreto pode estar sob quatro possíveis condições (PULLAR-STRECKER, 1987):

- passivo, onde é protegido da corrosão pela formação de uma camada de óxidos de ferro, estável em ambiente alcalino;
- corrosão generalizada, onde o aço apresenta corrosão uniformemente distribuída sobre sua superfície, usualmente devido a perda de alcalinidade da pasta de cimento;
- corrosão por pites, onde o aço é corroído rapidamente em pontos distintos da armadura, devido a contaminação por íons cloretos;
- desprotegido, quando o concreto e aço estão num meio saturado, sem oxigênio para promover a camada de passivação. A falta de oxigênio pode restringir a corrosão pela perda de corrente catódica.

Conforme SHAFFER (1971), após iniciada a corrosão, ocorre a deterioração progressiva do concreto como pode ser observado na Figura 8. Os produtos de corrosão se acumulam sobre a superfície do aço, apresentando um volume maior que o inicial, o que ocasiona tensões internas no concreto. Como consequência da evolução do processo corrosivo, há um aumento dos produtos expansivos da corrosão, o que gera tensões internas que favorecem o aparecimento de fissuras e desagregação do concreto.

Estruturas que apresentam o fenômeno da corrosão devem sofrer reparos e manutenções tão breve possível a fim de que o processo não comprometa a vida útil da estrutura. O ACI COMMITTEE 222R (1985) menciona que a corrosão provoca a redução da seção diametral da armadura, resultando em perda de resistência mecânica além de comprometer a aderência entre o aço e concreto.

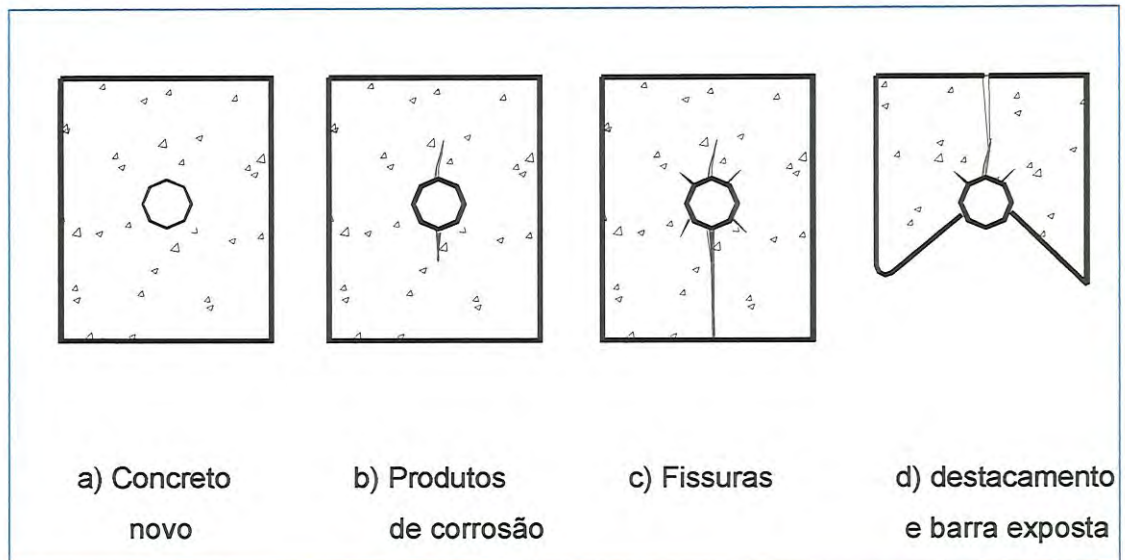


FIGURA 8 – Deterioração progressiva do concreto devido aos produtos da corrosão.

Para evitar a corrosão é necessário impedir condições que favoreçam a formação de pilhas eletroquímicas no concreto. GENTIL (1982) cita que as seguintes condições devem ser evitadas: presença de eletrólitos, aeração diferencial nas armaduras, contato entre diferentes materiais metálicos, áreas diferentemente deformadas ou tensionadas e corrente elétrica.

A deterioração do concreto decorrente da corrosão das armaduras é, normalmente, um processo lento mas progressivo. As medidas efetivas de reparos dependem da compreensão de como é causada a corrosão e como esta pode ser controlada.

2.5.3 FATORES QUE ACELERAM E DESENCADEIAM O PROCESSO DE CORROSÃO

A taxa de corrosão das armaduras embutidas no concreto é influenciada principalmente pelos fatores do meio ambiente, onde a umidade e disponibilidade de oxigênio devem estar presentes para que ocorram as reações eletroquímicas. O pH de substâncias contidas nos poros do

concreto constitui outro fator que pode desencadear o processo de corrosão (ACI COMMITTEE 222 R-85).

Conforme ANDRADE (1992), a presença de íons despassivantes como os cloretos, sulfetos e sulfatos atacam a camada passivadora das armaduras em pontos localizados, ocasionando a corrosão do tipo localizada ou por pites. A redução do pH do concreto através da ação de águas ácidas ou reações com substâncias como gás carbônico, desencadeia a corrosão do tipo generalizada.

Os íons cloretos (Cl⁻) podem ser adicionados ao concreto durante a mistura, na forma de aditivos aceleradores do processo de hidratação ou aditivos redutores de água. O acesso dos íons cloretos ao interior do concreto pode ocorrer por diferentes mecanismos, tais como absorção capilar, difusão iônica, permeabilidade e migração iônica.

Segundo o ACI COMMITTEE 222R (1985), existem três teorias para explicar o efeito dos íons cloretos no mecanismo de corrosão do aço:

- Teoria do filme óxido: os íons atingem o filme óxido de passivação do aço, através dos poros ou fissuras, ocasionando a dispersão desse filme e facilitando o ingressos desses íons;
- Teoria da adsorção: os íons cloretos são adsorvidos na superfície do metal, em competição com os íons oxigênio ou hidroxila. Assim, os íons cloretos promovem a hidratação dos íons metálicos e facilita sua dissolução;
- Teoria do complexo transitório: os íons cloretos competem com os íons hidroxila para produção de íons ferrosos pela corrosão. É formado um complexo solúvel de cloreto de ferro, que pode difundir-se até as áreas anódicas, destruir a camada protetora de Fe(OH)₂ e propiciar a continuidade do processo corrosivo. À certa distância do eletrodo (aço), o cloreto de ferro é rompido, o hidróxido de ferro é precipitado e o íon

cloreto fica livre para o transporte de mais íons ferrosos do anodo. Se o ingresso de íons cloretos não cessar, mais íons Fe^{2-} continuam a migrar dentro do concreto, podendo reagir com o oxigênio para formar produtos de volume maior. Esses produtos podem levar a tensões internas no concreto e a sua fissuração

Portanto, a corrosão do aço por íons cloretos pode ser devido a despassivação das armaduras, formação de produtos de corrosão, ou por aumentar a condutividade elétrica no eletrólito.

HELENE (1992) relata que a diferença de tensão entre pontos da armadura é um fator que aumenta o risco de corrosão e que pode ter origem em várias causas, tais como:

- Solicitações mecânicas distintas no aço e no concreto em regiões próximas do mesmo componente estrutural;
- Diferenças na composição química da superfície do aço;
- Diferenças de aeração em função da maior ou menor compacidade e qualidade do concreto.

Segundo SHAFFER (1971), na própria superfície do aço existem imperfeições que levam a diferenças de potencial, tais como inclusões superficiais, fissuras, ranhuras de carepa de laminação ou mesmo os contornos de grão, como pode ser observado na Figura 9. O mesmo autor ainda cita que a presença de fissuras, vazios do concreto ao longo das barras de reforço e diferenças de densidade e umidade desencadeiam a diferença de potencial na armadura, como pode ser observado na Figura 10.

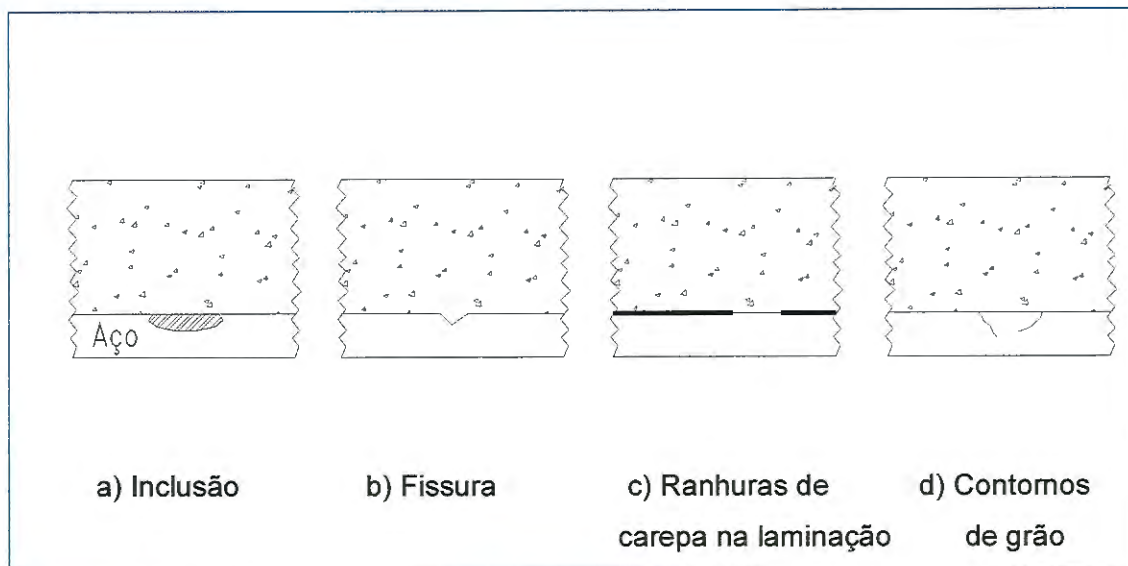


FIGURA 9 – Diferenças de potencial nas armaduras do concreto (SHAFFER, 1971).

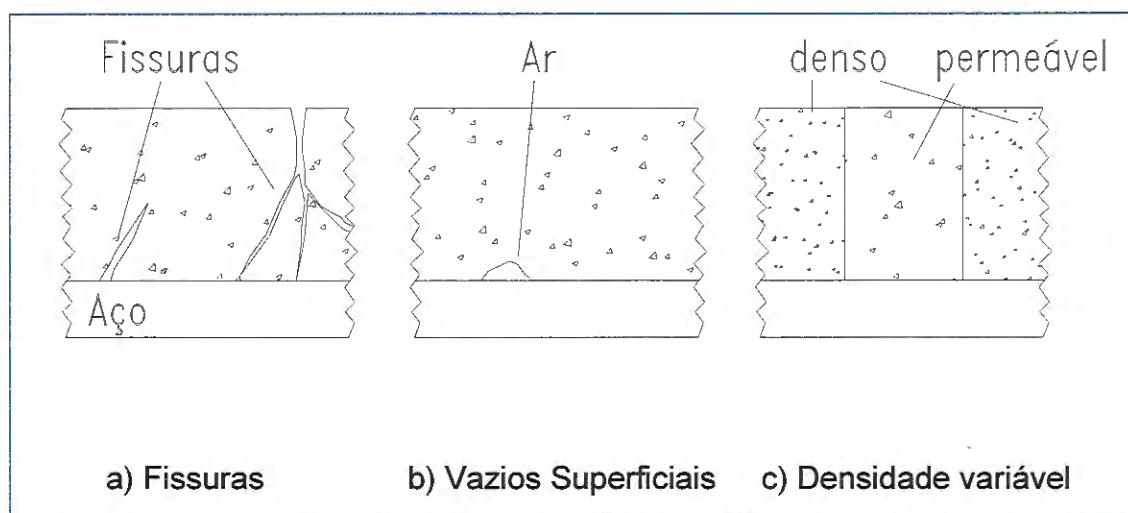


FIGURA 10 – Diferenças de potencial no concreto (SHAFFER, 1971).

2.5.4 TERMODINÂMICA DA CORROSÃO

A variação da energia livre de Gibbs de uma reação química (ΔG), à pressão e temperatura constantes, determina a espontaneidade do processo de corrosão. O cálculo de ΔG é obtido através da diferença entre a energia livre de formação de todos os produtos e a energia livre de formação de todos os

reagentes. Se ΔG for negativa, o mecanismo será espontâneo, se positivo, a reação não ocorrerá espontaneamente, se nula, os produtos e reagentes podem existir em equilíbrio, sem variação de energia.

A variação da energia livre de uma reação química em que os produtos e/ou reagentes não se encontram em seus estados padrões, pode ser calculada pela relação:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (1)$$

onde,

K é a constante de equilíbrio da reação em questão;

T a temperatura em graus Kelvin;

R a constante universal dos gases, e

ΔG° a variação da energia livre padrão da reação.

Numa reação eletroquímica, ocorre a redistribuição de cargas entre as espécies que recebem e doam elétrons, sendo necessário realizar trabalho elétrico. Assim, é acrescentado à variação da energia química o trabalho elétrico resultante da movimentação de cargas. A expressão matemática que representa a variação de energia eletroquímica é descrita abaixo (PANOSSIAN, 1993). Assim, quando a variação de energia livre eletroquímica for negativa, as reações serão espontâneas; se for nula, as reações estão em equilíbrio e se positiva, a reação eletroquímica não ocorrerá.

$$\Delta G'' = \Delta G + q\Delta\phi \quad (2)$$

onde,

$\Delta G''$ é a variação da energia livre eletroquímica;

ΔG a variação da energia livre química;

$q\Delta\phi$ o trabalho elétrico, e

$\Delta\phi$ a diferença de potencial elétrico.

2.5.4.1 POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

Quando um metal (Me) é imerso num eletrólito contendo íons deste metal (Me^{z+}) é observada uma interface metal/eletrólito caracterizada pela presença de um excesso de cargas negativas em uma das faces e de cargas positivas na outra, chamada de Dupla Camada Elétrica (DCE), através da qual é estabelecida uma diferença de potencial ($\Delta\phi$).

No caso de se ter apenas a ocorrência de redução de íons metálicos e oxidação do metal e na condição de equilíbrio das reações de oxi-redução, a diferença de potencial é denominada de potencial de equilíbrio (E_e), sendo que nesta condição, tem-se uma situação em que a variação de energia eletroquímica é nula. Assim, a expressão que relaciona a variação de energia eletroquímica com o potencial de equilíbrio da reação é observada a seguir (PANOSSIAN, 1993).

$$\Delta G = -zFE_e \quad (3)$$

onde,

z é o número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo,

F a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), e

E_e é o potencial de equilíbrio.

A concentração de íons metálicos contidos num eletrólito influencia o valor do potencial de equilíbrio. A partir do conhecimento do potencial de equilíbrio padrão, é possível determinar o potencial de equilíbrio de uma reação onde nem todos os reagentes e/ou produtos encontram-se em seus estados padrões, através da equação de Nernst descrita abaixo (PANOSSIAN, 1993).

$$E_e = E_e^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (4)$$

onde,

E_e é o potencial de equilíbrio,

E° é o potencial de equilíbrio de uma reação em que todos os elementos (produtos e reagentes) encontram-se em seus estados padrões, e

$a_{Me^{z+}}$ é a atividade do metal Me^{z+} .

2.5.4.2 POTENCIAL DE ELETRODO

Sempre que um metal é mergulhado num eletrólito qualquer, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica, através da qual é estabelecida uma diferença de potencial. Esta diferença é denominada potencial de eletrodo e é medida utilizando-se o voltímetro de alta impedância de entrada. Entretanto, a medida do valor absoluto da diferença de potencial entre o metal e uma solução (eletrólito), é inviável. Assim, o potencial de eletrodo (E) é medido em relação a um eletrodo de referência.

2.5.5 CINÉTICA DA CORROSÃO

O estudo termodinâmico de uma reação fornece informações sobre a tendência desta ocorrer ou não. Assim, o estudo cinético torna-se importante a fim de fornecer informações sobre o mecanismo e a velocidade das reações eletroquímicas.

Considerando-se um eletrodo nas condições de equilíbrio, a variação da energia livre eletroquímica é nula. O equilíbrio estabelecido não é estático e sim dinâmico, onde a reação $Me^{z+} + ze^- \leftrightarrow Me$ ocorre em ambos os sentidos para manter a concentração dos íons constante. Desse modo, a velocidade da reação de oxidação e redução são iguais, recebendo a denominação especial densidade de corrente de troca (PANOSSIAN 1993).

Se um potencial externo qualquer E' for aplicado a um eletrodo, diferente do potencial de equilíbrio (E_e) e proveniente de uma fonte externa, ocorrerá uma alteração das velocidades das reações de oxidação e redução, provocando aceleração de uma e retardamento da outra. Se $E' > E_e$, a reação anódica será acelerada e a reação catódica retardada. Se $E' < E_e$, a reação catódica se processará mais rapidamente que a anódica (DENARO, 1974).

Quando o eletrodo sofre a influência de um potencial externo, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização medida com relação ao potencial de equilíbrio é chamada sobretensão, normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x e o potencial de equilíbrio for E_e , tem-se:

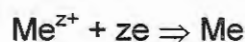
$$\eta = E_x - E_e \quad (5)$$

Se η for positiva tem-se polarização anódica e se η for negativa, polarização catódica. Quando a polarização for anódica, o potencial do metal torna-se mais positivo, estando criadas condições para a remoção de elétrons na reação que ocorrerá no sentido de oxidação, ou seja:



ter-se-á uma densidade de corrente anódica, i_a , positiva por convenção.

Se a polarização for catódica, o potencial do metal torna-se mais negativo, a reação procederá no sentido da redução ou deposição catódica, ou seja:



ter-se-á uma densidade de corrente catódica, i_c , negativa por convenção.

2.5.6 DIAGRAMA DE POURBAIX

POURBAIX (1974) desenvolveu um método gráfico relacionando o potencial de metais e o pH do eletrólito (solução aquosa), onde é possível prever as condições de corrosão, imunidade ou passividade de diferentes metais. No caso da corrosão do aço em concreto, é utilizado o diagrama de equilíbrio eletroquímico que relaciona o potencial do eletrodo ferro, com o pH do sistema ferro-água, a 25°C, e sob pressão de 1atm, conforme a Figura 11.

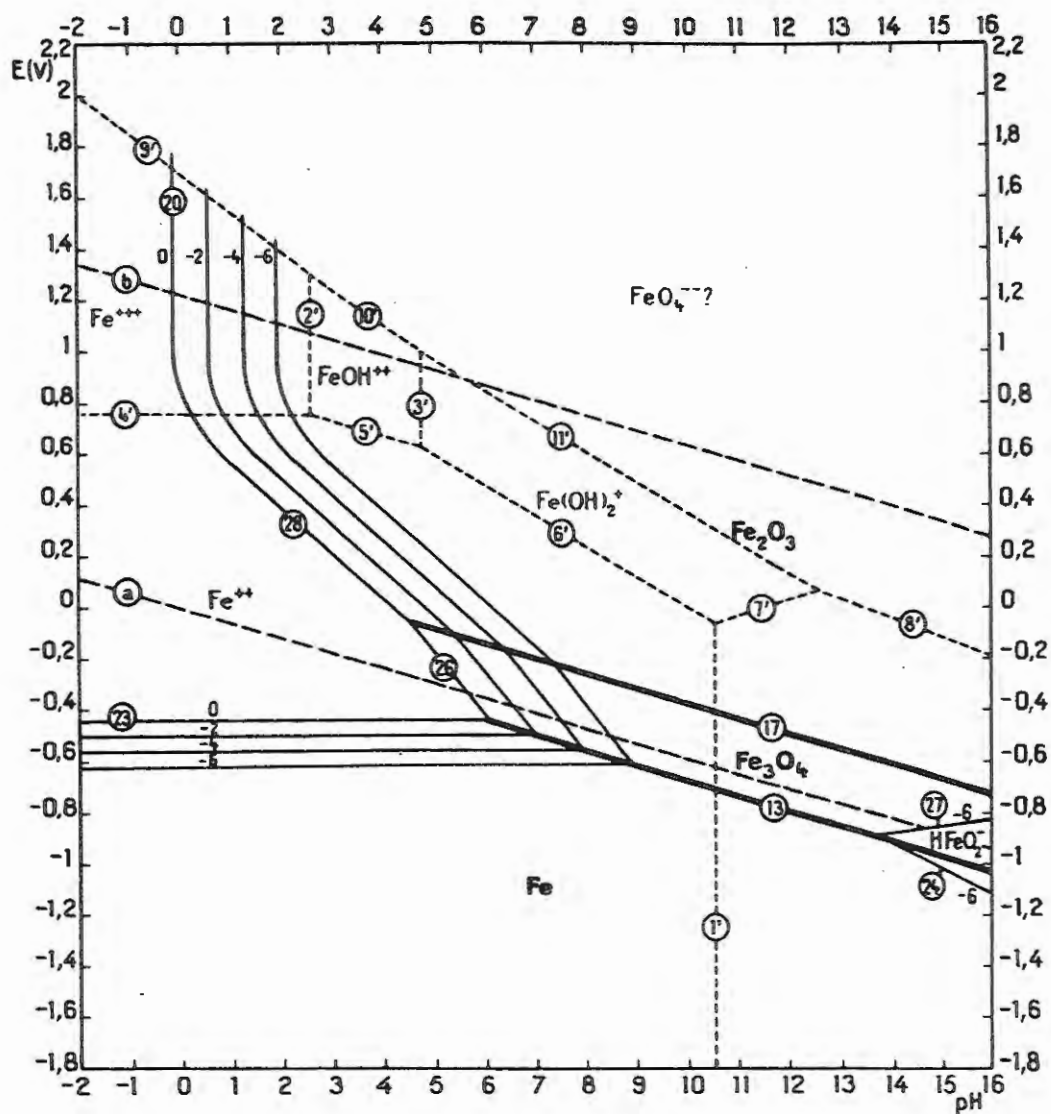


FIGURA 11 – Diagrama de equilíbrio eletroquímico do sistema ferro água à temperatura de 25°C (POURBAIX, 1974).

As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das ordenadas. As reações que dependem do potencial são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das abscissas. As reações que dependem do pH e do potencial são representadas por um conjunto de retas paralelas e inclinadas em relação aos eixos coordenados.

2.5.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS PARA AVALIAR A CORROSÃO DAS ARMADURAS

São diversas as técnicas eletroquímicas destinadas a inspeção de estruturas de concreto de modo a avaliar o processo de corrosão. As técnicas geralmente citadas pela literatura são as seguintes (ANDRADE et al. (1986), FIGUEIREDO (1994), BAUER (1995), CASCUDO ,1997):

- Técnica de resistência elétrica;
- Potenciais de corrosão;
- Ruídos eletroquímicos;
- Curvas de polarização;
- Impedância eletroquímica;

A técnica de Resistência de polarização foi desenvolvida inicialmente por STERN & GEARY (1957), sendo ANDRADE & GONZALEZ (1970) os pesquisadores que empregaram a técnica para determinar a velocidade de corrosão de armaduras em argamassas e concretos. Na atualidade a técnica vem sendo empregada em diversas pesquisas.

Segundo STERN & GEARY, para um sistema simples de corrosão, a curva de polarização, para uma pequena variação em torno do potencial de corrosão, obedece uma relação quase linear entre a intensidade de corrente

e o potencial. A tangente dessa curva nesse trecho quase linear é chamada Resistência de polarização.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (6)$$

A intensidade de corrosão é determinada através da equação :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p \cdot S} \quad (7)$$

onde,

- i_{corr} - densidade de corrosão - A/ cm²
- R_p - resistência de polarização -Ω
- S - área do metal exposta à corrosão - cm²
- B - constante, função das constantes de Tafel

A constante de Tafel será determinada graficamente, pelo método das curvas de Tafel, através da equação:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (8)$$

A equação de Butler-Volmer relaciona a soma algébrica das correntes anódica e catódica com a sobretensão, conforme pode ser observado na equação abaixo:

$$i = i_0 \left[\exp \left\{ \frac{\beta_a \cdot n \cdot F \eta}{RT} \right\} - \exp \left\{ - \frac{\beta_c \cdot n \cdot F \eta}{RT} \right\} \right] \quad (9)$$

onde $n=2$; $T= 298K$; $R=8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F= 96485 \text{ C/mol}^{-1}$.

Para potenciais catódicos ($\eta < 0$), e se $\eta \ll -\frac{RT}{nF}$, a corrente total pode ser escrita como (HAMANN, 1998):

$$i = i_0 \left[\exp \left\{ - \frac{\beta_c \cdot n \cdot F \eta}{RT} \right\} \right] \quad (10)$$

que, após devidas transformações, pode ser deduzida na equação seguinte:

$$\eta = \left\{ \frac{2,303RT}{\beta c.nF} \right\} . \log i_0 - \left\{ \frac{2,303RT}{\beta c.nF} \right\} . \log |i| \quad (11)$$

Esta é conhecida como a equação de Tafel, que possui a forma $\eta = A + B . \log |i|$, onde A e B são os coeficientes linear e angular obtidos pela regressão linear do gráfico $\log |i| \times E$. Substituindo o valor de B, obtém-se βc ; substituindo o valor de A e βc , obtém-se o valor de i_0 .

Do mesmo modo são deduzidas as equações correspondentes a potenciais anódicos ($\eta > 0$), quando $\eta \gg -\frac{RT}{nF}$, sendo que a corrente total pode ser escrita como (HAMANN, 1998):

$$i = i_0 \left[\exp \left\{ \frac{\beta a.nF \eta}{RT} \right\} \right] \quad (12)$$

que, após devidas transformações, podemos obter:

$$\eta = \left\{ -\frac{2,303RT}{\beta a.nF} \right\} . \log i_0 + \left\{ \frac{2,303RT}{\beta a.nF} \right\} . \log i \quad (13)$$

e
$$\eta = A + B . \log |i|$$

Os coeficientes A e B são obtidos pela regressão linear do gráfico que relaciona $\log i \times E$.

2.6 REVESTIMENTOS PARA PROTEÇÃO DO CONCRETO- DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

Os revestimentos são aplicados com o objetivo de selar os poros para impedir o transporte de agentes ao interior do concreto e conservar a sua integridade como material empregado em construções. Como consequência, haverá uma redução da velocidade de envelhecimento e manutenção das suas propriedades mecânicas.

Com a evolução da indústria química, muitos produtos encontram-se disponíveis no mercado com a finalidade de proteger as estruturas de concreto e, conseqüentemente, as armaduras. CIRIA REPORT 130 (1987) apud HEWLLET (1990) classifica os sistemas de proteção em função do mecanismo de tratamento interno ou externo e o aumento de espessura, conforme pode ser observado na Figura 12.

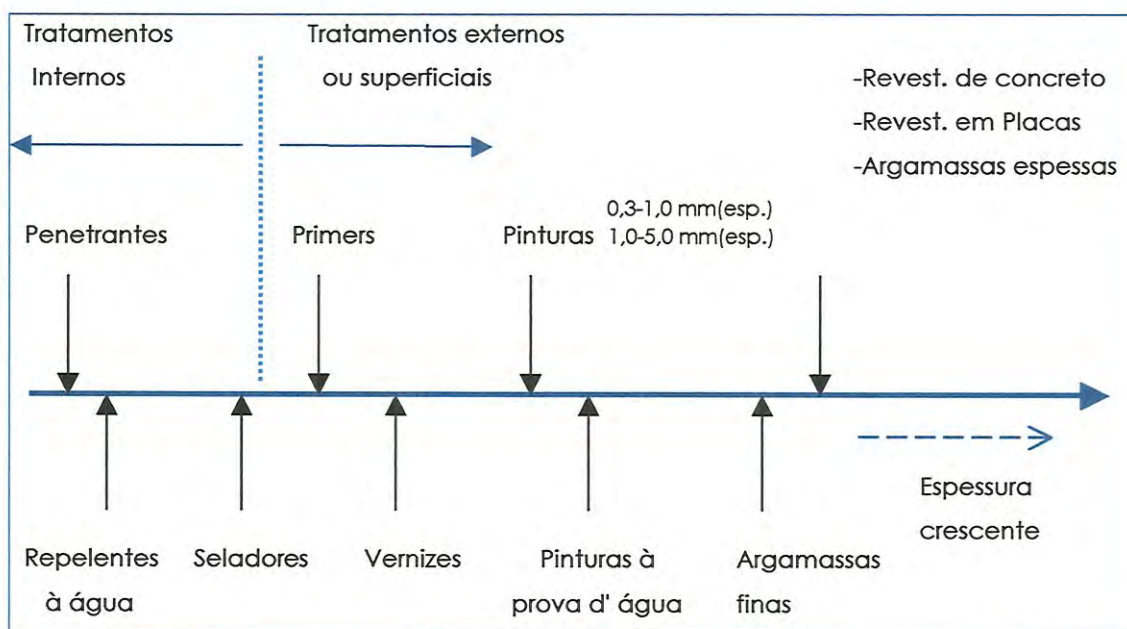


FIGURA 12 – Classificação de revestimentos, segundo CIRIA-TNT130 (1987) apud HEWLLET (1990, p. 107).

REPETTE (1997) cita que os termos revestimentos e tintas são empregados sem distinção, quando utilizados para designar produtos para proteção. Atualmente, o termo revestimento é equivalente a palavra "coating" em inglês, para denominar produtos aplicados a um substrato com o objetivo de proteção contra a corrosão através da formação de um filme sólido e aderente.

A tecnologia de aplicação das tintas está em constante evolução, visando aumentar a produtividade desta operação e melhorar a durabilidade do revestimento. Outro fator que vem merecendo destaque pelo desenvolvimento tecnológico das tintas é a necessidade de proteção do meio ambiente. Assim, foram obtidos notáveis progressos com o objetivo de diminuir consideravelmente a emissão de solventes orgânicos voláteis. São exemplos deste avanço (FAZENDA, 1993, p. 36):

- A substituição dos sistemas base de solventes orgânicos por sistemas aquosos;
- Desenvolvimento de tintas em pó e de cura por radiação;
- Desenvolvimento dos denominados sistemas de altos sólidos;
- Redução ou eliminação de produtos considerados tóxicos na composição das tintas.

HELENE (1989) classifica os revestimentos para proteção do concreto em hidrófugos de poro aberto e revestimentos impermeabilizantes formadores de película. Os hidrófugos de superfície são produtos de baixa viscosidade que atuam como redutores de absorção capilar do concreto, reduzindo significativamente a umidade da superfície a que estão aplicados, porém, os poros ficam livres permitindo a passagem de vapor d'água ou de outros elementos que atuam sob pressão.

Devido a natureza do concreto ser de afinidade com a água e vapor d'água, há a absorção desta em forma líquida ou vapor através de vários

mecanismos. Os hidrofugantes têm a propriedade de alterar o ângulo de contato (α) entre a parede do capilar e a superfície da água. Quando este ângulo supera 90° , estes produtos são denominados hidrófugos, hidrorrepelentes ou hidrofugantes, conforme figura abaixo (HELENE, 1992, p.184).

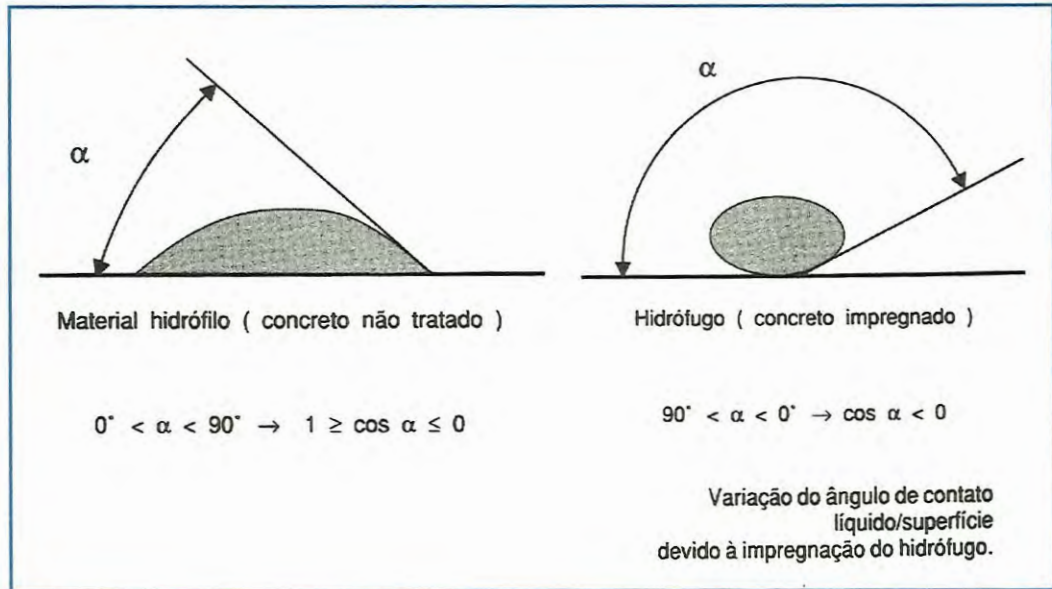


FIGURA 13 – Variação do ângulo de contato líquido/superfície devido a impregnação do hidrófugo ao concreto (HELENE, 1992).

De acordo com KAZMIERCZAC (1995), os produtos hidrofugantes não apresentam cor ou brilho, mantêm os poros do substrato abertos e não formam película. Portanto, não são considerados um sistema de proteção efetivo contra corrosão por agentes ácidos ou água que atuam sob pressão.

Conforme relata HELENE (1989), estes produtos possuem vantagens e desvantagens, as quais são descritas a seguir :

a) desvantagens :

- não impedem a carbonatação;
- não impedem a penetração de água sob pressão;
- não impedem a ação de agentes ácidos;

- não impedem a concentração salina;
- não impedem a lixiviação;

b) vantagens :

- permitem a passagem do vapor de água contido nos poros capilares para o exterior;
- diminuem a umidade do substrato;
- não dão bolhas;
- não requerem superfície lisa e contínua, ou seja, podem ser aplicados a estruturas de concreto aparente obtido por fôrma bruta.
- são de fácil repintura;
- são foscos;

As principais substâncias utilizadas na constituição desses revestimentos, conforme citadas por HELENE (1992), podem ser observadas na tabela 10.

Os produtos impermeabilizantes formadores de película são aplicados a superfícies, formando uma barreira contínua, aderente, semiflexível e de baixa permeabilidade. Assim, o substrato deve ser homogêneo, liso e com poros de abertura até 0,1 mm. Os impermeabilizantes de superfície apresentam elasticidade superior ao concreto, porém, as movimentações e fissuras na estrutura, após a aplicação do revestimento, podem levar ao rompimento da película impermeabilizante.

TABELA 10 – Características básicas dos produtos hidrofugantes (HELENE, 1992).

Denominação	Natureza do produto	Características
Silicone base água (Siliconatos)	Metilsiliconato Propilsiliconato de potássio	Sensível à alcalinidade Pode apresentar manchas brancas, baixa durabilidade Exigem substrato seco Anos 50
Silicone base solvente (resina de silicone)	Alquilpolisiloxanos Solventes orgânicos	Maior resistência à alcalinidade Exigem substrato seco Anos 60
Silano base solvente	Alcoxisilanos	Elevada penetração, moléculas menores Exigem substrato levemente úmido ou seco Muito voláteis Adequados aos concretos compactos Anos 70
Siloxano oligomérico base solvente	Alquilalcoxisiloxanos oligoméricos Solventes orgânicos	Elevada penetração Exigem substrato levemente úmido Pouco voláteis Anos 70
Siloxano polimérico base solvente	Alquilalcoxisiloxanos oligoméricos Solventes orgânicos	Pequena penetração, moléculas grandes Exigem substrato seco Pouco voláteis Anos 80

O sucesso dos revestimentos impermeabilizantes depende da preparação do substrato, da correta forma de aplicação do produto, conforme especificação do fabricante, e adequada formulação da resina base. De acordo com HELENE (1989), os produtos impermeabilizantes formadores de película têm as seguintes limitações:

- não permitem a secagem do concreto úmido, ou seja, circulação de vapor d'água;
- alteram o aspecto original do concreto, conferindo-lhe brilho;
- apresentam difícil repintura;
- exigem superfície lisa e poros inferiores a 0,1mm, não podendo ser aplicados a superfícies obtidas por fôrma bruta;

As vantagens proporcionadas pela aplicação dos revestimentos impermeabilizantes são explicitadas abaixo:

- reduzem a carbonatação;
- reduzem a lixiviação;
- reduzem a concentração salina;
- reduzem a deposição de fuligem e desenvolvimento de fungos.

A natureza dos produtos disponíveis no mercado utilizados como revestimentos impermeabilizantes de superfície, pode ser observada na tabela seguinte (HELENE, 1992).

TABELA 11 – Natureza dos produtos utilizados como pinturas de proteção (HELENE, 1992).

Natureza e característica do sistema de resina utilizado	Tipo de cura	Classificação da tinta quanto ao veículo	Espessura típica do filme seco (mm)	Exemplos de aplicações convencionais
Epóxi bicomponente	Reação com o componente endurecedor	Base de solvente	0,020 a 0,250	Pisos industriais (boa resistência a abrasão), superfícies internas (elevada resistência química)
Epóxi bicomponente	Reação com o componente endurecedor	Isenta de solvente	Acima de 1,5	Tanques para confinamentos de produtos químicos, tubulações e superfícies internas sujeitas a alto ataque químico
Epóxi bicomponente	Reação com o componente endurecedor	Emulsionada em água	0,040 a 0,120	Pintura de áreas internas em indústrias alimentícias (não contamina alimentos nem exala odor), selamento de pisos industriais e superfícies internas
Poliuretano alifático bicomponente	Reação com o componente endurecedor	Base solvente	0,025 a 0,075	Pinturas anticarbonatação e pinturas internas ou externas de alta resistência química
Poliuretano alifático bicomponente	Reação com o componente endurecedor	Isenta de solvente	0,50 a 2,0	Pintura de alta resistência à abrasão para pisos industriais
Poliuretano alifático monocomponente	Reação com a umidade atmosférica	Base solvente	0,125 a 0,150	Pinturas de pisos industriais, acabamento antiderrapante e pintura de áreas externas e internas
Vinílica	Simple evaporação do solvente	Base solvente	0,025 a 0,070	Pinturas de alta resistência química, porém com baixa resistência a solventes
Borracha clorada	Simple evaporação do solvente	Base solvente	0,100 a 0,300	Pinturas anticarbonatação, boa resistência a abrasão, umidade e álcalis, pintura de pisos industriais, faixas demarcatórias e piscinas
Acrílico	Simple evaporação do solvente	Base solvente	0,020 a 0,250	Pinturas anticarbonatação, pintura de superfícies internas e externas, com razoável estabilidade de cor e resistência a fotodegradação
Acrílico	Simple evaporação da água	Emulsionada em água	0,040 a 0,700 (dependendo da formulação e aplicação)	Pinturas anticarbonatação para superfícies internas e externas, boa estabilidade de cor e resistência a fotodegradação
Estireno acrílico	Simple evaporação do solvente	Base solvente	0,020 a 0,200	Pinturas anticarbonatação, pouca resistência ao intemperismo e à fotodegradação
Sistema duplo epóxi-poliuretano	Reação com os componentes endurecedores	Base solvente	0,100 a 0,250	Pinturas de alta performance, anticarbonatação e pinturas externas ou internas de alta resistência química

2.6.1 FALHAS NOS SISTEMAS DE PROTEÇÃO

As falhas nos sistemas de proteção podem ser decorrentes de diversos fatores. Segundo LEEMING (1990), a perda de adesão pode ser devido a preparação inadequada do substrato, o acesso de umidade por capilaridade pode levar a formação de bolhas, movimentos na estrutura de concreto devido a sobrecargas ou movimentação térmica pode ocasionar rachaduras no concreto e falha no sistema de proteção.

HELENE (1992) menciona que as principais causas de manifestações patológicas em sistemas de pinturas de proteção são:

- ✓ Seleção inadequada do produto.
Deve ser avaliado se o ideal é aplicar revestimento em película ou hidrofugante.
- ✓ Condições meteorológicas inadequadas.
Os produtos não devem ser aplicados em condições de umidade. Deve-se suspender os trabalhos diante da iminência de chuvas e reiniciar somente após 3 dias de secagem natural.
- ✓ Tratamento inadequado do substrato.
A superfície a receber proteção deve estar limpa, isenta de poeira, resíduos, graxas, etc, que impedem a uniformidade da película e a aderência ao substrato.
- ✓ Diluição excessiva da formulação.
Isto acarretará a redução da aderência da película ao substrato e o aumento da sua porosidade, com conseqüente redução significativa da proteção contra a penetração e passagem de agentes agressivos. É mais comum quando a película é dispersa em água. A experiência demonstra que o ideal é o proprietário contratar o serviço de mão-de-obra e comprar

diretamente os produtos de proteção. Para o bom desempenho do sistema, é necessário adotar uma sistemática de controle da qualidade de recepção e acompanhamento da execução.

✓ Demãos insuficientes.

Muitas vezes isto ocorre com vernizes (por serem incolores) e quando não há controle de acompanhamento.

✓ Má qualidade da formulação.

Nem sempre o material e a composição especificados pelo fabricante são reais, assim, é necessário efetuar ensaios prévios de avaliação de desempenho para caracterizar os bons e maus produtos.

2.6.2 *COMPOSIÇÃO BÁSICA DOS REVESTIMENTOS*

Segundo KAZMIERCZAC (1995), os revestimentos impermeabilizantes formadores de películas podem ser classificados entre tintas e vernizes. Tinta é caracterizada como uma composição líquida pigmentada, que é convertida num filme sólido após o processo de cura ou secagem. Os vernizes diferem-se das tintas por não conter pigmentos em sua formulação.

Basicamente, as tintas são compostas por veículos, pigmentos, solventes, e aditivos, sendo o veículo o constituinte mais importante, também conhecido como aglutinante ou resina. Conforme FAZENDA (1993), as principais características destes componentes são:

- Veículos: também designados como resinas ou aglutinantes, consistem na parte não volátil da tinta, com função de aglomerar as partículas de pigmentos e de formação do filme, além de conferir as propriedades

finais de proteção . A resina empregada é que denomina o tipo e nome da tinta.

- Pigmentos: são materiais sólidos, em forma de pó e insolúvel no meio. São divididos em pigmentos coloridos, não coloridos, e anticorrosivos.
- Aditivos: são adicionados às tintas para melhorar suas propriedades ou conferir características especiais.
- Solvente: Líquido volátil, utilizado para dissolver ou reduzir a viscosidade das tintas.

Os pigmentos devem ser selecionados criteriosamente pois influenciam nas propriedades reológicas, durabilidade e brilho das tintas. Assim, o formulador deverá considerar as seguintes características dos pigmentos, segundo as propriedades requeridas pelo sistema de proteção (Coral S.A).

- cor, pureza e intensidade
- poder de cobertura ou tingimento
- reatividade com o veículo atendendo a estabilidade de formulação
- facilidade de dispersão nesse veículo
- resistência à luz, intempéries, solventes, calor e agentes químicos
- absorção de veículo por influenciar na consistência do produto
- forma e estrutura das partículas pelo efeito sobre as características sedimentares e propriedade do filme seco
- volume e peso específico por influenciarem no custo do produto final e propriedades anti-corrosivas ou outras.

Os solventes, embora voláteis, exercem influência nas propriedades finais das tintas, conforme descrito abaixo (Coral S.A):

- Propriedades reológicas (consistência, viscosidade, tixotropia)
- Aplicabilidade (propriedades e métodos de aplicação)
- Secagem e endurecimento das películas
- Nivelamento e espessura dos filmes

2.6.3 REVESTIMENTOS A BASE DE POLÍMEROS ORGÂNICOS

Tintas ou revestimentos que possuem o aglutinante (resina) a base de polímeros orgânicos são os mais utilizados para a proteção do concreto em meios de elevada agressividade, tendo a função de formar uma barreira sólida e contínua entre o concreto e o meio (REPETTE, 1997). São encontrados no mercado diversos produtos destinados à proteção do concreto, que apresentam diferentes propriedades conforme a sua natureza, ou seja, os seus constituintes.

Resina é definida por MANO (1985), como substância amorfa ou uma mistura, com peso molecular intermediário ou alto, insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos, apresentando-se sólida ou um líquido muito viscoso em temperatura ambiente, e que amolece gradualmente por aquecimento.

2.6.3.1 CONCEITOS GERAIS

De acordo com CHATFIELD (1962), as principais propriedades dos polímeros dependem da natureza das moléculas constituintes e da força de ligação entre elas. Assim, as propriedades físicas dos polímeros são governadas pela estrutura e tamanho das macromoléculas que determinam as forças intermoleculares.

Os polímeros são substâncias químicas de alto peso molecular obtidos pela reação denominada polimerização, através da qual unidades estruturais de baixo peso molecular, denominadas monômeros, são unidas por ligações covalentes para formar as macromoléculas (FAZENDA, 1993). As reações de polimerização mais importantes na obtenção de polímeros para revestimentos são as reações de policondensação e adição de monômeros insaturados.

- *Polimerização por condensação:*

Muitos grupos funcionais orgânicos são suscetíveis de sofrer reações de condensação, através da ligação entre duas moléculas e eliminação de uma molécula pequena, como a água (ALFREY & GURNEE, 1971).

A polimerização por condensação ocorre por etapas, e, na maioria das vezes, através da reação entre grupos funcionais diferentes. Na tabela seguinte podem ser observados alguns polímeros importantes obtidos por este processo de polimerização (FAZENDA, 1993).

TABELA 12 – Polímeros obtidos por reações de policondensação (FAZENDA, 1993).

Polímero	Reação
Poliésteres	Poliácidos + Poliálcoois
Poliâmidas	Poliácidos + Poliamidas
Uréicas	Uréia + Formol
Melamínicas	Melamina + Formol
Policarbonatos	Bisfenol A + Fosgeno
Poliuretanos	Poliisocianatos + Polióis
Epóxi	Bisfenol + Epicloridrina
Fenólicas	Fenóis + Formol

- *Polimerização por adição*

A polimerização por adição também pode ser chamada polimerização em cadeia, sendo caracterizada pela adição de um monômero a uma espécie química ativada, a qual pode ser um monômero ativado ou uma cadeia polimérica em crescimento. Este mecanismo de polimerização deve ser acelerado pela aplicação de luz, calor, pressão ou de um catalisador ou iniciador pois, normalmente, não é uma reação espontânea.

De acordo com VAN VLACH (1970), nesse mecanismo de polimerização os pontos de reação do monômero é decorrente da ruptura de duplas ligações e formação de duas ligações simples, sem formação de subprodutos. Assim, a regra geral para a polimerização por adição é que o monômero deve possuir pelo menos uma dupla ligação.

Segundo MANO (1985), os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, denominados polímeros lineares, ou podem apresentar ramificações, sendo que o grau de complexidade das ramificações pode levar a formação dos chamados polímeros reticulados ou polímeros com ligações cruzadas, também conhecidos como polímeros tridimensionais.

As diferentes conformações dos polímeros acarretam propriedades distintas no produto. Os ramos laterais dificultam a aproximação entre as cadeias poliméricas, diminuindo as interações moleculares, o que ocasiona a "plastificação" do polímero. A formação de retículos pelas ligações cruzadas entre moléculas dificulta o deslizamento entre cadeias, aumentando a resistência mecânica, e tornando o polímero infusível e insolúvel (MANO, 1985).

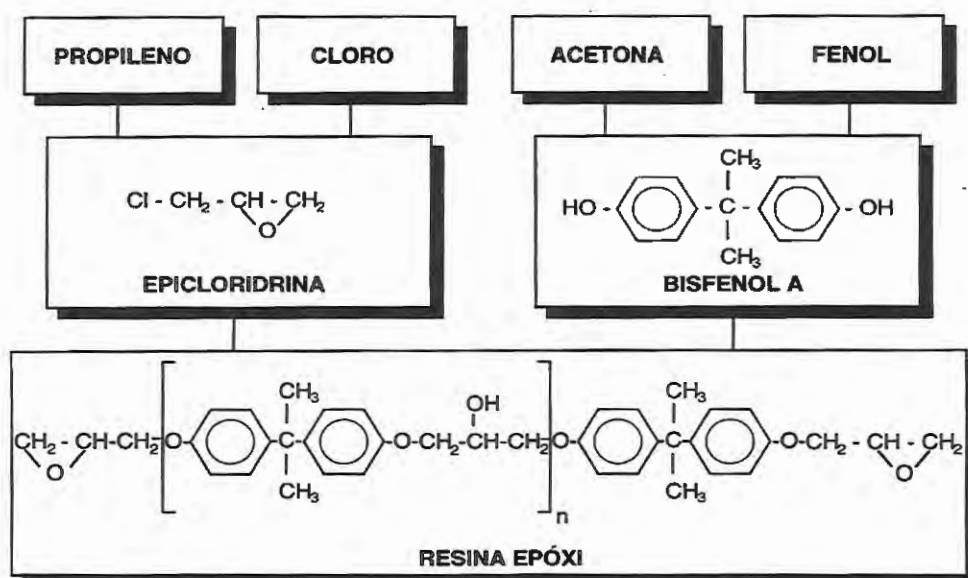
Os polímeros lineares ou ramificados, que sofrem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento são classificados em termoplásticos. Os polímeros que por aquecimento assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se fixos, insolúveis e infusíveis são chamados termorrígidos (ALFREY & GURNEE, 1971).

2.6.4 RESINA EPÓXI

A resina epóxi foi produzida comercialmente pela primeira vez em 1947, sendo imediatamente aprovada pela indústria de revestimentos protetivos

devido as suas propriedades, quando adequadamente aplicadas e curadas (PARKER, 1965).

Os principais tipos de resina epóxi utilizados para proteção contra a corrosão são baseados na polimerização por condensação de bisfenol A e epicloridrina, usando um catalisador alcalino como o hidróxido de sódio. De acordo com FAZENDA (1993), diferentes proporções entre o bisfenol A e epicloridrina resultam em resinas com diferentes propriedades, como pode ser observado na figura abaixo.



$n=0-0,2$ Resina líquida

$n=0,5-1,5$ Resina semi-sólida

$n=2-2,5$ Resina sólida

$n=30-60$ Resina de alto peso molecular também denominada resina fenóxi

FIGURA 14 – Esquema de obtenção das resinas epóxi partindo de bisfenol A e epicloridrina. (FAZENDA, 1993).

Os sistemas epóxi/amina e epóxi/amida são empregados largamente em primers anti-corrosivos de elevada eficiência na manutenção de

equipamentos e estruturas metálicas, e em acabamentos em estruturas que requerem elevada resistência a agentes químicos agressivos (Coral S.A).

2.6.5 METACRILATO

Essas resinas são pertencentes ao grupo dos polímeros conhecidos como resinas acrílicas, que são copolímeros de baixo peso molecular fabricados utilizando geralmente dois ou três tipos de monômeros. Um dos monômeros utilizados, o metil metacrilato, confere propriedades de dureza e resistência química. Os acrilatos e metacrilatos podem ser obtidos a partir da esterificação dos ácidos acrílico e metacrílico usando-se ácidos fortes como catalisadores (FAZENDA, 1993).

2.6.6 RESINA POLIURETANA

A tecnologia das poliuretanas depende principalmente das propriedades e reatividade do radical isocianato ($-N=C=O$). Esse consiste num grupo de átomos extremamente reativos com o hidrogênio ativo de diversas substâncias como as aminas, grupos hidroxilas, ácidos carboxílicos, água, etc. Basicamente, os revestimentos poliuretânicos consistem de dois componentes: um isocianato e um poliol.

Os revestimentos poliuretânicos são caracterizados pelo tipo de isocianato empregado. Sistemas poliuretânicos alifáticos são baseados em isocianatos alifáticos, como por exemplo o HDI (Hexametileno diisocianato) e IPDI (Diisocianato de isoforona). Sistemas Poliuretânicos aromáticos são constituídos por isocianatos aromáticos, por exemplo o MDI (Diisocianato Difenilmetano) e o TDI (Diisocianato de Tolileno). Os poliuretânicos alifáticos são mais caros, mas são os que mais resistem aos efeitos da radiação

ultravioleta, além de apresentar maior estabilidade na cor. Revestimentos a base de poliuretanas aromáticas apresentam menor custo e resistência a radiação ultravioleta. Portanto, são empregados em interiores ou estruturas subterrâneas.

2.6.7 RESINA POLIURETANA DERIVADA DO ÓLEO DE MAMONA

ARAÚJO (1992) menciona que a resina poliuretana constitui um material preparado por espécies quimicamente ativas contendo o grupo -NCO, com polióis funcionalmente ativos, resultando em polímeros com diferentes características e com excelentes propriedades apresentando aplicações amplas, sendo materiais favoráveis sob vários pontos de vista, tais como :

- propriedades reológicas (viscosidade, fluidez, tixotropia, comportamento em variação de temperatura);
- tensões superficiais, umedecimento (poder umectante) e penetração capilar;
- tempo máximo e mínimo de processamento;
- endurecimento e cura, e, principalmente;
- economia

Assim como para outros polímeros, as propriedades dos vários tipos de poliuretanas dependem de sua massa molecular, grau de entrecruzamento, forças intermoleculares, rigidez dos segmentos da cadeia e cristalinidade. Uma propriedade importante das poliuretanas é a versatilidade quanto a variação de suas estruturas (ARAÚJO, 1992).

Em 1983, o Laboratório de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (LQATP) iniciou no Instituto de Química (IQ-USP) a pesquisa e desenvolvimento de polióis para poliuretanas, cujo objetivo principal foi

desenvolver materiais para aplicações em telecomunicações, o que permitiu adquirir conhecimento na área de síntese de intermediários para resinas poliuretanas.

A resina poliuretana derivada do óleo de mamona possui a vantagem de ser um material obtido a partir de recurso natural e renovável. Já a poliuretana derivada da indústria petroquímica possui a matéria prima para sua produção nos compostos derivados do petróleo, que são recursos esgotáveis, além de serem prejudiciais à saúde.

As poliuretanas são sempre mencionadas como exemplos de materiais que combinam alta resistência mecânica com elevado grau de estiramento antes da ruptura (% de alongamento). Esta combinação de propriedades básicas das poliuretanas levam a combinação de enormes resistências ao impacto e abrasão, além de excelente resistência à maioria dos líquidos orgânicos na forma de óleos e fluídos. (ARAÚJO, 1992, p.10).

A versatilidade de propriedades apresentada pelas poliuretanas é explicada devido a estrutura química simplificada de uma resina típica representada conceitualmente na figura 15:

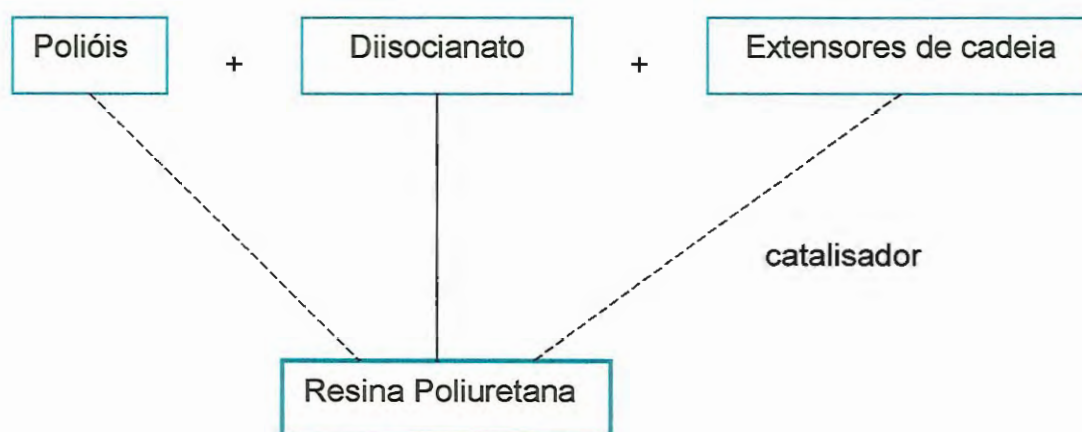


FIGURA 15 – Esquema de um processo conhecido para preparação de poliuretanas (ARAÚJO, 1992).

Essa figura mostra o bloqueio linear que ocorre no processo de síntese do polímero, destacando-se na estrutura básica dos três tipos de intermediários de síntese: o poliól, diisocianato e extensores de cadeia. Desta forma as propriedades do polímero tais como a flexibilidade, rigidez, interpenetração de segmento, força intercadeia e entrecruzamento molecular são explicadas a partir do balanceamento destes intermediários para poliuretanas (ARAÚJO, 1992, p. 11).

De acordo com ARAÚJO (1992) existem duas rotas básicas para a síntese das poliuretanas, a rota de processo de uma única etapa, apresentada na figura 15, e a rota do prepolímero, representada na figura 16.

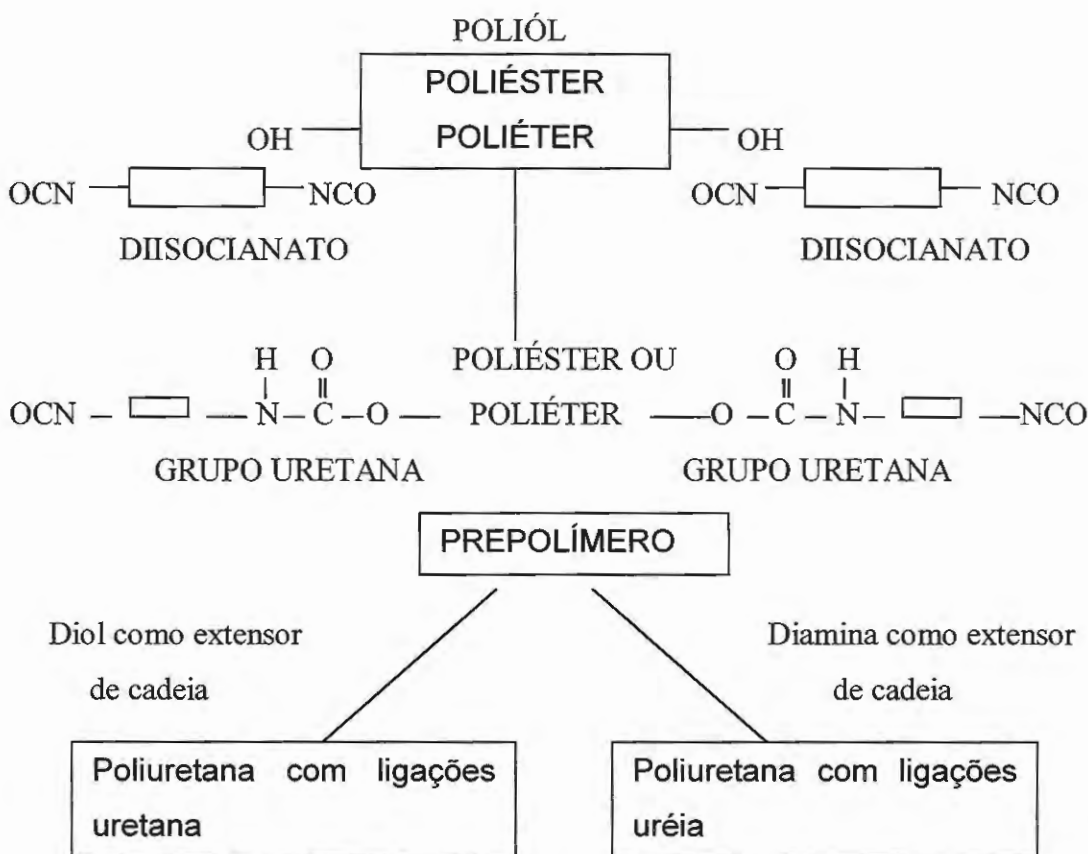


FIGURA 16 – Rota de síntese para a formação do prepolímero poliuretano elastomérica (ARAÚJO, 1992).

A reação de polimerização ocorre pela mistura a frio do poliól (a base de mamona) com o prepolímero (isocianato). Esta reação é que conduz a policondensação URETANA. Pode-se não só aumentar ou diminuir a percentagem de poliól, que irá definir maior ou menor dureza do poliól além da velocidade da reação. Se necessário, emprega-se um catalisador adequado para aumentar a velocidade de polimerização. Normalmente, a polimerização completa das resinas poliuretanas verifica-se, aproximadamente, num intervalo médio de 90 a 120 minutos, para cada tipo de resina poliuretana, com catalisador e sem catalisador e com a reação ocorrendo a quente.

Através de procedimentos experimentais, ARAÚJO (1992) verificou a estabilidade térmica das poliuretanas entre 215 e 340°C. Pelos termogramas dos ensaios, pode-se notar que até 220°C ocorre uma pequena perda de massa. Também foi verificado por ARAÚJO (1992) que as propriedades mecânicas das resina poliuretana de origem vegetal estudada variam em função das proporções entre o prepolímero, responsável pelos sítios rígidos, e o poliól. Assim, as resinas com maior proporção de prepolímero apresentam maior rigidez, maiores tensões de ruptura e menor flexibilidade.

Algumas limitações quanto ao uso das poliuretanas são mencionadas por ARAÚJO (1992). As poliuretanas apresentam resistência relativamente fraca com relação à hidrólise e altas temperaturas. Os sistemas que possuem diisocianatos aromáticos difuncionais sofrem descoloração sob a ação da luz, devido a sua aromaticidade.

2.6.7.1 ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona é definido por ARAÚJO (1992) como um triglicéride natural de amplas aplicações industriais, não comestível, e sua estrutura pode ser observada na Figura 17. O óleo de mamona age quimicamente como um triol na síntese das poliuretanas, ou seja, apresenta três

agrupamentos —OH secundários (não terminais), sendo portanto, pouco reativo em relação aos grupos —NCO. Observando a Figura 17, pode-se verificar que o óleo de mamona tem como componente majoritário o ácido 12-hidroxioléico (ácido ricinoleico) esterificado com glicerina (ANDRÉ, 1921) apud (ARAÚJO, 1992). Possui um sítio de insaturação (HILDITCH, 1947) apud (ARAÚJO, 1992), ou dupla ligação olefínica, entre os carbonos 9 e 10 do ácido ricinoleico e uma hidroxilano carbono 12. São os três sítios de ataque químico que conferem ao óleo de mamona a excepcional versatilidade como matéria prima oleoquímica. Esta propriedade torna o óleo de mamona um produto potencial do ponto de vista tecnológico (ARAÚJO, 1992).

O óleo de mamona tem como principal característica os três sítios distintos para preparação de vários derivados industriais. Sua utilização e caracterização como matéria prima industrial foi abordada por HILDITCH (1946-47), CONGENECKER (1946), e TALLENT (1974) apud ARAÚJO (1992).

HILDITCH, C. P. – The chemical constitution of natural fats. 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1947.

COGENECKER – Chemical Rev., vol. 29, p. 201-224, 1946.

TALLENT, W. H. and SUMARELL – Journal Am. Oil society, vol. 51 (3), p. 65-71, 1974.

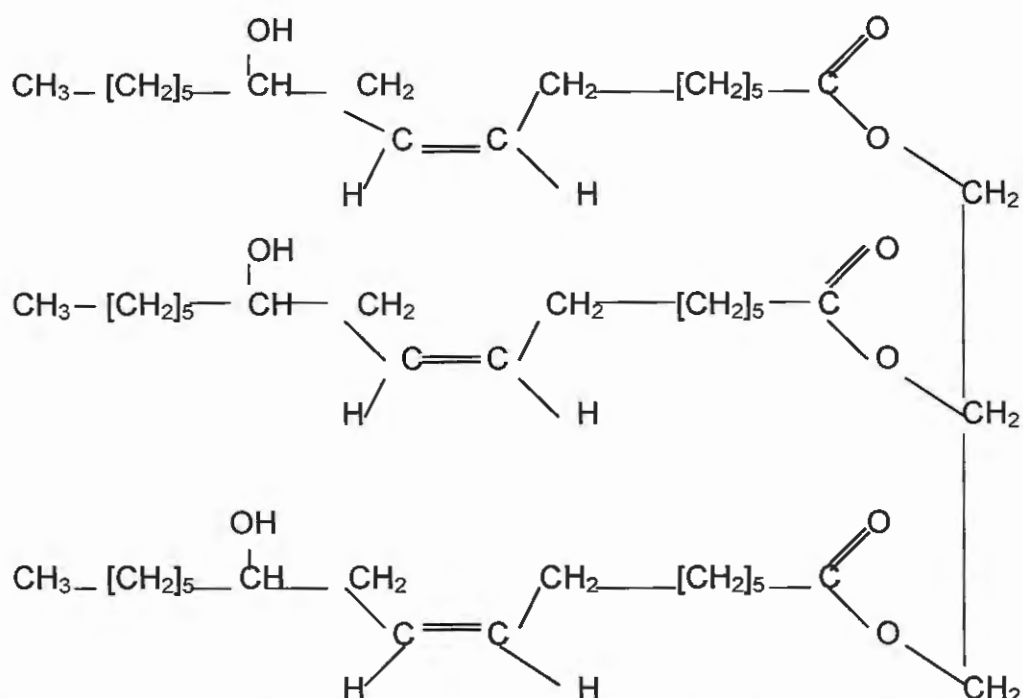


FIGURA 17 – Estrutura do óleo de mamona mostrando seus principais pontos de modificações estruturais (ARAÚJO, 1992).

2.6.8 CONCEITOS GERAIS SOBRE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

FELDMAN (1989) cita que o termo degradação de polímeros é empregado para denotar mudanças nas propriedades físicas causadas por processos envolvendo as ligações químicas entre as moléculas. PARKER (1965) conceitua degradação como alguma mudança nas propriedades do material polimérico.

São diversos os fatores responsáveis degradação dos polímeros, sendo que esses podem atuar simultaneamente na natureza. Os agentes causadores desse mecanismo podem ser divididos em duas classes, conforme explicitadas a seguir (PARKER, 1965):



Os principais conceitos relacionados aos fatores de degradação dos polímeros são abordados abaixo (PARKER, 1965):

- Energia térmica

O efeito de altas temperaturas é fortemente degradativo aos polímeros, sendo influenciado, principalmente, pela estrutura do polímero.

- Energia mecânica

Os polímeros que apresentam longas cadeias sofrem o processo de degradação quando sujeitos a forças mecânicas, no sentido da redução do peso molecular. Assim, durante a atuação da força mecânica é observada uma redução do peso molecular (ou da área da seção transversal), desde que estejam ocorrendo quebras nas ligações das macromoléculas.

- Energia radiante

A energia radiante pode produzir profundas mudanças em materiais orgânicos, conforme a substância irradiada e a natureza da radiação. A radiação é capaz de atuar no orbital dos elétrons dos átomos e, portanto, nas ligações interatômicas. A radiação ultravioleta, proveniente do espectro solar tem sua energia aumentada inversamente ao comprimento de onda, e radiações com comprimento de onda próxima a 350nm apresentam energia suficiente para quebrar ligações entre os átomos de carbono e produzir radicais.

Segundo GRASSIE & SCOTT (1985), o efeito da radiação ultravioleta consiste em acelerar a taxa de oxidação dos polímeros. Polímeros expostos às intempéries sofrem a ação da radiação solar combinada com a presença de oxigênio. A degradação dos polímeros utilizados em filmes de tintas é evidenciada, muitas vezes, pelo escurecimento ou amarelamento superficial e enfraquecimento do filme. A causa das mudanças dessas propriedades é devido ao aparecimento de duplas ligações decorrente da perda de átomos de hidrogênio como radicais, os quais combinam para produzir hidrogênio gasoso, ou são oxidados para a formação de água.

- Agentes hidrolíticos

Muitas macromoléculas, principalmente as produzidas por policondensação, são sujeitas a quebras por hidrólise. A velocidade de degradação por agentes hidrolíticos depende de fatores como o pH, temperatura e permeabilidade do polímero. Os agentes hidrolíticos podem ser a água, ácidos fortes, álcalis, e alcóis.

- Oxidação

A oxidação é a causa mais comum da degradação de polímeros, entretanto, o mecanismo de oxidação dos polímeros é muito complexo, havendo diferenças no mecanismo de oxidação de hidrocarbonos saturados e insaturados.

- Biodegradação

Todos os materiais orgânicos sofrem o ataque de microrganismos. No caso dos polímeros, o ataque possui características hidrolíticas ou oxidativas. Muitos microrganismos liberam enzimas ou outros produtos que aceleram o processo de biodegradação. Em alguns casos de degradação biologicamente induzida o ataque químico é decorrente de um processo de redução, quando os microrganismos envolvidos são anaeróbios.

2.7 ESTADO DA ARTE DA UTILIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS A BASE DE RESINA POLIURETANA.

2.7.1 APLICAÇÕES DE RESINA POLIURETANA DERIVADA DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A necessidade de revestimentos econômicos, de fácil aplicação, e que proporcionem longa duração de proteção, justifica o emprego crescente das poliuretanas.

Revestimentos poliuretânicos vêm sendo aplicados em larga escala para a proteção de diferentes estruturas em contato com ambientes altamente agressivos, tais como tanques de armazenamento de substâncias químicas, tubulações de gás e óleo, reservatórios e tubulações de água e esgoto, pontes, etc. Este produto tem sido efetivo devido ao alto índice de vida útil e excelente desempenho, resistência a agentes agressivos, alta resistência à abrasão, capacidade de cura a temperaturas baixas, forte adesão, formação de filme, rápida aplicação, e conformidade com as mais rigorosas regulamentações em emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) (GUAN, 1995).

Atualmente, com o avanço tecnológico, são empregados revestimentos poliméricos orgânicos sem a adição de solvente, também chamados 100% sólidos. Muitas vantagens são obtidas, ao eliminar ou reduzir o solvente na composição dos sistemas de proteção.

GUAN (1997) relata a aplicação de revestimentos base poliuretano 100% sólidos em tubulações de concreto para o transporte de água potável na cidade de Montreal no ano de 1989, sendo as tubulações instaladas em contato com solos e águas subterrâneas contaminados por sais utilizados no

degelo de rodovias. Segundo o mesmo autor, diferentes estruturas têm sido protegidas por este sistema, tais como:

- tanques destinados ao tratamento de água e esgoto;
- tanques subterrâneos para armazenamento de combustíveis, sendo que muitos tanques construídos com a tecnologia de fibra de vidro reforçado com poliéster têm sido trocados por tanques revestidos com o sistema poliuretano 100% sólido, devido apresentar a vantagem de ser mais econômico.

Conforme KENNEDY (1996) existem centenas de diferentes isocianatos e milhares de polióis disponíveis para a formulação de poliuretanas. Assim, as propriedades finais exigidas e o controle de viscosidade são conferidos pelas diversas combinações possíveis entre os componentes da resina, não pela adição de solventes. Entretanto, o autor cita que sistemas com adições de solvente entre 5 e 10% também são considerados como 100% sólidos.

A escolha do revestimento adequado para uma aplicação específica é baseada, usualmente, na acumulação de experiência adquirida em campo, ou nas informações fornecidas pelo fabricante. Entretanto, os usuários encontram dificuldades na seleção dos revestimentos baseando-se apenas em informações fornecidas pelo fabricante. Isso é devido aos diversos ensaios existentes para a caracterização dos revestimentos, sendo que os fabricantes podem adotar ensaios distintos, o que dificulta uma análise comparativa entre os resultados pelos usuários.

GUAN & KENNEDY (1996) relatam uma pesquisa realizada pela *Madison Chemical Industries*, onde foi desenvolvido um completo programa para a avaliação de diferentes sistemas de revestimentos disponíveis atualmente na América do Norte, destinados à proteção contra a corrosão de superfícies internas e externas de tubulações subterrâneas. Os revestimentos que vêm sendo empregados para proteger estruturas em aço e concreto em

ambientes de alta agressividade são: poliuretano 100% sólidos, epóxi cerâmico e polietileno.

As principais conclusões obtidas pela *Madison Chemical Industries* são descritas a seguir, segundo GUAN & KENNEDY (1996), onde torna-se possível comparar os resultados, auxiliando a escolha do sistema de proteção. Os testes de desempenho foram aplicados aos revestimentos:

- 100% sólidos, poliuretano bicomponente, cura rápida, com adições de alcatrão de petróleo, desenvolvido especificamente para serviços de coleta de esgoto (identificado como "PUR WW");
- 100% sólidos, poliuretano sem solvente, bicomponente, cura rápida, destinado para todos os tipos de serviços, incluindo imersão química, construções para água potável e esgoto (identificado como "PUR PW");
- revestimento epóxi cerâmico, com adições de derivados de petróleo, completado com fillers cerâmicos;
- polietileno de baixa densidade;

Os testes conduzidos foram:

- Adesão (ASTM D4541)
- Resistência à abrasão (ASTM D4060)
- Resistência química (ASTM D714, D543)
- Flexibilidade (ASTM D522)
- Dureza (ASTM D2240)
- Permeabilidade (ASTM E96)
- Resistência ao intemperismo (ASTM G53)

Foram avaliadas as características de manipulação e segurança dos revestimentos, conforme as Tabelas 13 e 14:

TABELA 13 – Características quanto a manipulação dos 100% Poliuretanos e Epóxi cerâmico (GUAN & KENNEDY, 1996).

Característica	PUR WW	PUR PW	Epóxi cerâmico
Conteúdo de sólidos	98 ± 2%	100%	90%
Inicial tempo de pega (21°C)	10-15 minutos	5-8 minutos	4-6 horas
tempo de pega inicial (0°C)	20-25 minutos	10-12 minutos	Não irá curar
Teste de cura ao toque (21°C)	1 hora	15-10 minutos	3-4 dias
Teste de cura ao toque (0°C)	2 horas	30-45 minutos	Não irá curar
Temperatura de aplicação	-40°C a 65°C	-40°C a 65°C	>4°C

TABELA 14 – Características quanto a segurança dos 100% poliuretanos, epóxi cerâmico, e polietilenos (GUAN & KENNEDY, 1996).

Característica	PUR WW	PUR PW	Epóxi cerâmico	Polietileno
Contém coal tar	Não	Não	Sim	Não
Contém aminas	Não	Não	Sim	Não
VOC's	0,105lbs/ galão	Zero	1 lbs/ galão	Zero
Inflamável	Não	Não	Sim	Não
Aplicabilidade para água potável	Não	Sim	Não	Sim

A adesão do revestimento ao substrato representa um bom indicador da sua durabilidade, sendo que um revestimento, para ser considerado adequado para a proteção contra a corrosão, deve apresentar um valor de adesão de 1000 p.s.i. A Tabela 15 mostra os valores obtidos em ensaio.

TABELA 15 – Resultados do teste de adesão, segundo ASTM D4541 (GUAN & KENNEDY, 1996).

Substrato	PUR WW	PUR PW	Epóxi Cerâmico	Polietileno
Aço	2000 p.s.i.	2200 p.s.i.	150 p.s.i.	700 p.s.i.
Ferro dúctil	2601 p.s.i.	3300 p.s.i.	200 p.s.i.	800 p.s.i.

Revestimentos aplicados em construções em contato com o esgoto devem resistir à ação do fluxo contínuo dos esgotos e de materiais abrasivos, eventualmente imersos no líquido. Os resultados do teste de resistência à abrasão constam na Tabela 16, sendo que quanto menor a perda de peso, melhor a resistência a abrasão.

TABELA 16 – Resultados do teste de resistência à abrasão, segundo ASTM D4060 (GUAN & KENNEDY, 1996).

	PUR WW	PUR PW	Epóxi Cerâmico	Polietileno
Perda de peso	78 mg	52 mg	152 mg	12 mg

O ensaio de resistência química realizado pela *Madison Chemical Industries* monitorou o efeito de soluções agressivas aos revestimentos aplicados a substrato metálico. A Tabela 17 resume os resultados obtidos:

TABELA 17 – Resultados do teste de resistência química (GUAN & KENNEDY, 1996).

Solução	Horas	PUR WW	PUR PW	Epóxi cerâmico	Polietileno
20% H ₂ SO ₄ (21°C)	2400	passou	passou	passou	passou
20% H ₂ SO ₄ (60°C)	2400	passou	passou	passou	passou
35% HCl (21°C)	2400	passou	passou	passou	passou
NaOH (saturada) (21°C)	3500	passou	passou	passou	passou
NaOH (saturada) (60°C)	3500	passou	passou	passou	passou

A avaliação da flexibilidade oferece um indicador da capacidade do revestimento de resistir a quebras, fissuras, ou outro tipo de danos mecânicos. Os resultados obtidos constam na tabela abaixo.

TABELA 18 – Resultados do teste de flexibilidade, segundo ASTM D522 (GUAN & KENNEDY, 1996).

	PUR WW	PUR PW	Epóxi cerâmico	Polietileno
Flexibilidade sobre mandril 2"	180°	180°	Falhou	180°

A dureza de um revestimento representa a habilidade em dissipar uma carga dinâmica. Os testes foram conduzidos à temperatura de 21°C. Valores de dureza entre 55-80 são aceitáveis para revestimentos internos.

TABELA 19 – Resultados do teste de dureza, segundo ASTM D2240 (GUAN & KENNEDY, 1996).

	PUR WW	PUR PW	Epóxi cerâmico	Polietileno
Dureza (Shore D)	65	80	80	55

A medida da permeabilidade é a medida da habilidade que um líquido ou gás penetra o substrato revestido. O ensaio realizado avaliou a permeabilidade de revestimentos após 30 dias, conforme a tabela 20:

TABELA 20 – Resultados do teste de permeabilidade, segundo ASTM E96 (GUAN & KENNEDY, 1996).

	PUR WW	PUR PW	Epóxi cerâmico	Polietileno
Perms	0,0045	0,0020	0,004	0,032

Tubulações revestidas podem ser armazenadas ao ar livre por um longo período de tempo, antes de serem empregadas como tubulações subterrâneas. Assim, torna-se viável avaliar a est dos revestimentos quando expostos ao intemperismo, principalmente quanto a degradação pela radiação ultravioleta. O teste realizado pela *Madison* foi em conformidade com a ASTM G53, e os resultados são observados na Tabela 21.

TABELA 21 – Resultados do teste de intemperismo artificial, segundo a ASTM G53 (GUAN & KENNEDY, 1996).

Período de exposição	PUR WW	PUR PW	Epóxi cerâmico	Polietileno
4 meses	Leve mudança de cor, sem trincas ou fissuras	Leve mudança de cor, sem trincas ou fissuras	Leve mudança de cor, sem trincas ou fissuras	Leve mudança de cor, sem trincas ou fissuras
12 meses	Escurecimento e formação de pó, sem trincas ou fissuras.	Escurecimento e formação de pó, sem trincas ou fissuras	Formação de pó com microfissuras	Escurecimento e formação de pó, sem trincas ou fissuras

GUAN & KENNEDY (1996) ressaltam as seguintes conclusões, após análises dos resultados obtidos nos ensaios realizados pela Madison :

- Os revestimentos poliuretânicos 100% sólidos foram excelentes em todos os testes, com boas características quanto a manipulação e segurança na aplicação;
- Os polietilenos apresentaram boas propriedades quanto a resistência ao impacto e abrasão, mas apresentaram maior valor de permeabilidade, em comparação com os revestimentos estudados;
- Os epóxi cerâmicos desempenharam bons resultados quanto a resistência química, mas sua baixa resistência ao impacto, pouca adesão e aumento de fragilidade quanto a exposição ao intemperismo artificial, reduzem a capacidade de proteção contra a corrosão, a longo prazo, para aplicações em contato com o esgoto.

2.7.2 RESINA POLIURETANA DE ORIGEM VEGETAL

Podem ser encontrados na literatura alguns trabalhos concluídos com o objetivo de estudar o emprego da resina base poliuretano derivada do óleo de mamona na construção civil.

SILVA (1996), realizou procedimentos experimentais para a aplicação da resina poliuretana, compreendendo o seu emprego sob a forma de impregnação de matrizes de cimento; como aglomerante para vários tipos de inertes, resultando em concretos de resina com diferentes massas específicas; como material integrante de sistemas de impermeabilização dos elementos de cobertura e também como adesivo utilizado para a colagem de argamassas e concretos.

GUIMARÃES (1996) pesquisou o emprego do produto como sistema de proteção de matrizes de cimento contra a penetração de íons cloretos e difusão de umidade e gás carbônico, agentes responsáveis pela iniciação do processo de corrosão eletroquímica das armaduras do concreto. Os sistemas estudados pelo pesquisador foram:

TABELA 22 – Sistemas de proteção empregados no programa experimental (GUIMARÃES, 1996).

Sistema de proteção	Resina Base	Demãos
2OM	Poliuretano/ Óleo de mamona	2 demãos
3OM	Poliuretano/ Óleo de mamona	3 demãos
PA1	Poliuretano alifático	3 demãos
PA2	Poliuretano alifático bicomponente	3 demãos
PAD	Sem sistema de proteção	-----

A agressividade dos íons cloretos depende da sua penetração e difusão no concreto, quando dissociados na água. O procedimento adotado por GUIMARÃES (1996) consistiu em ciclos de umedecimento em solução aquosa de cloreto de sódio e secagem, por serem considerados regimes severos de secagem.

A avaliação da corrosão pela carbonatação pesquisada por GUIMARÃES (1996) foi realizada por processo acelerado, através de ciclos intermitentes de saturação da câmara com fluxos de CO_2 , seguido de um período de tempo em que os corpos de prova ficaram expostos ao gás, com ciclos de renovação do gás até o fim do ensaio. Para este ensaio, o pesquisador utilizou uma câmara acoplada a um cilindro de gás carbônico.

Após a realização dos procedimentos experimentais e análise dos resultados, o pesquisador obteve as seguintes conclusões:

- Com relação à penetração de CO_2 e à penetração de água por absorção, os sistemas estudados podem ser classificados em ordem decrescente de eficiência: 2OM foi bem superior ao 3OM, que foi similar ao PA2, que foi razoavelmente superior ao PA1.
- Com relação à penetração de cloretos, a eficiência dos sistemas pode ser ordenada em ordem decrescente de eficiência: 2OM foi similar 3OM, que por sua vez foi superior ao PA2, que foi pouco superior ao PA1.

CAPÍTULO 3:
DESENVOLVIMENTO
EXPERIMENTAL

3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Esta pesquisa teve como principal objetivo avaliar o desempenho da resina base poliuretano derivada do óleo de mamona, como sistema de proteção e selante de superfícies constituídas por matrizes de cimento. Neste estudo estão incluídos alguns ensaios normalizados para a avaliação da capacidade protetora da película de revestimento ao substrato, comparando-se com outros produtos disponíveis no mercado, como os sistemas epóxi e metacrilato, polímeros que são normalmente recomendados para a proteção do concreto.

Como são diversos os mecanismos que levam à degradação das matrizes de cimento, mostrou-se necessário restringir o meio agressivo a ser pesquisado. Assim, os procedimentos experimentais fundamentaram-se no mecanismo de degradação pela ação de íons sulfatos, resultantes da dissociação do ácido sulfúrico encontrado em tubulações de esgoto, galerias subterrâneas, sob a forma de chuva ácida em centros industriais, no esgoto da indústria química, considerados altamente agressivos, conforme já mencionado na revisão bibliográfica. Também foram conduzidos ensaios para avaliar as características do sistema poliuretano quando exposto ao intemperismo artificial.

3.1 RESISTÊNCIA QUÍMICA

A execução deste ensaio foi em conformidade com a norma ASTM C-267/82 “Chemical Resistance of Mortars Grouts and Monolithic Surfacing”, cujo objetivo é avaliar o desempenho de concretos e argamassas quando são submetidos à ação de agentes quimicamente agressivos.

O ensaio de resistência química foi desenvolvido variando-se os seguintes parâmetros:

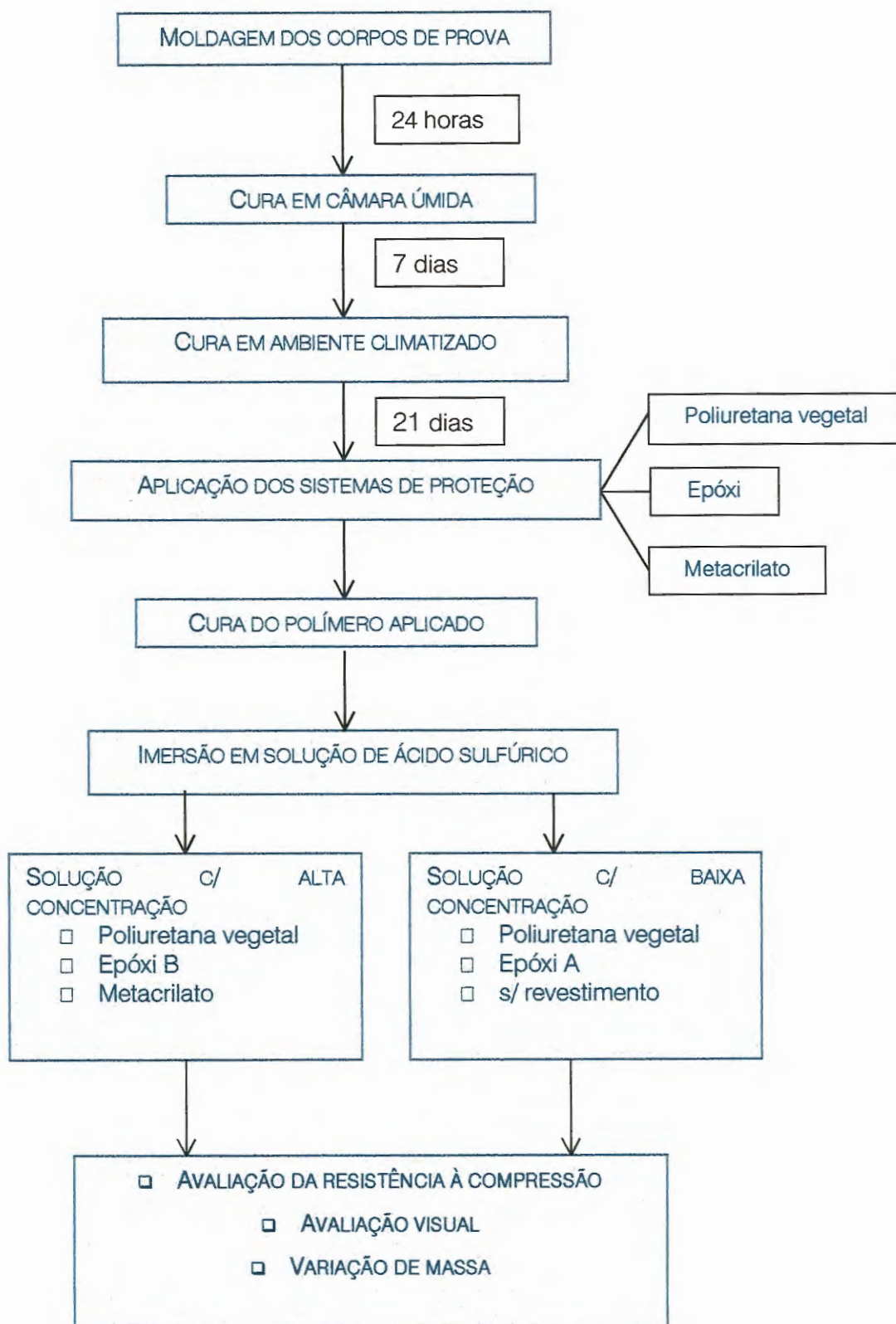
- concentração de ácido sulfúrico na solução aquosa;
- o polímero constituinte do sistema de proteção aplicado aos corpos de prova: epóxi A, epóxi B, metacrilato e poliuretana vegetal.

Foram empregadas soluções com diferentes concentrações de ácido sulfúrico denominadas, no presente trabalho, como soluções de baixa e alta concentração. As características das soluções foram:

- solução de baixa concentração: concentração de ácido sulfúrico 1,5g/l, aproximadamente, apresentando pH entre 3 e 4. A concentração de íons sulfato (SO_4^{2-}) é de 1470 mg/l, o que classifica como grau moderado de ataque ao concreto, conforme a Tabela 8;
- Solução de alta concentração: 20% de ácido sulfúrico (em massa), aproximadamente 180g/l, apresentando pH menor e próximo de 1. A concentração de íons sulfatos é próxima de 176.000 mg/l, o que classifica como grau de ataque muito forte, conforme a Tabela 8.

A concentração de 20% foi adotada devido a sua alta agressividade e, segundo KENNEDY (1997), os revestimentos utilizados contra a corrosão das tubulações de concreto armado pela ação de ácido sulfúrico devem ser resistentes a imersão contínua em ácido sulfúrico com essa concentração.

Os procedimentos foram realizados conforme esquematizado a seguir.



Os corpos de prova cilíndricos de dimensões \varnothing 5x10 cm foram moldados com cimento CP-V ARI RS, devido ser este tipo de cimento recomendado para estruturas em contato com ambientes sulfatados. Após a desmoldagem, foram colocados em câmara úmida por 7 dias, prosseguindo-se com a cura ao ar, em ambiente climatizado.

As características dos sistemas poliméricos fornecidas pelo fabricante, e da resina poliuretana vegetal são descritas a seguir.

- Sistema Epóxi A: bicomponente, formulado a base de Bisfenol A.

Estado físico: Líquido

Equivalente epóxi (g/eq): 185-192

Viscosidade (poise a 25°C): 110-150

Densidade: (g/ml a 25°C): 1,16

- Sistema Epóxi B: bicomponente a base de Bisfenol A.

Estado Físico: Líquido

Equivalente epóxi (g/eq): 188

Teor de epóxi (Eq/Kg): 5,30

Viscosidade (poise a 25°C , DIN 53015): 160

Densidade: (g/ml a 25°C): 1,15

Teor de sólidos: 100%

- Sistema Metacrilato:

Viscosidade <25cP ASTM D-2393

Volatilidade <30% ASTM D-2369-81

Ponto de Fulgor >93 °C ASTM D-93

Cor <1 Gardner

Densidade 1,053 Kg/l

VOC <50g/l SCAQMD 113

- Sistema Poliuretano: bicomponente de origem vegetal.

Resistência à tração (MPa): 22

Módulo de deformação (MPa): 683,44

Alongamento: 25,7%

Dureza Shore B: 62

Viscosidade (poise a 25^oC): 250

Os revestimentos foram aplicados com a utilização de pincel, conforme pode ser observado na Figura 18. Após completada a cura ou polimerização do polímero, os corpos de prova foram colocados em cubas de modo a ficarem totalmente imersos em solução de ácido sulfúrico, em temperatura ambiente.

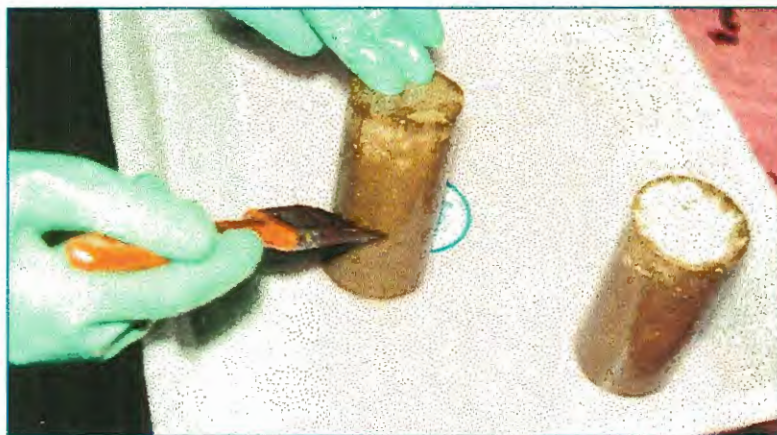


FIGURA 18 – Aplicação de revestimento utilizando-se pincel.

Para efeito comparativo, foram deixadas amostras dos corpos de prova revestidos e não revestidos sem imersão em solução. A avaliação do desempenho dos sistemas poliméricos foi feita a partir da observação do aspecto visual, variação de massa, e da resistência mecânica, entre os corpos de prova. Os cálculos para a variação de massa seguiram a fórmula:

Varição de massa (%) = $[(M-m)/m] \times 100$, onde:

M \Rightarrow massa após imersão

m \Rightarrow massa antes da imersão

Os resultados referentes às observações do aspecto visual e variação de massa dos corpos de prova foram obtidos em intervalos de tempo a partir de 24 horas de imersão na solução agressiva. Quanto a variação da resistência mecânica, os corpos de prova foram ensaiados à compressão (NBR 5739).

3.1.1 IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

a) Confeção dos corpos de prova

Foram moldados corpos de prova cilíndricos \varnothing 5x10 cm, com cimento CP V ARI RS, traço em massa igual a 1:3, relação a/c igual a 0,58 e índice de consistência de 206 mm. Foram utilizadas argamassadeira mecânica para a mistura e mesa vibratória para o adensamento. Após 24 horas os corpos de prova foram desmoldados e colocados em câmara úmida por 7 dias. Após a cura úmida foram mantidos em ambiente climatizado.

b) Verificação da resistência à compressão

Aos 28 dias de idade, foi verificada a resistência à compressão de corpos de prova não revestidos, sem imersão. Os resultados podem ser observados nas tabelas seguintes.

TABELA 23 – Resistência à compressão simples (NBR 5739).

Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)						
Cp1	Cp2	Cp3	Cp4	Cp5	Cp6	Média
38,33	39,53	40,98	40,98	38,09	39,05	39,50



TABELA 24 – Resistência à tração por compressão diametral (NBR 7222).

Resistência à tração aos 28 dias (MPa)				
Cp1	Cp2	Cp3	Cp4	Média
3,4	3,2	4,0	3,8	3,6

c) Aplicação dos sistemas poliméricos

Após a cura, foram aplicados os seguintes revestimentos poliméricos aos corpos de prova, em apenas uma demão:

- poliuretana vegetal
- sistema epóxi A
- corpos de prova sem revestimento

d) Imersão na solução

Após completada a cura ou polimerização dos revestimentos aplicados, os corpos de prova foram imersos na solução ácida. Assim, foi utilizada uma cuba com solução para cada tipo de tratamento superficial.

As soluções para imersão dos corpos de prova foram preparadas utilizando-se água destilada com a adição de solução de ácido sulfúrico. O pH foi medido diariamente utilizando-se peagâmetro eletrônico de marca CORNING, observado nas Figuras 19 e 20. O ajuste foi realizado pela adição de solução de ácido sulfúrico com o auxílio de uma pipeta graduada (10ml-1/10).

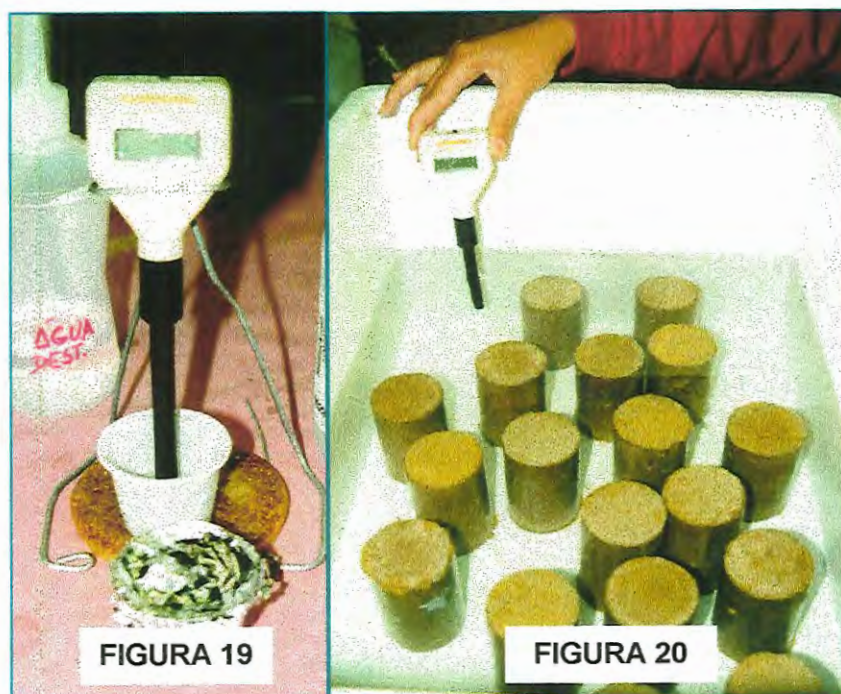


FIGURA 19 – Peagâmetro eletrônico utilizado para medida do potencial de hidrogênio (pH), sendo aferido em solução tampão.

FIGURA 20 – Medição do pH da solução ácida.

3.1.2 *IMERSÃO EM SOLUÇÃO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.*

a) Confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram moldados, desmoldados e curados conforme descrito no item 3.1.1. Também foram utilizados os mesmos materiais e equipamentos.

b) Verificação da resistência mecânica.

Após 28 dias da moldagem, foi verificada a resistência à compressão de corpos de prova não revestidos, sem imersão. Os resultados podem ser observados na tabela seguinte.

TABELA 25 – Resistência à compressão simples (NBR 5739)

Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)						
Cp1	Cp2	Cp3	Cp4	Cp5	Cp6	Média
36,5	30,5	39,5	40,5	37,0	38,5	37,1

c) Aplicação do sistema polimérico

Em função da alta agressividade da solução, os sistemas poliméricos foram aplicados em três demãos. Os sistemas empregados foram:

- poliuretana vegetal
- sistema epóxi B
- metacrilato

Devido a alta viscosidade da resina poliuretana de origem vegetal, foi utilizada uma pequena porcentagem de solvente aromático, a fim de reduzir a viscosidade e permitir que o polímero penetre os poros. A porcentagem de solvente empregada é especificada abaixo:

- 1ª demão: 3% (em massa)
- 2ª demão: 2,5% (em massa)
- 3ª demão: sem solvente

d) Imersão na solução

Após a cura dos polímeros aplicados, os corpos de prova foram imersos em cubas contendo a solução agressiva, sendo utilizada uma cuba para cada tratamento superficial. As soluções foram preparadas adicionando-se ácido sulfúrico à água destilada, com concentração de 20% em massa.

3.2 EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL

Este ensaio foi realizado em conformidade com a ASTM G 53 for Operating Light - and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV- Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials. O procedimento consistiu na exposição de materiais em laboratório aos agentes degradantes: luz, calor, vapor d'água, os quais são controlados de maneira que simulem, artificialmente, o ambiente natural. Entretanto, devido a esses fatores agirem na atmosfera de modo aleatório e imprevisível, não se pode esperar que o ensaio em laboratório reproduza fielmente as variações das intempéries naturais. Porém, as exposições permitem comparações entre os corpos de prova.

Basicamente o aparelho de laboratório para o ensaio de intemperismo artificial é composto por oito lâmpadas de radiação ultravioleta, sistema de aspersão de água, controles de temperatura e umidade, controle de programação do ciclo, e suporte dos corpos de prova. Estas partes são acopladas a uma câmara confeccionada em madeira, permitindo que o pesquisador tenha a facilidade de operação dos controles de ajuste, colocação dos corpos de prova e na manutenção do equipamento.

As lâmpadas empregadas possuíam as seguintes características:

- lâmpadas fluorescentes de baixa pressão (vapor de mercúrio), com emissão de radiação ultravioleta;
- emissão de radiação altamente concentrada entre 320 e 390 nm;
- a taxa de emissão UV-B/UV-A é de aproximadamente 1:200.

Foram moldadas placas de filme livre de resinas poliuretana vegetal e epóxi disponível no mercado. Estas placas de dimensões 6 x 29 x 0,3 cm, conforme a Figura 21, foram colocadas em suportes de alumínio existentes na câmara de modo a sofrerem ciclos alternados entre 4 horas de vapor de água e radiação ultravioleta.

Com intervalos de diferentes dias de exposição, foram retiradas placas expostas na câmara para avaliar as suas características mecânicas em função do tempo de exposição ao intemperismo artificial.



FIGURA 21 – Placa de filme livre constituída por polímero poliuretano vegetal, para a colocação na câmara de intemperismo artificial.

Para a moldagem das placas constituídas pelo filme livre da resina poliuretana, foi feita a mistura manual do pré polímero e poliol e a seguir retirou-se o ar incorporado utilizando-se uma bomba a vácuo, a fim de evitar possíveis bolhas de ar após a polimerização.

As placas de filme livre foram curadas em ambiente climatizado para a polimerização completa, seguindo-se com a colocação no suporte de alumínio acoplado à câmara. Este suporte permite que o fluxo de vapor transcorra pela superfície das placas e que a radiação ultravioleta incida

sobre as mesmas. Segundo a norma, as placas dispostas na área de exposição à radiação devem ser rotacionadas diariamente, de modo a atenuar as diferenças de radiação nesta área. O sentido de rotação adotado pode ser observado na figura abaixo:

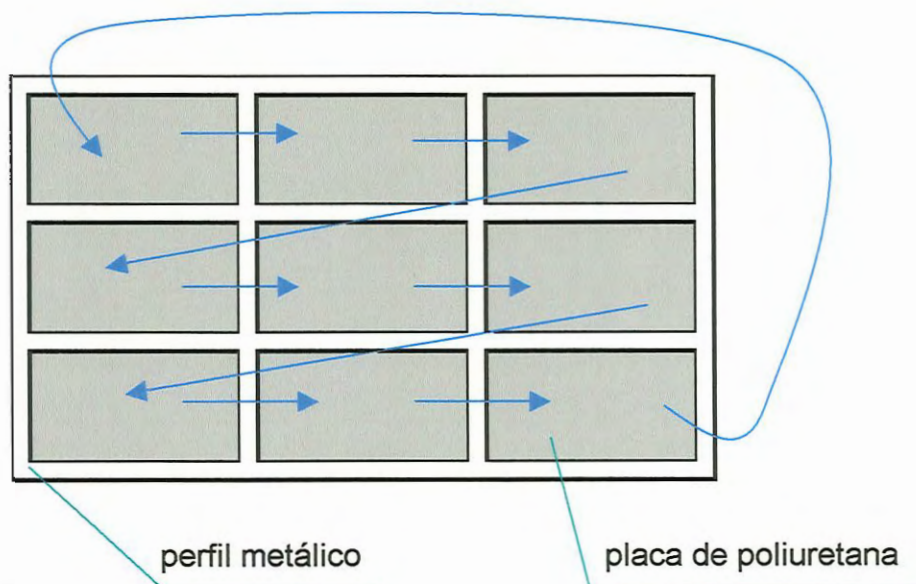


FIGURA 22 – Rotação das amostras expostas na câmara de intemperismo artificial.

A câmara foi ajustada de modo que os ciclos sejam alternados automaticamente como representado na figura abaixo:

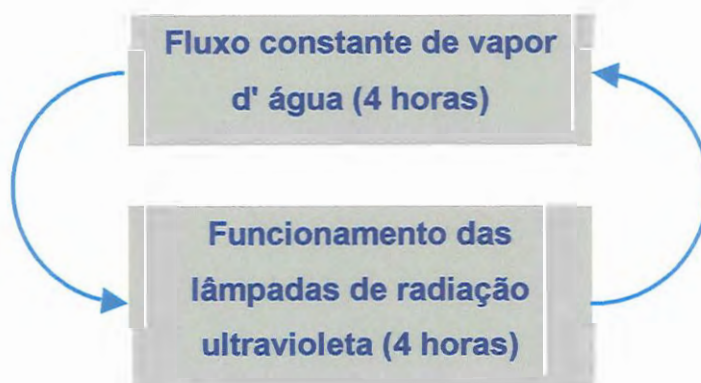


FIGURA 23 – Ciclo de funcionamento da câmara de intemperismo artificial.

3.2.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL

A obtenção das propriedades mecânicas dos sistemas poliméricos é importante, pois os revestimentos aplicados a construções em concreto podem sofrer tensões decorrentes de deformações na estrutura.

O ensaio para a caracterização mecânica, após exposição na câmara de intemperismo artificial, foi realizado conforme a norma ASTM D 638M-96 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric). A partir das placas retiradas da câmara, foram recortados os corpos de prova nas dimensões especificadas na norma, utilizando-se um molde. Após obtidos os corpos de prova, foram tomadas as medidas de sua espessura e largura na região solicitada à tração para o cálculo da área inicial, conforme observado na figura abaixo.



FIGURA 24 – Corpo de prova para ensaio de caracterização mecânica de filmes poliméricos, conforme a ASTM D 638M-96.

O ensaio consiste em solicitar à tração as extremidades do corpo de prova, até o rompimento da seção estreita. O equipamento registra a deformação causada pela aplicação da força de tração até a quebra. As propriedades mecânicas obtidas foram:

- Resistência à tração (Pa): é obtida pela divisão da máxima força aplicada (N) pela área inicial da seção transversal (m^2). O valor máximo da força

pode se dar quando ocorre a ruptura do corpo de prova ou na região de escoamento.

- Módulo de elasticidade (Pa): é o quociente entre a tensão aplicada e a deformação, dentro do limite elástico, em que toda a deformação é reversível e proporcional à tensão.
- Tensão de escoamento (Pa): é a tensão na deformação plástica inicial.
- Tensão de ruptura (Pa): é obtida pela divisão entre a força aplicada na ruptura do corpo de prova e a área inicial da seção transversal.
- Alongamento na ruptura (%): representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura.

3.2.2 *TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA (TG)*

A temperatura de transição vítrea é um parâmetro importante para a caracterização dos polímeros pois está relacionada com as suas propriedades mecânicas. A transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares é restrita pela coesão intermolecular (MANO, 1991).

O material polimérico apresenta-se rígido ou duro para temperaturas inferiores a de transição vítrea, e torna-se flexível ou macio quando em temperaturas superiores a de transição vítrea. Assim, a transição vítrea ocorre num intervalo de temperatura em que o polímero passa do estado vítreo para o viscoso.

O estudo da transição vítrea pode ser feito por diferentes métodos tais como calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA), e

análise dinâmico-mecânica (DMA), sendo a sua determinação objeto de debates entre pesquisadores (ROSEN, 1982).

No presente trabalho, foi realizado o ensaio dinâmico-mecânico, conhecido como Dynamic Mechanical Analysis (DMA), para a obtenção das propriedades dinâmico-mecânicas da poliuretana vegetal, método largamente utilizado para o estudo de materiais viscoelásticos (ROSEN, 1982; AKLONIS, 1983).

Os equipamentos utilizados foram um DMA 983 Du Pont, acoplado ao analisador térmico TA 9900, além de um software para calibração automática e análise de dados, existentes no laboratório de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da USP/São Carlos. Neste experimento, a amostra foi submetida a uma solicitação senoidal, amplitude 0,6 mm, à frequência de 1Hz, com variação de temperatura de 5°C/min.

Devido ao comportamento viscoelástico dos polímeros, pode-se dizer que eles têm a capacidade de armazenar energia mecânica, como os materiais elásticos, e dissipar energia como os materiais viscosos. Assim, quando o polímero é submetido a uma tensão senoidal oscilatória, a tensão e deformação podem ser descritas como (SPERLING, 1992):

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen} (\omega t + \delta) = \sigma_0 \text{sen}\omega t \cos\delta + \sigma_0 \cos\omega t \text{sen}\delta \quad (14)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}\omega t \quad (15)$$

onde σ é a tensão, ε é a deformação, ω a frequência angular, e δ é o ângulo de fase. Desse modo, a tensão é considerada como tendo um componente em fase com a resposta ($\sigma_0 \cos\delta$) e outro defasado 90° ($\sigma_0 \text{sen} \delta$). Dividindo-se a tensão pela deformação ε , tem-se os módulos:

$$E' = \sigma_0 \cos\delta/\varepsilon_0 \quad (16)$$

$$E'' = \sigma_0 \sin\delta/\varepsilon_0 \quad (17)$$

A resposta à solicitação pode ser expressa por:

$$E^* = E' + iE'' \quad (18)$$

Onde o componente E' é o módulo de armazenamento, relacionado com a energia armazenada em cada ciclo, e E'' é o módulo de perda, relacionado com a energia dissipada em forma de calor. A relação :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (19)$$

representa a razão entre a energia perdida e a armazenada, chamada de tangente de perda, ou Tan Delta.

REPETTE (1997) estudou a temperatura de transição vítrea de diferentes sistemas poliméricos, após imersão de filmes livres em soluções aquosas agressivas, por meio de diferentes métodos: DMA Tan Delta, DMA E'' , DSC, e TMA.

O pesquisador obteve valores diferentes para cada método. Os valores de T_g obtidos pelo pico da curva Tan Delta superaram os valores obtidos pelos demais métodos. Os valores estimados por TMA resultaram bastante inferiores aos obtidos por DMA- E'' e DSC. Como a técnica DMA- E'' não exige a secagem dos corpos de prova antes do ensaio, o autor concluiu que os resultados obtidos por DMA- E'' eram os mais confiáveis.

3.3 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DAS ARMADURAS

Foi adotada a técnica Resistência de Polarização (R_p), para a avaliação da capacidade de proteção da resina poliuretana vegetal e dos outros sistemas poliméricos em estudo.

GUIMARÃES (1996) pesquisou a utilização da resina poliuretana a base do óleo de mamona como sistema de proteção de matrizes de cimento contra a penetração de íons cloretos e difusão de umidade e gás carbônico, através de técnicas eletroquímicas.

FIGUEIREDO (1994) avaliou o desempenho de revestimentos para a proteção contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas, e BAUER (1995) estudou a influência da adição de escória de alto forno no processo de corrosão das armaduras, também por técnicas eletroquímicas.

3.3.1 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

A Resistência de Polarização representa a tendência que um sistema possui em desencadear um processo eletroquímico de corrosão. Assim, quanto maior for a resistência de polarização, menos intensas serão as velocidades de corrosão encontradas (CASCUDO, 1997).

A avaliação da eficiência das pinturas pela análise da corrosão das barras de aço, será feita pela técnica eletroquímica de Resistência de Polarização (R_p), medindo-se os parâmetros eletroquímicos obtidos no decorrer do processo e utilizando-se um potenciostato.

3.3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para este ensaio, foram moldados corpos de prova com cimento CP V ARI RS, traço 1:3 em massa, relação a/c de 0,58. Após 24 horas da moldagem, foram mantidos em câmara úmida por 7 dias, sendo em seguida mantidos em ambiente climatizado até completar 28 dias. Após curados, os corpos de prova foram revestidos com a aplicação dos sistemas de proteção em estudo.

Os corpos de prova foram divididos em séries de corpos de prova revestidos com a resina poliuretana vegetal, resina epóxi B disponível no mercado, metacrilato, e sem revestimento. Cada série possuía dois corpos de prova denominados:

- Epóxi 1 e Epóxi 2
- Poliuretano 1 e Poliuretano 1
- Metacrilato 1 e Metacrilato 2
- Corpos de prova sem revestimento

Cada série de amostras com diferentes tratamentos superficiais foi imersa em recipientes contendo solução aquosa de ácido sulfúrico a uma concentração de 10% (em massa).

As dimensões dos corpos de prova e a disposição das armaduras encontram-se esquematizadas na figura seguinte, sendo delimitada a área em estudo para exposição ao agente corrosivo utilizando-se fita isolante.

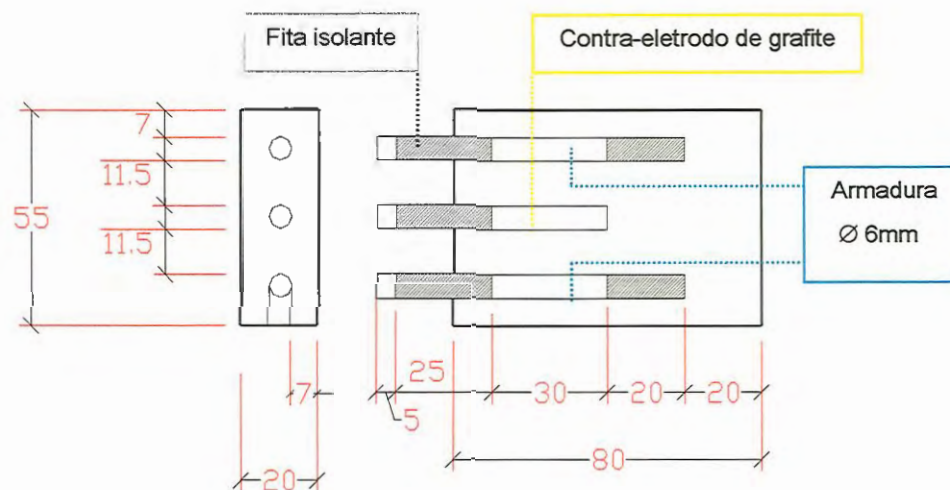


FIGURA 25 – Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio eletroquímico, com as medidas em milímetros.

FIGUEIREDO (1994) utilizou corpos de prova de mesmas dimensões, com diferentes composições de argamassa.

Foi confeccionada uma fôrma de madeira, onde a desmoldagem foi facilitada pelas conexões entre as partes com encaixes e parafusos. A fôrma confeccionada para a moldagem dos corpos de prova pode ser observada na Figura 26.



FIGURA 26 – Fôrma utilizada para a confecção dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à corrosão.

Foram utilizadas barras de aço CA 60 de 6 mm de diâmetro, as quais passaram por um processo de decapagem química, seguindo-se as etapas:

- Imersão das barras por 15 minutos em solução aquosa de ácido clorídrico 1:1, a qual proporciona a remoção da camada de óxidos aderida à superfície do aço;
- Lavagem em água corrente com escovação para remover os produtos de corrosão.
- Imersão da barra em acetona por 5 minutos;
- Secagem final com jato de ar.

Os corpos de prova desmoldados e sem aplicação de revestimento podem ser observados na Figura 27, sendo utilizada fita isolante para a proteção das partes expostas das armaduras.

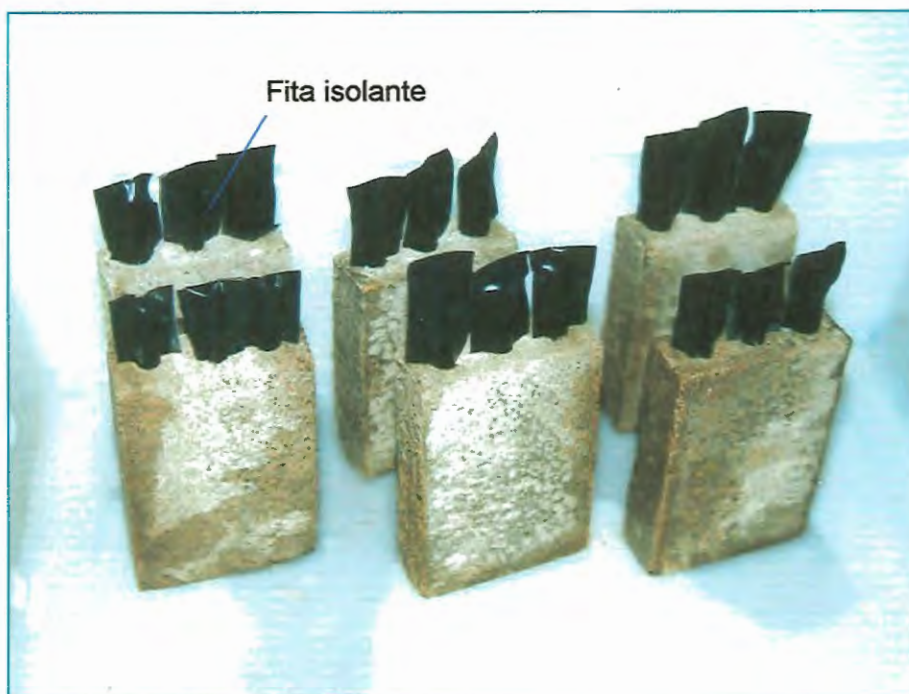


FIGURA 27 – Corpos de prova moldados para ensaio de resistência à corrosão, após retirada da câmara úmida, apresentando as armaduras protegidas com fita isolante.

Após a moldagem e cura dos corpos de prova, prosseguiu-se com a aplicação dos sistemas de proteção em estudo, em três demãos:

- Poliuretana vegetal
- Epóxi B
- Metacrilato

Foram deixados corpos de prova sem revestimento. Os corpos de prova revestidos e não revestidos podem ser observados na Figura 28.



FIGURA 28 – Corpos de prova moldados e revestidos para o ensaio de avaliação da proteção contra a corrosão.

Foi deixada uma área sem aplicação de revestimento para o contato entre o eletrodo e a superfície do corpo de prova, a fim de que sejam realizadas as medidas eletroquímicas. Foi colocada fita isolante recobrimdo-se com adesivo silicone para a proteção desta área não revestida durante a imersão do corpo de prova na solução.

A concentração adotada para a solução de ácido sulfúrico foi de 10% em massa, pois é menos agressiva e permite um maior tempo de imersão dos corpos de prova, principalmente para os revestidos com metacrilato. Após completada a cura dos polímeros, os corpos de prova foram imersos em solução de ácido sulfúrico, tendo-se cuidado para não deixar a armadura entrar em contato com a solução. No primeiro dia seguinte à imersão, foram realizadas as medidas eletroquímicas.

Foram deixados corpos de prova revestidos com a poliuretana vegetal e sem revestimento em atmosfera agressiva de um biodigestor anaeróbio instalado no campus da Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP (observado na Figura 29), a fim de avaliar o desempenho do sistema de proteção em ambiente contaminado por gases provenientes do esgoto doméstico. O

biodigestor citado é de autoria de MENDONÇA (1999), constituindo-se num reator anaeróbio de leito expandido construído em aço carbono zincado à quente, com volume de 32 m³ e 14,9 m de altura total.



FIGURA 29 – Reator anaeróbio de leito expandido instalado no campus da EESC/USP (MENDONÇA, 1999).

MENDONÇA (1999) classificou a composição do esgoto sanitário tratado entre média e forte, quando comparada com composição típica de esgoto sanitário, devido a essa rede coletora receber contribuições industriais e comerciais.

3.3.3 REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para a realização das medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato/galvanostato EG&G Instruments Princeton Applied Research modelo 283 monitorado por um microcomputador gerenciado com o programa PAR M270, existente no Laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal de São Carlos.



FIGURA 30 – Potenciostato/galvanostato monitorado por computador.

Para a aquisição de dados eletroquímicos, foi feita uma polarização anódica e catódica em torno do potencial de corrosão, a uma velocidade de varredura de potenciais de 1mV/s. O potencial de corrosão foi obtido com o auxílio de um multímetro de alta impedância, medindo a diferença de potencial entre o eletrodo de referência de Cobre/ Sulfato de Cobre saturado (ESC) e as barras de aço.

Para as medidas eletroquímicas, o eletrodo de trabalho são as barras de aço, o contra eletrodo é a barra de grafite adquirido da CARBONO LORENA

e destinado a aplicações especiais. O eletrodo de cobre/sulfato de cobre saturado foi utilizado como referência. As medidas eletroquímicas foram realizadas a 25°C. A conexão entre o corpo de prova e o potenciostato pode ser observada na figura abaixo.

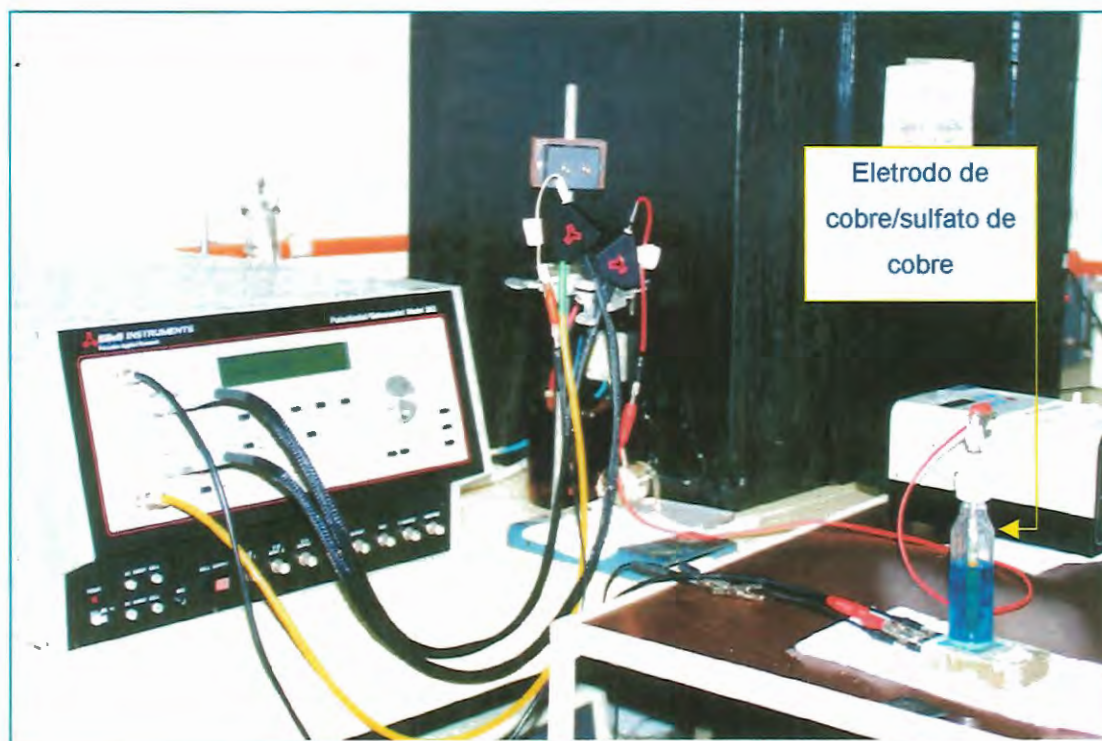


FIGURA 31 – Conexões entre o corpo de prova e o potenciostato.

CAPÍTULO 4:
RESULTADOS OBTIDOS

4 RESULTADOS OBTIDOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os ensaios realizados para a caracterização dos materiais foram em conformidade com as normas, métodos de ensaio, especificações e procedimentos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

4.1.1 AGREGADO MIÚDO

As amostras foram obtidas de acordo com a NBR 7216.

a) Determinação da umidade superficial pelo frasco de Chapman

Este ensaio foi realizado em conformidade com a NBR 9775, apresentando o resultado $h = 4,93 \%$.

b) Massa unitária de agregado no estado solto

A massa unitária encontrada, conforme a NBR 7251 foi de $1,57 \text{ Kg/dm}^3$.

c) Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman

Foi determinada a massa específica segundo a NBR 9776, tendo-se como resultado $\gamma = 2,64 \text{ Kg/dm}^3$.

d) Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis

Este ensaio foi realizado em conformidade com a NBR 7218, sendo o resultado igual a $0,51\%$

O inchamento do agregado miúdo foi determinado conforme a NBR 6467, sendo que o coeficiente de inchamento médio encontrado foi de 1,43.

f) Composição Granulométrica

A composição granulométrica da areia utilizada foi obtida segundo a NBR 7217.

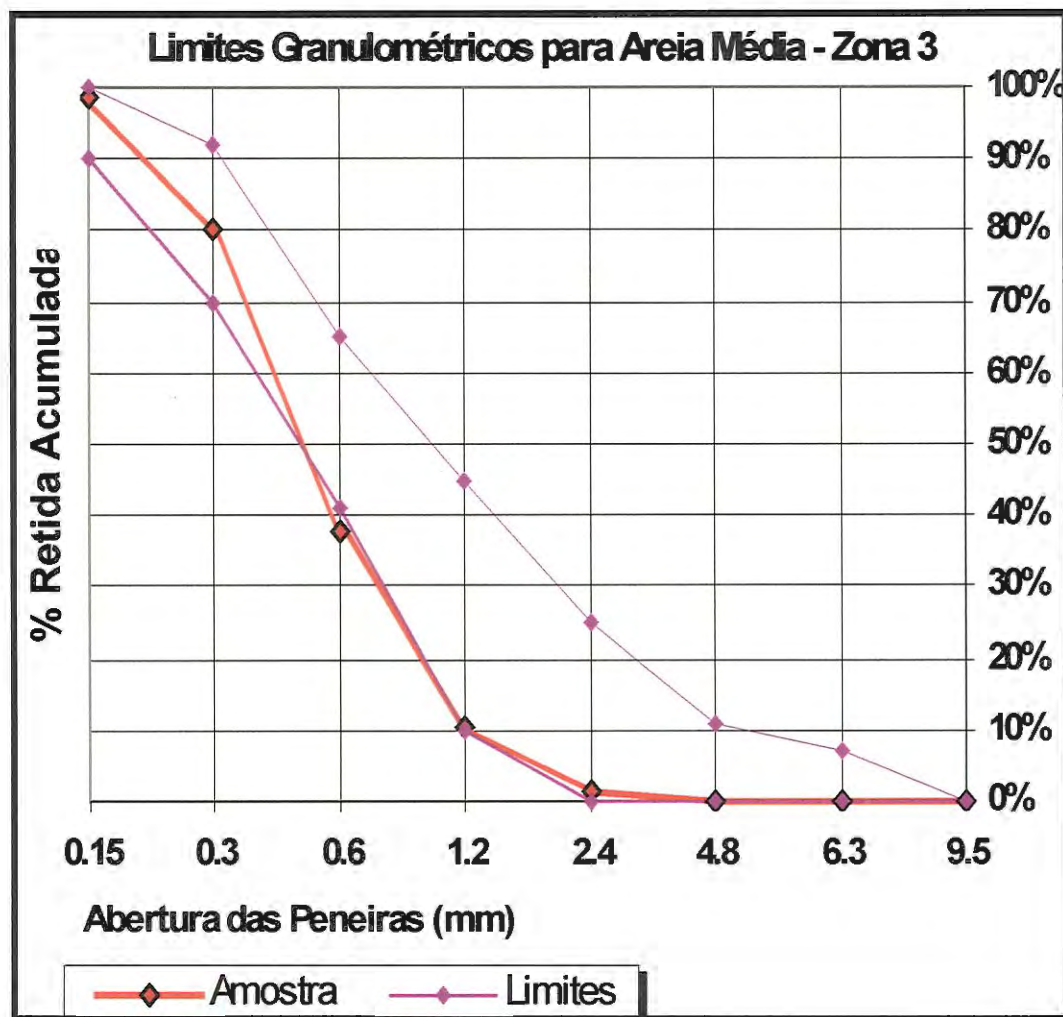


FIGURA 32 – Composição Granulométrica da areia segundo a NBR 7217.

- Módulo de finura : 2,29
- Diâmetro máximo característico: 2,4 mm

4.2 RESISTÊNCIA QUÍMICA

As variações de massa dos corpos de prova imersos em solução com baixa concentração de ácido sulfúrico podem ser observadas na Figura 33, sendo constatado um pequeno ganho em massa.

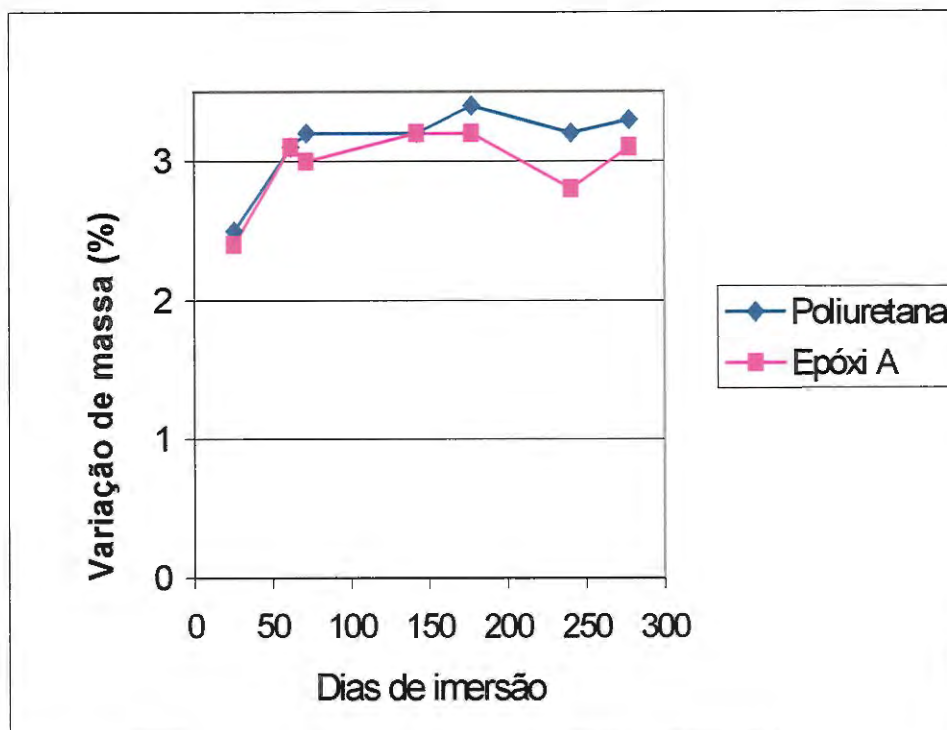


FIGURA 33 – Variação de massa de corpos de prova imersos em solução com baixa concentração de ácido sulfúrico.

As variações de massa dos corpos imersos em solução com alta concentração de ácido sulfúrico encontram-se representadas na figura 34. Foram calculadas as variações de massa após 8 e 45 dias de imersão, pois na última data, os corpos de prova revestidos com Epóxi B já apresentavam um estado avançado de degradação. Os corpos de prova revestidos com metacrilato apresentaram sinais de degradação já no segundo dia de imersão, sendo que aos 20 dias já se encontravam em estado avançado de desagregação da argamassa (Figura 35).

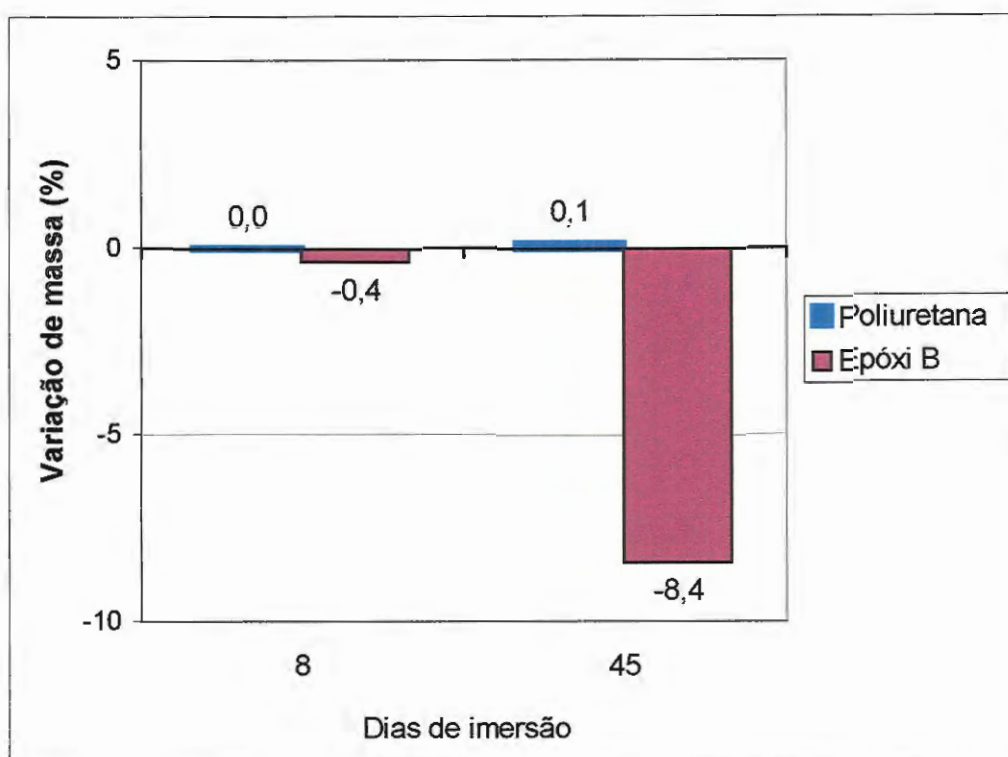


FIGURA 34 – Variação de massa de corpos de prova revestidos e imersos em solução com alta concentração de ácido sulfúrico, após 8 e 45 dias de imersão.

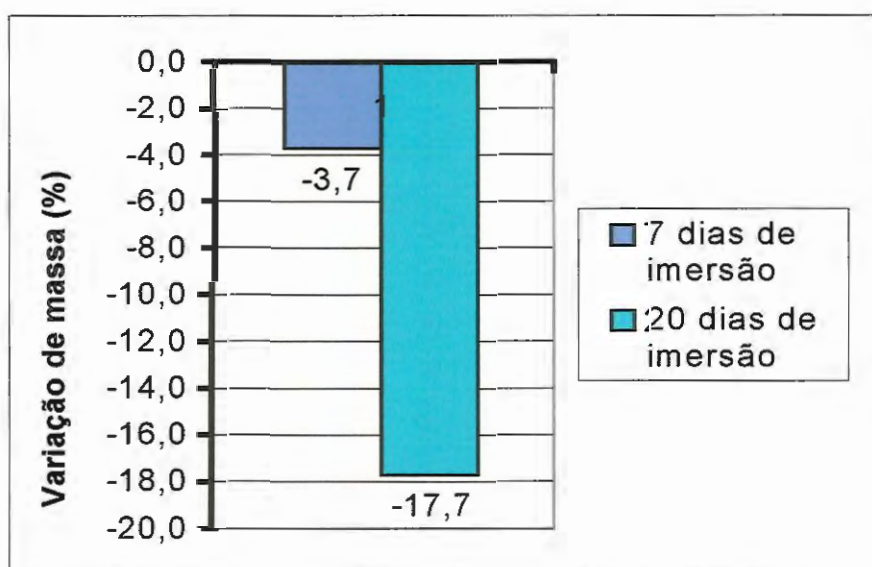


FIGURA 35 – Variação de massa de corpos de prova revestidos com metacrilato e imersos em solução com alta concentração de ácido sulfúrico, após 7 e 20 dias de imersão.

O ataque aos corpos de prova imersos em solução com baixa concentração de ácido ocorreu lentamente, permitindo uma avaliação por um período de 277 dias. Os valores de resistência à compressão aos 176, 240 e 277 dias de imersão encontram-se na tabela e figura seguintes.

TABELA 26 – Resistência à compressão de corpos de provas imersos em solução de baixa concentração.

Dias de imersão	Poliuretana (MPa)	Epóxi A (MPa)
176	38,2	36,4
240	38,0	35,0
277	37	39,2

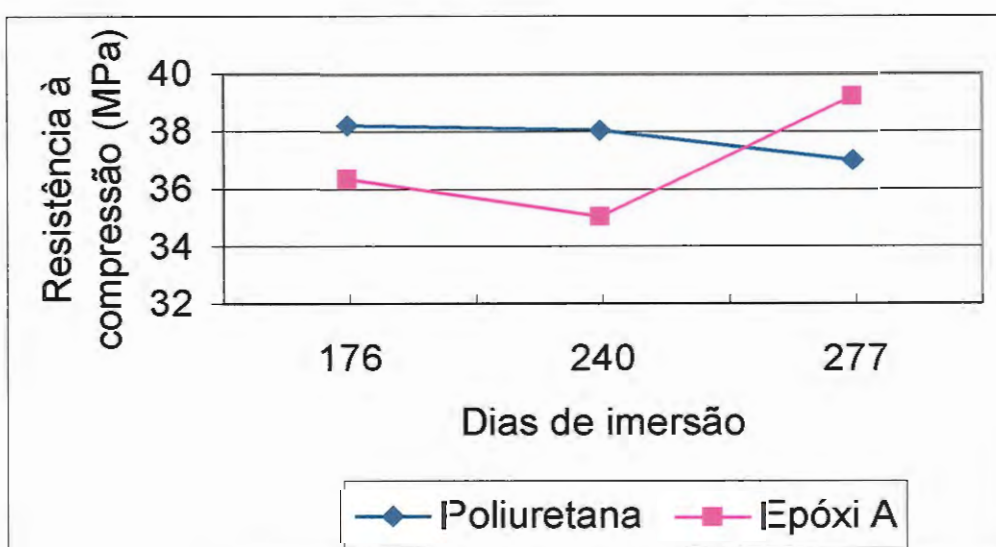


FIGURA 36 – Resistência à compressão de corpos de prova imersos em solução com baixa concentração de ácido sulfúrico, após 176, 240 e 277 dias de imersão.

A seguir encontram-se apresentados os valores da resistência à compressão dos corpos de prova imersos em solução de alta concentração ácida. Os corpos de prova revestidos com Epóxi B e Metacrilato apresentaram alto grau de degradação, visualmente detectado aos 45 e 20 dias de imersão, respectivamente.

TABELA 27 – Resistência à compressão de corpos de prova revestidos após 8 dias de imersão em solução com alta concentração de ácido sulfúrico .

Polímero aplicado	S/ imersão	C/ imersão
Poliuretana (MPa)	39,6	36,8
Epóxi B (MPa)	44,4	33

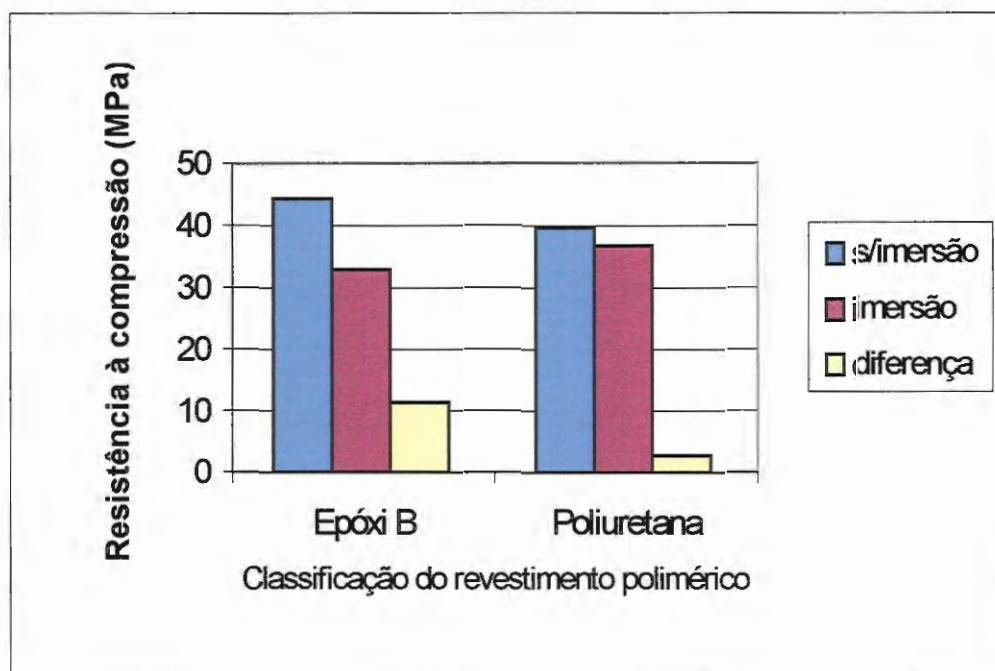


FIGURA 37 – Resistência à compressão de corpos de prova imersos em solução com alta concentração de ácido sulfúrico, após 8 dias de imersão.

TABELA 28 – Resistência à compressão de corpos de prova imersos em solução com alta concentração de ácido sulfúrico, após 45 dias de imersão.

Polímero aplicado	S/ imersão	Imersão
Poliuretana (MPa)	39	35,8
Epóxi B (MPa)	36,8	13

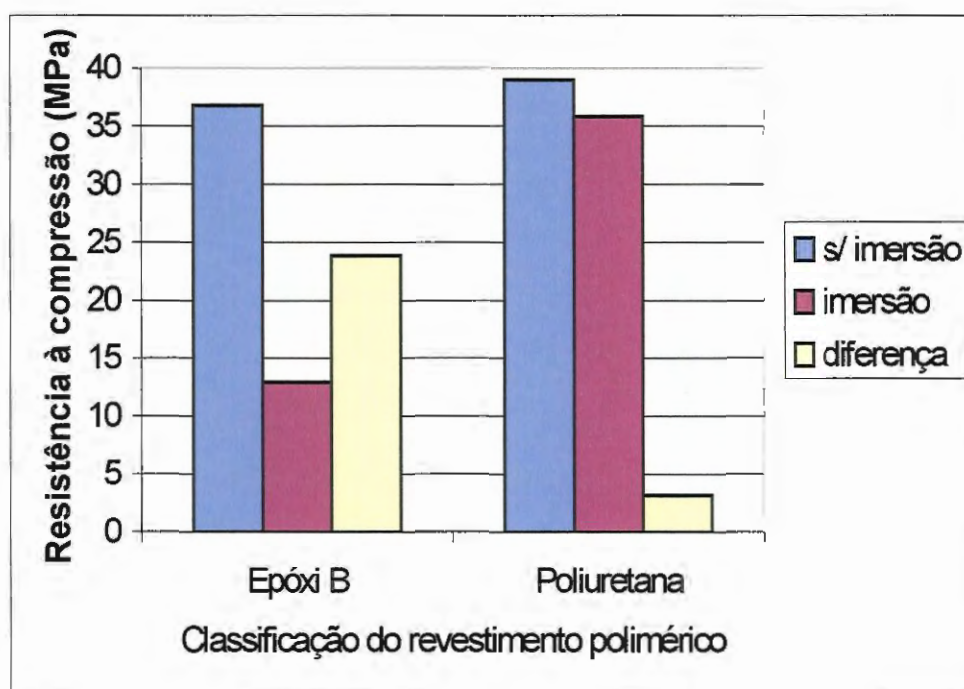


FIGURA 38 – Resistência à compressão de corpos de prova imersos em solução com alta concentração de ácido sulfúrico, após 45 dias de imersão.

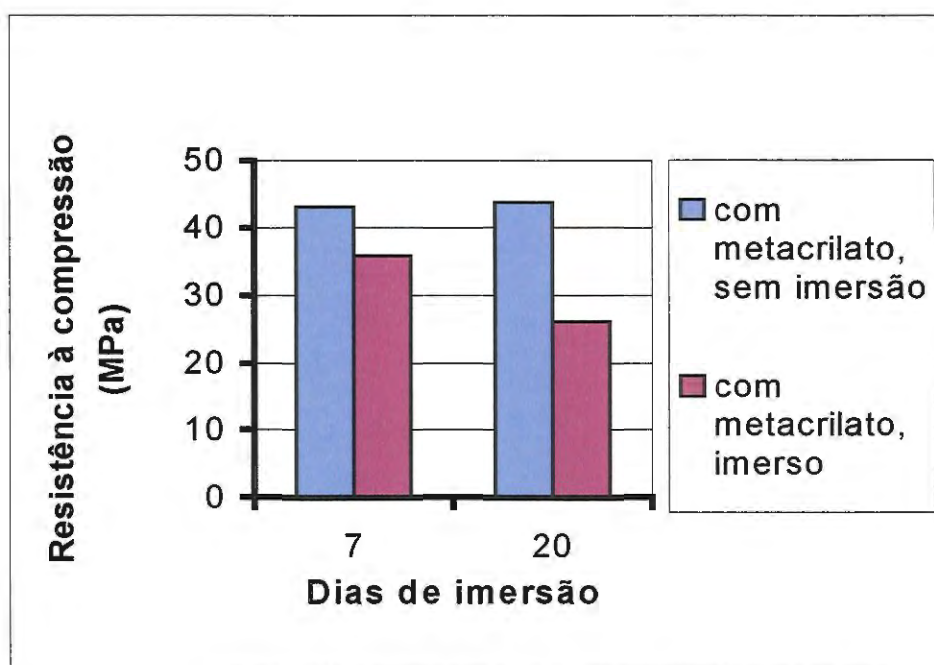


FIGURA 39 – Resistência à compressão de corpos de prova revestidos com metacrilato, imersos em solução de alta concentração ácida, após 7 e 20 dias de imersão.

O processo de corrosão química decorrente das reações químicas entre o ácido sulfúrico e o cimento constituinte dos corpos de prova pode ser visualmente observado através da expansão e desintegração dos compostos hidratados. O objetivo dos sistemas de proteção é de formar uma barreira sólida e contínua entre os compostos do cimento e o agente agressivo. Entretanto, o polímero constituinte da película protetora pode permitir que o agente agressivo, sendo neste caso o ácido sulfúrico, tenha contato com a matriz de cimento desencadeando reações expansivas. Essas reações ocasionam o rompimento do revestimento, facilitando o acesso do ácido.

Os corpos de prova imersos nas soluções agressivas foram avaliados visualmente, sendo constatados nas tabelas seguintes.

TABELA 29 – Avaliação visual após imersão em solução com baixa concentração de ácido sulfúrico.

DIAS DE IMERSÃO	EPÓXI A	POLIURETANA
1	A	A
7	A	A
14	2D, 2E	A
28	2D, 2E	A
60	1C, 2D, 2E	A
90	1C, 2D, 2E	A
120	1C, 2D, 2E, 2H	A
200	1C, 2D, 2E, 2F, 2G, 2H	1H

Convenção:

Intensidade

- 1) Leve
- 2) Moderado
- 3) Severo

Ocorrência

- A) Nenhuma alteração
- B) Destacamento do material por atrito
- C) Escurecimento do corpos de prova
- D) Solução esbranquiçada
- E) Deposição de material cimentício no fundo da cuba
- F) Formação de bolhas no revestimento
- G) Destacamento da película
- H) Mudança de cor ao redor dos poros

TABELA 30 – Avaliação visual após imersão em solução com alta concentração de ácido sulfúrico.

SISTEMA DE PROTEÇÃO	APÓS 8 DIAS	APÓS 45 DIAS
Epóxi B	2 D; 2E; 2F; 2G	3B; 3D; 3E; 2F; 3H
Poliuretana	A	1G

Convenção:

Intensidade

- 1) Leve
- 2) Moderado
- 3) Severo

Ocorrência

- A) Nenhuma alteração
- B) Destacamento do material por atrito
- C) Escurecimento do corpos de prova
- D) Solução esbranquiçada
- E) Deposição de material cimentício no fundo da cuba
- F) Formação de bolhas no revestimento
- G) Destacamento da película apenas nas bordas
- H) Destacamento de película

TABELA 31 – Avaliação visual após imersão em solução com alta concentração de ácido sulfúrico.

SISTEMA DE PROTEÇÃO	APÓS 7 DIAS	APÓS 20 DIAS
Metacrilato	2B; 2 D; 2E; 2H	3B; 3D; 3E; 3H

Convenção:

Intensidade

- 1) Leve
- 2) Moderado
- 3) Severo

Ocorrência

- A) Nenhuma alteração
- B) Destacamento do material por atrito
- C) Escurecimento do corpos de prova
- D) Solução esbranquiçada
- E) Deposição de material cimentício no fundo da cuba
- F) Formação de bolhas no revestimento
- G) Destacamento da película apenas nas bordas
- H) Corrosão superficial uniformemente distribuída

A avaliação visual após imersão em solução de baixa agressividade evidenciou que a resina poliuretana de origem vegetal apresentou desempenho satisfatório quanto a proteção contra a ação do ácido sulfúrico, pois sofreu leves alterações visuais. Os corpos de prova revestidos com a resina epóxi A apresentaram bolhas, mudança de cor e destacamento da película.

Na Figura 40 encontram-se os corpos de prova revestidos e imersos na solução de baixa agressividade, assim como os não imersos para efeito comparativo, seguindo-se a ordem: corpo de prova revestido com poliuretana de origem vegetal sem imersão, corpo de prova revestido com a poliuretana após 277 dias de imersão, corpo de prova revestido com epóxi A após 277 dias de imersão e corpo de prova revestido com epóxi A sem imersão.

Os corpos de prova imersos em solução altamente agressiva também foram avaliados visualmente. Os revestidos com a poliuretana sofreram leves alterações visuais, conforme pode ser observado na Figura 41. Os corpos de prova revestidos com o sistema epóxi B apresentaram acentuado grau de deterioração, caracterizado por expansão e desintegração da pasta de cimento, ocasionando o rompimento do sistema epóxi, principalmente nas bordas (Figura 42). Os corpos de prova revestidos com metacrilato sofreram corrosão de forma generalizada, ou seja, foi observada a ação do ácido em toda a sua superfície (Figura 43).

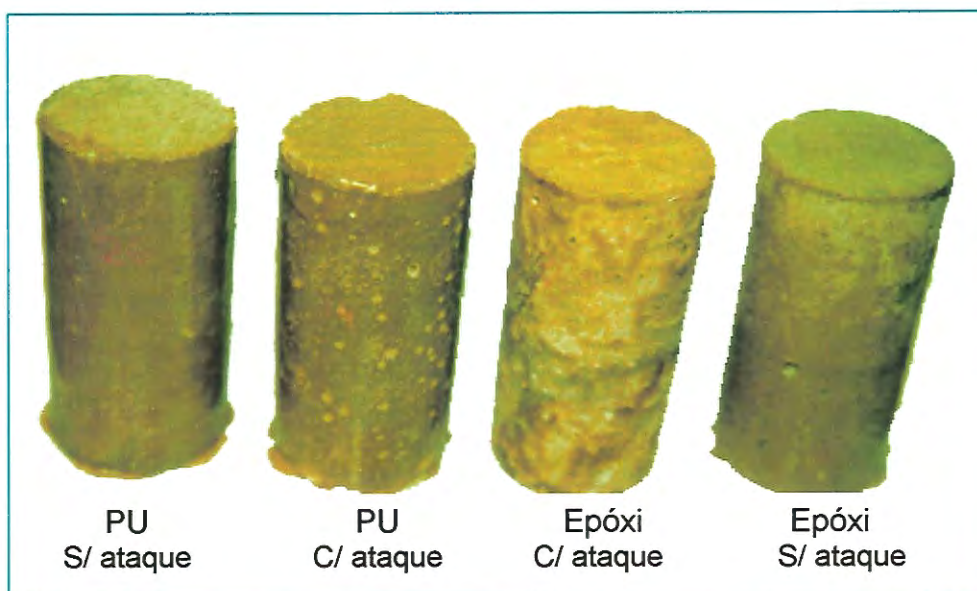


FIGURA 40 - Avaliação visual de corpos de provas após 277 dias de imersão em solução com baixa concentração de ácido sulfúrico.



FIGURA 41 – Corpos de prova revestidos com poliuretana de origem vegetal após 21 dias de imersão em solução com alta concentração de ácido sulfúrico (20%).

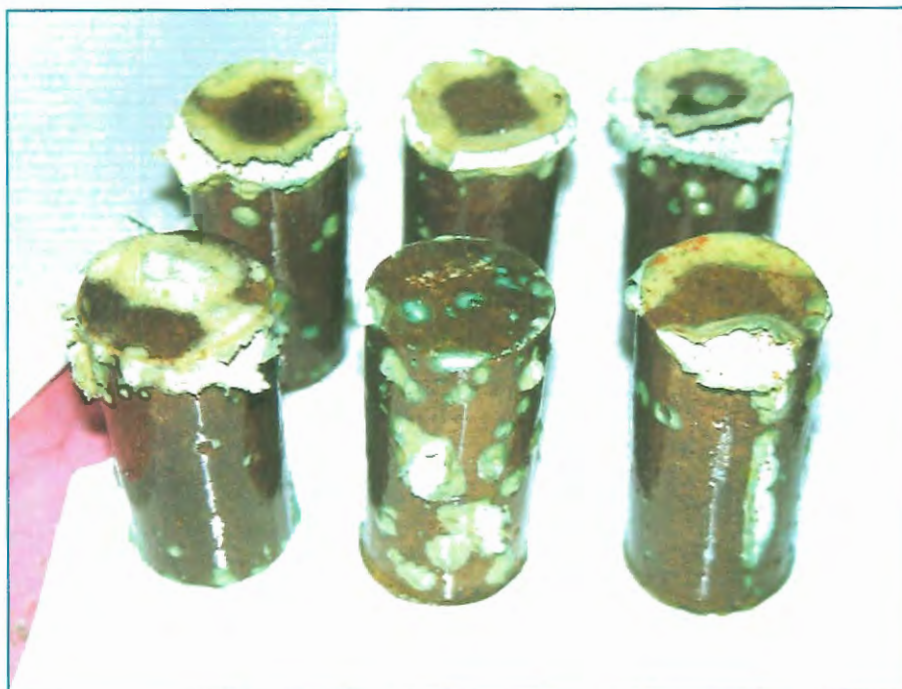


FIGURA 42 – Corpos de prova revestidos com epóxi B após 21 dias de imersão em solução com alta concentração de ácido de sulfúrico (20%).



FIGURA 43 – Corpos de prova revestidos com metacrilato após 20 dias de imersão em solução agressiva com alta concentração ácida.

4.3 INTEMPERISMO ARTIFICIAL

A câmara de intemperismo artificial iniciou seu funcionamento no dia 3 de junho de 1998, sendo que a partir desta data foram retiradas duas placas, periodicamente, para a realização da caracterização mecânica utilizando-se do equipamento existente no laboratório de química do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Assim, foram obtidas placas confeccionadas com a poliuretana vegetal com os seguintes dias e os respectivos números de horas de exposição ao intemperismo artificial:

TABELA 32 - Número de horas de exposição ao intemperismo artificial.

Dias	Tempo de permanência na câmara (horas)	Exposição UV (horas)
18	432	216
36	864	432
63	1512	756
127	3048	1524
170	4080	2040
218	5232	2616

Foram obtidas as propriedades mecânicas, conforme a ASTM D 638M - 96, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric), após diferentes horas de exposição à radiação ultravioleta. Os valores obtidos encontram-se relacionados nas figuras seguintes.

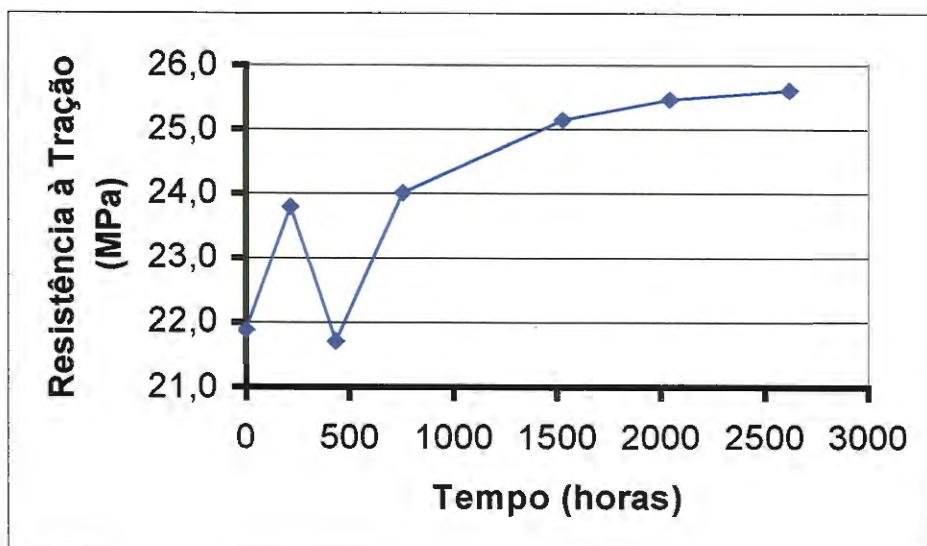


FIGURA 44 – Resistência à tração das amostras de poliuretana, após exposição ao intemperismo artificial.

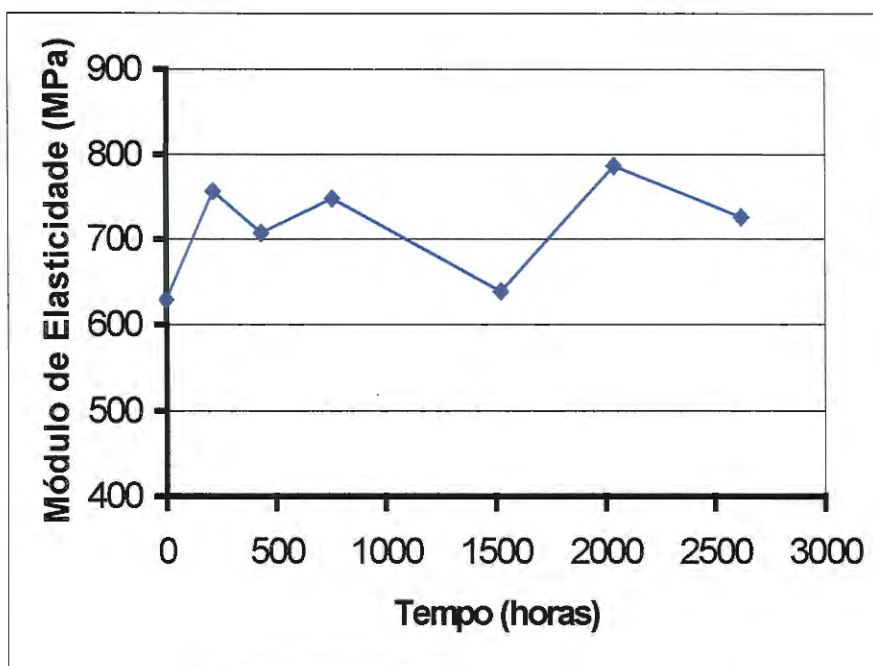


FIGURA 45 – Módulo de elasticidade das amostras de poliuretana, após exposição ao intemperismo artificial.

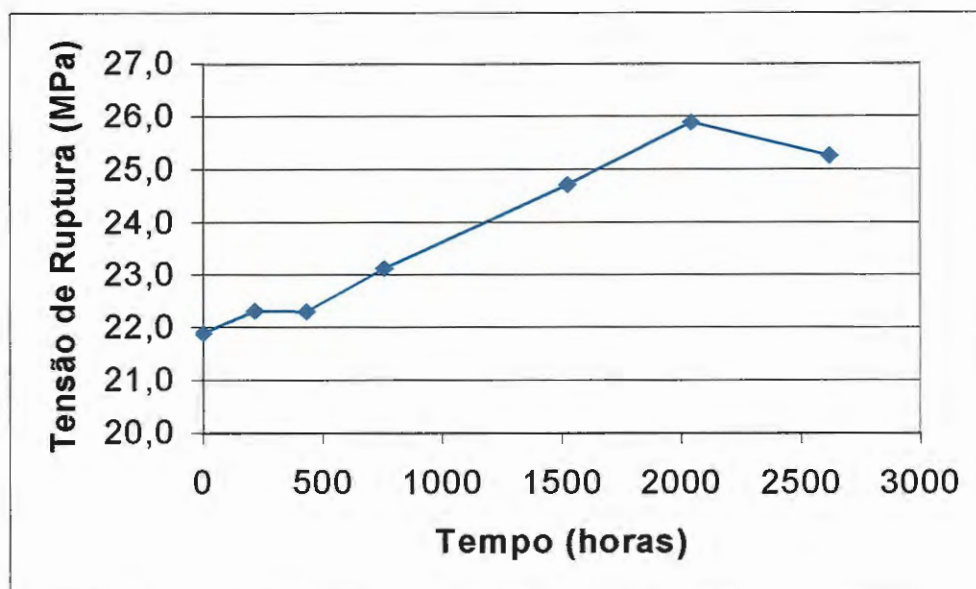


FIGURA 46 – Tensão de ruptura das amostras de poliuretano, após exposição ao intemperismo artificial.

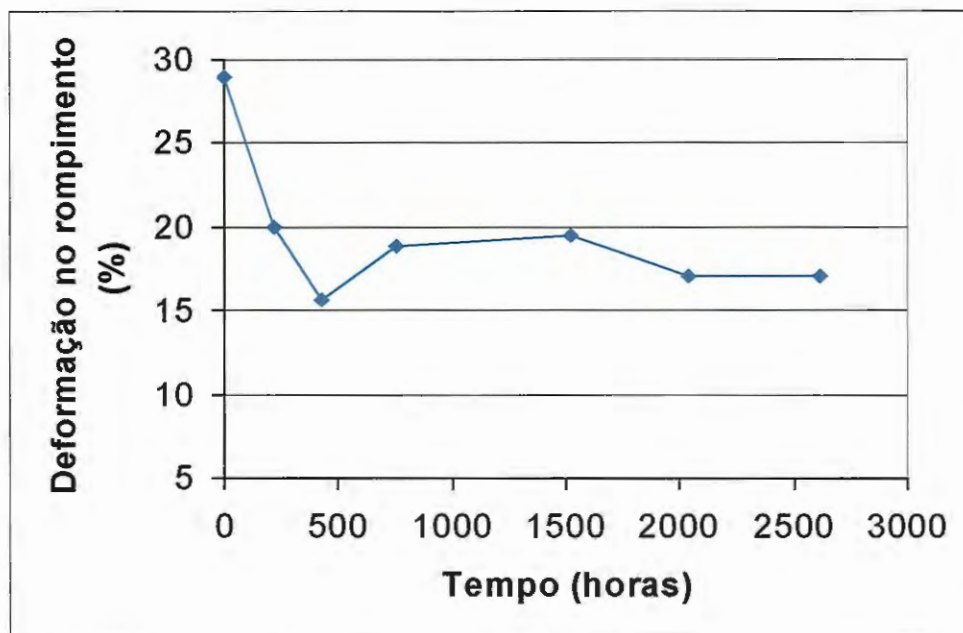


FIGURA 47 – Deformação das amostras de poliuretano, após exposição ao intemperismo artificial.

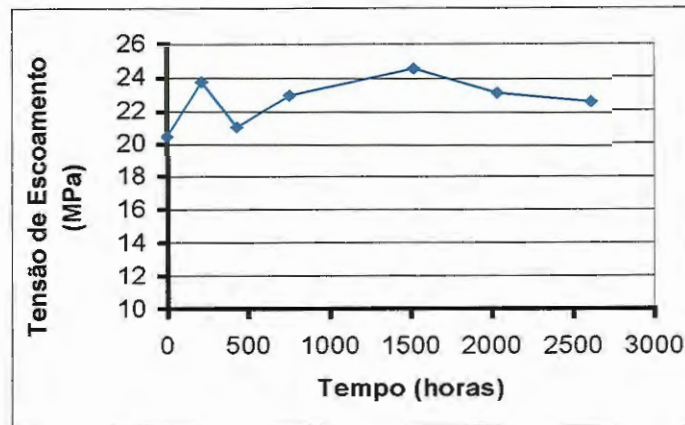


FIGURA 48 – Tensão de escoamento das amostras de poliuretano, após exposição ao intemperismo vegetal.

Os resultados obtidos por DMA para a caracterização da resina base poliuretano vegetal podem ser observados nas figuras seguintes.

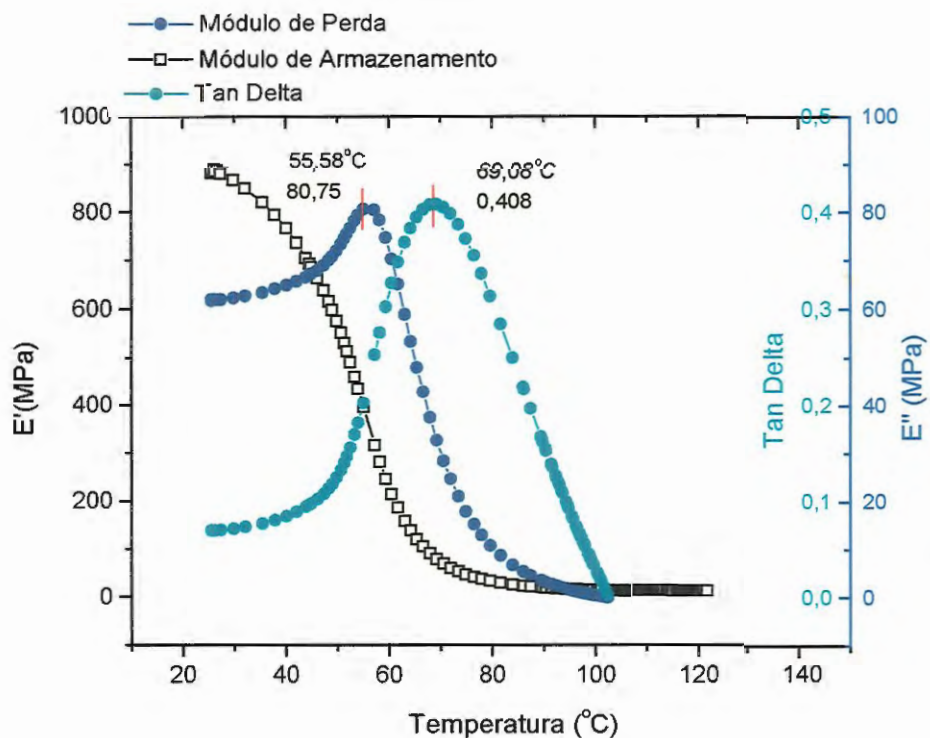


FIGURA 49 – Propriedades dinâmico-mecânicas da resina base poliuretano vegetal, sem exposição ao intemperismo artificial.

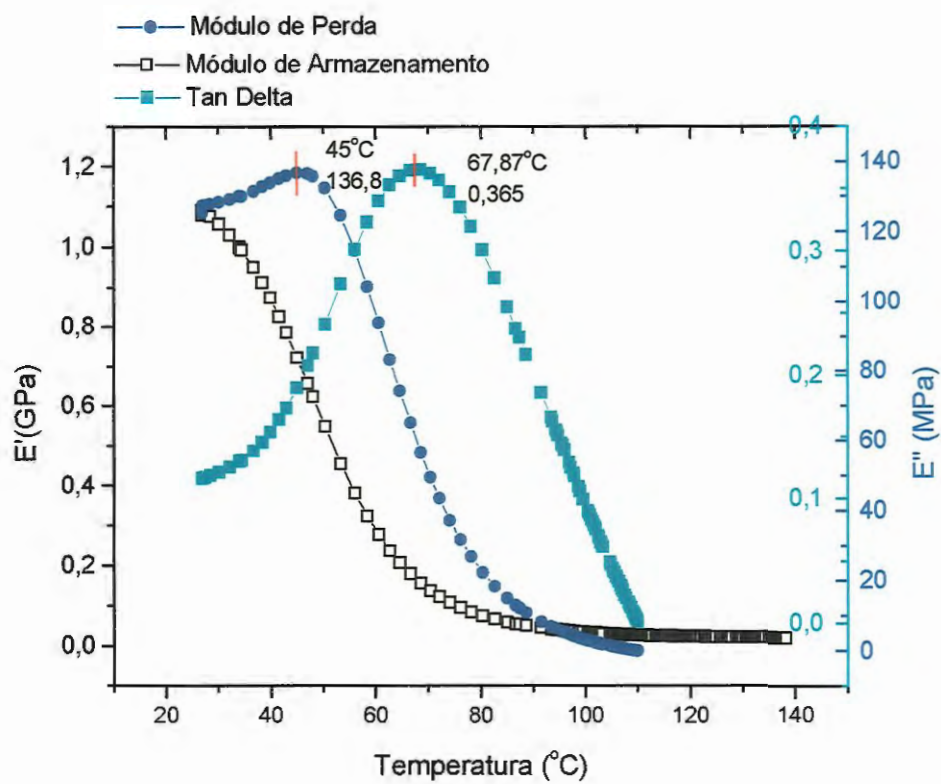


FIGURA 50 – Propriedades dinâmico-mecânicas da resina base poliuretano vegetal após 170 dias de exposição ao intemperismo artificial.

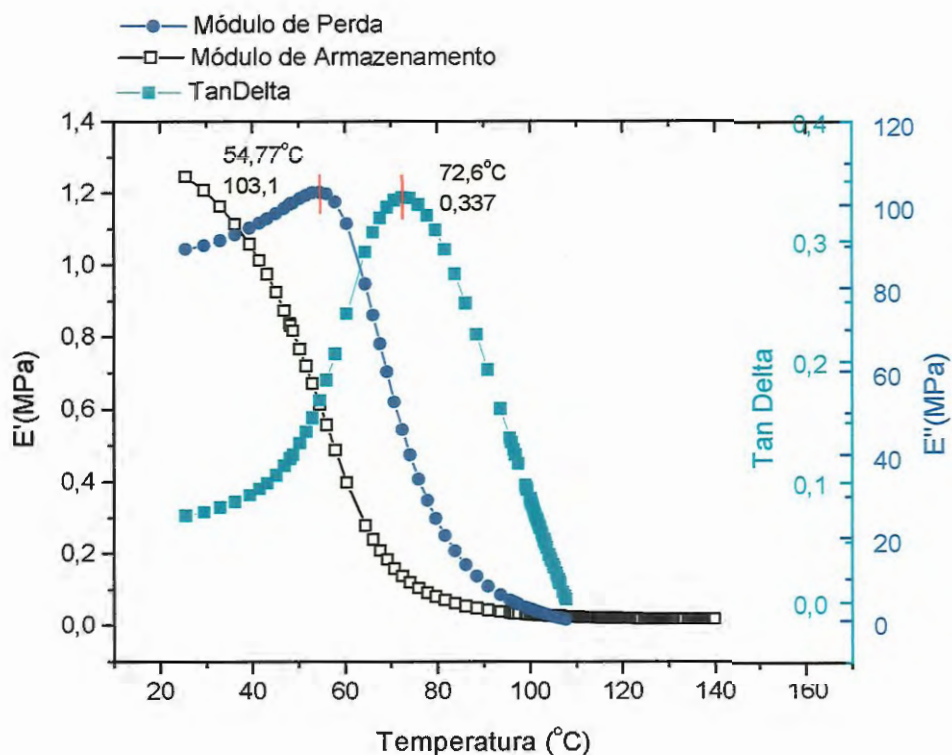


FIGURA 51 – Propriedades dinâmico-mecânicas da resina base poliuretano vegetal após 218 dias de exposição ao intemperismo artificial.

Foram confeccionadas amostras de epóxi B para a exposição ao intemperismo artificial, conforme observado na Tabela 33. As propriedades mecânicas foram obtidas conforme a ASTM D 638M - 96, para diferentes horas de exposição.

TABELA 33 – Número de horas de exposição ao intemperismo artificial.

Dias	Tempo de permanência na câmara (horas)	Exposição UV (horas)
136	3264	1632
284	6816	3408
406	9744	4872

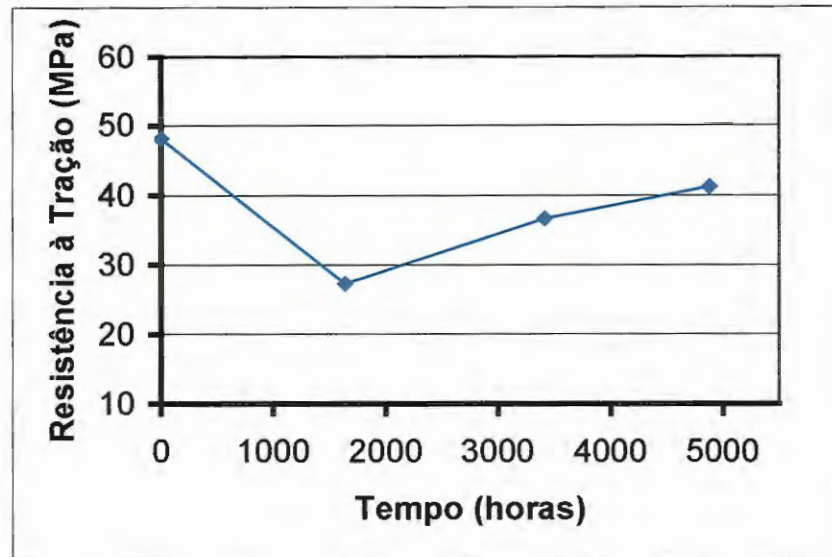


FIGURA 52 – Resistência à tração das amostras de epóxi B, após exposição ao intemperismo artificial.

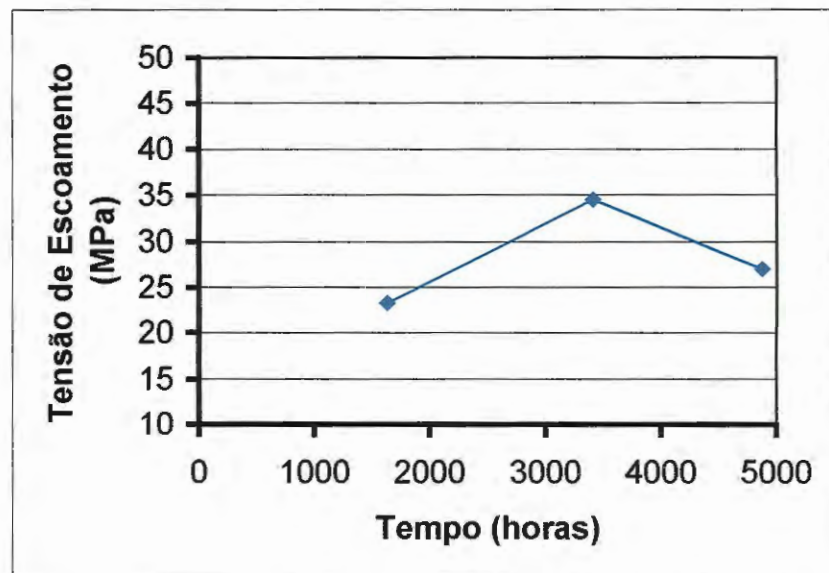


FIGURA 53 – Tensão de escoamento das amostras de epóxi B, após exposição ao intemperismo artificial.

As amostras de epóxi não apresentaram valores de deformação, ou seja, apenas uma minoria das amostras apresentaram 1% de deformação, portanto, esta propriedade não se encontra constatada graficamente.

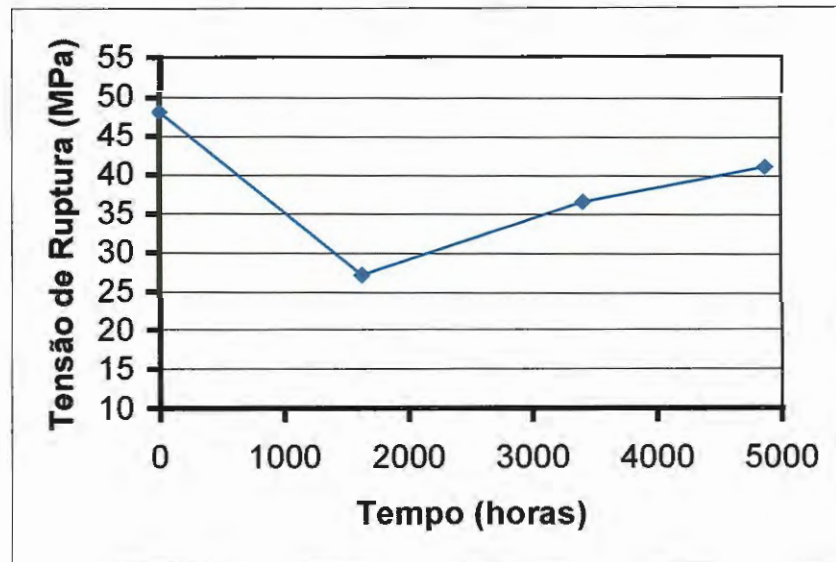


FIGURA 54 – Tensão de ruptura das amostras de epóxi B após exposição ao intemperismo artificial.

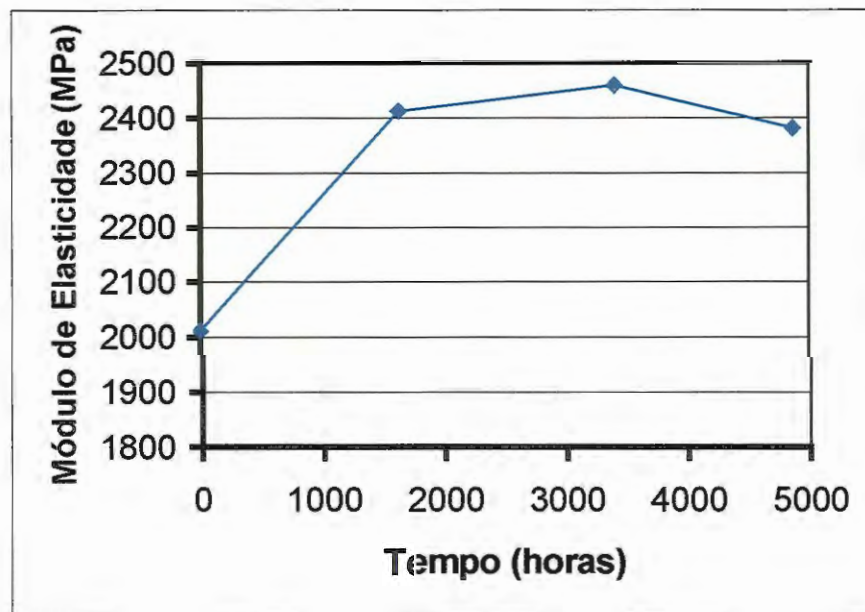


FIGURA 55 – Módulo de elasticidade de amostras de epóxi B após exposição a radiação ultravioleta.

4.4 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Os resultados de densidade de corrosão obtidos durante a imersão de corpos de prova em solução aquosa de ácido sulfúrico, encontram-se descritos nas tabelas e figuras seguintes:

Tabela 34 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com epóxi B, durante imersão em solução aquosa de ácido sulfúrico (10%).

Dias de imersão	Densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0	2,81E-02
1	2,96E-02
12	4,38E-02
39	4,66E-02
53	9,50E-02
60	1,07E-01
71	8,95E-02

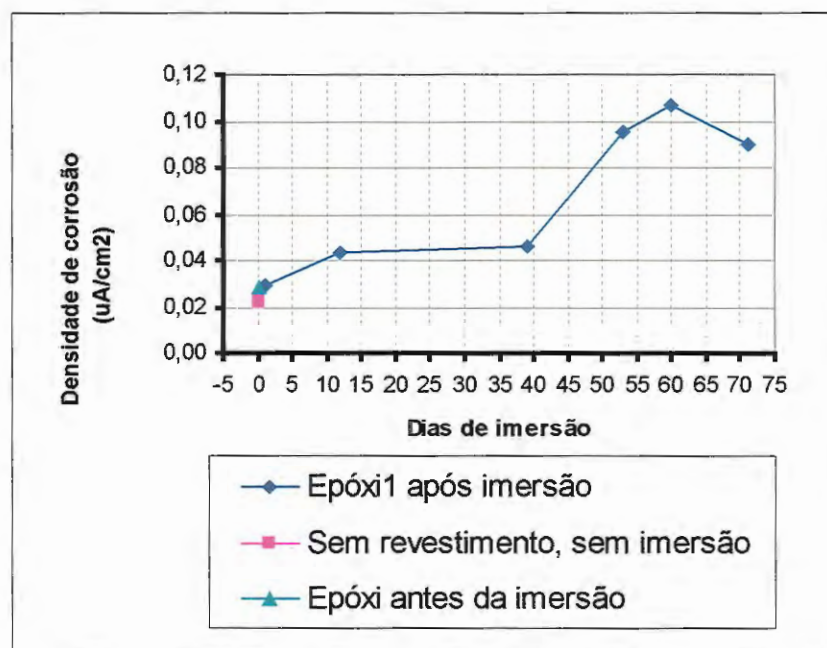


FIGURA 56 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com epóxi B, após imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

Tabela 35 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com epóxi B, durante imersão em solução aquosa de ácido sulfúrico (10%).

Dias de imersão	Densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0	2,81E-02
1	2,96E-02
18	4,30E-02
47	5,34E-02
53	5,56E-02
60	8,25E-02
69	2,09E-01

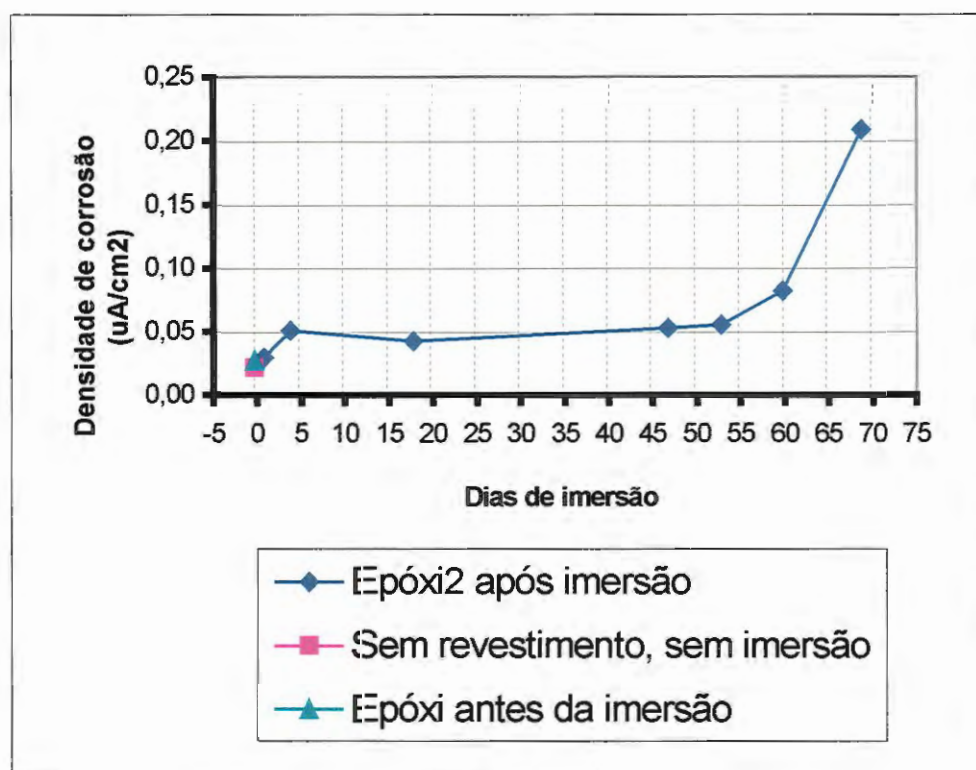


FIGURA 57 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com epóxi B, após imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

Tabela 36 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com poliuretana, durante imersão em solução aquosa de ácido sulfúrico (10%).

Dias de imersão	Densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0	3,46E-02
1	5,83E-02
12	5,64E-02
18	3,75E-02
32	5,12E-02
39	4,88E-02
47	3,88E-02
53	6,89E-02
60	7,23E-02
69	1,03E-01

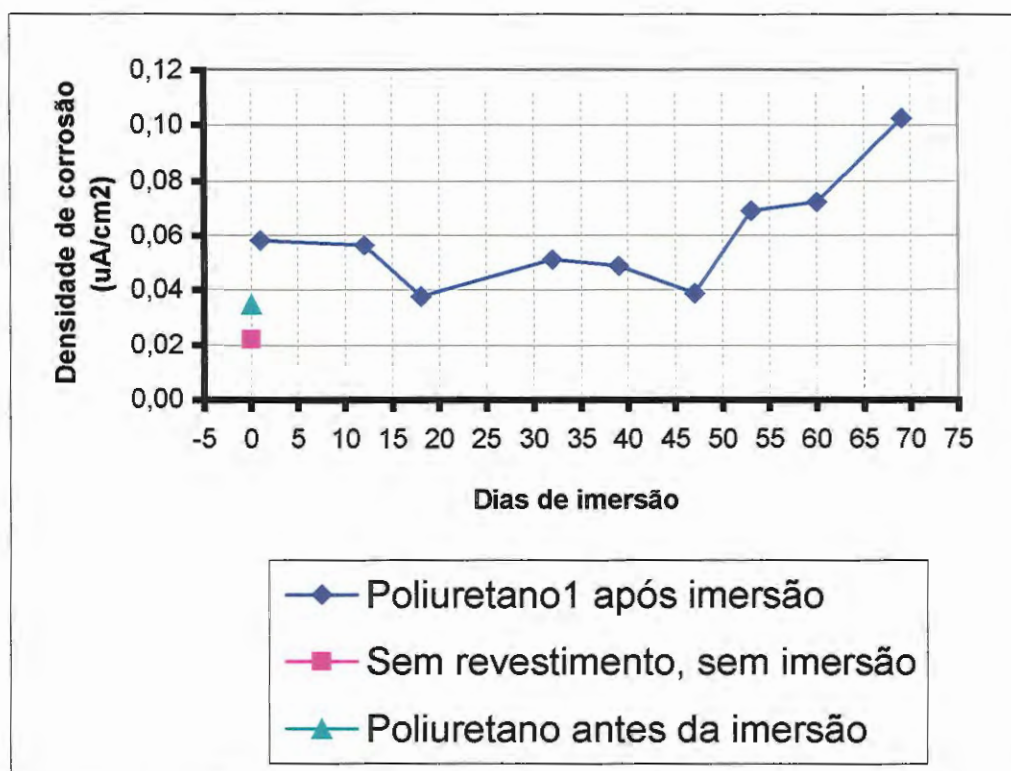


FIGURA 58 – Densidade de corrosão de corpos de prova revestidos com resina poliuretana, após imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

Tabela 37 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com poliuretana, durante imersão em solução aquosa de ácido sulfúrico (10%).

Dias de imersão	Densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0	3,46E-02
1	5,04E-02
18	3,88E-02
24	5,22E-02
39	3,59E-02
47	3,5E-02
53	5,77E-02
60	5,19E-02
71	5,64E-02

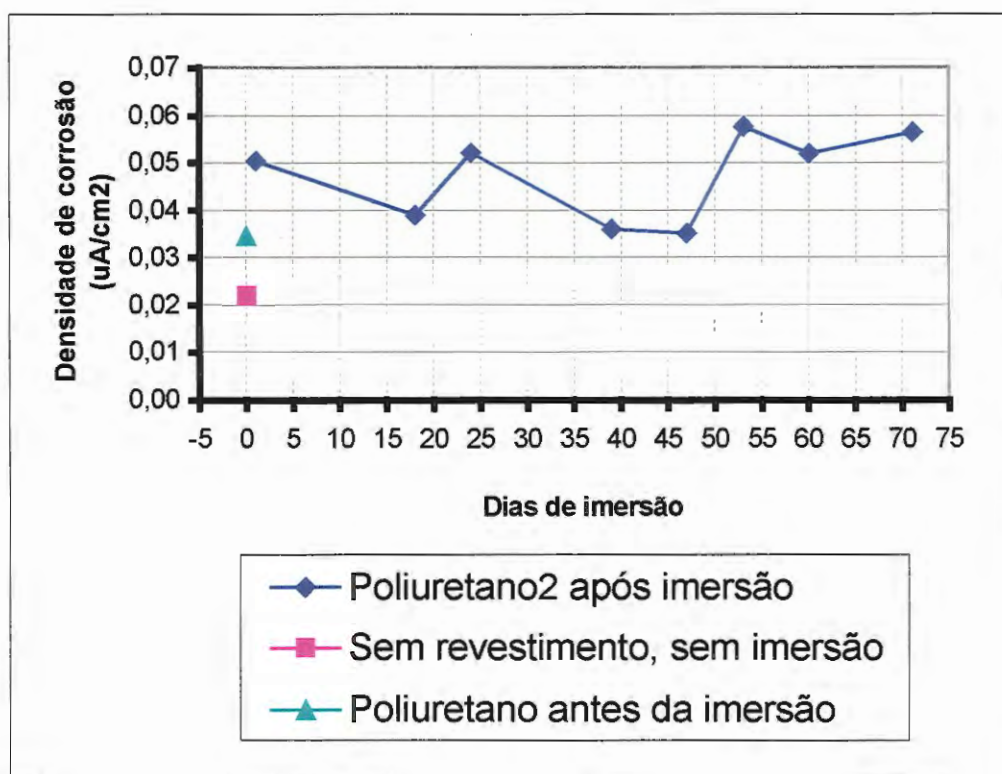


FIGURA 59 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com poliuretana, após imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

Tabela 38 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com metacrilato, durante imersão em solução aquosa de ácido sulfúrico (10%).

Dias de imersão	Densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	Metacrilato 1	Metacrilato 2
0	2,74E-02	2,74E-02
5	7,73E-02	6,64E-02
18	1,31E-01	6,62E-01
24	—	5,93E-01

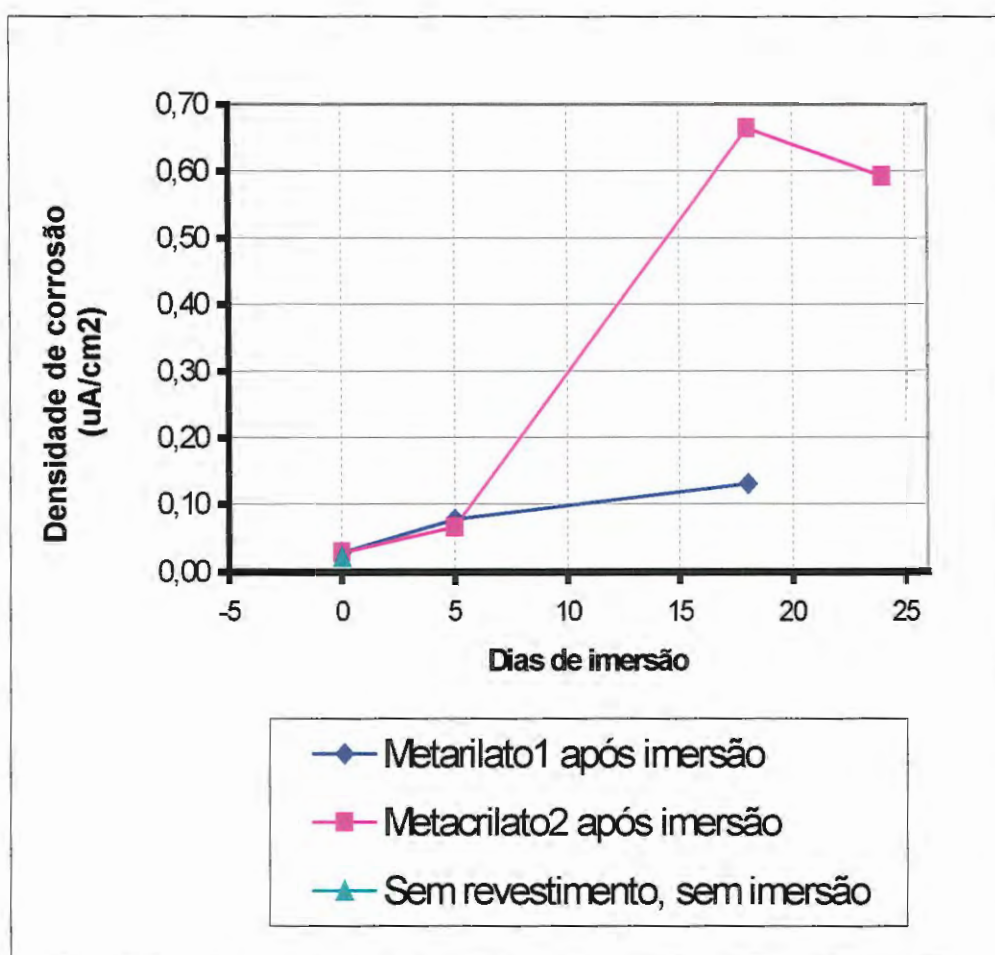


FIGURA 60 – Densidade de corrosão de corpo de prova revestido com metacrilato após imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

Os resultados obtidos pela exposição de corpos de prova em atmosfera agressiva encontrada no biodigestor encontram-se relatados a seguir.

Tabela 39 – Densidade de corrosão de corpos de prova expostos em ambiente do biodigestor.

Dias de exposição	Densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	Sem revestimento	Poliuretano
0	2,20E-02	3,46E-02
53	9,37E-02	6,98E-02
187	1,71E-01	7,96E-02

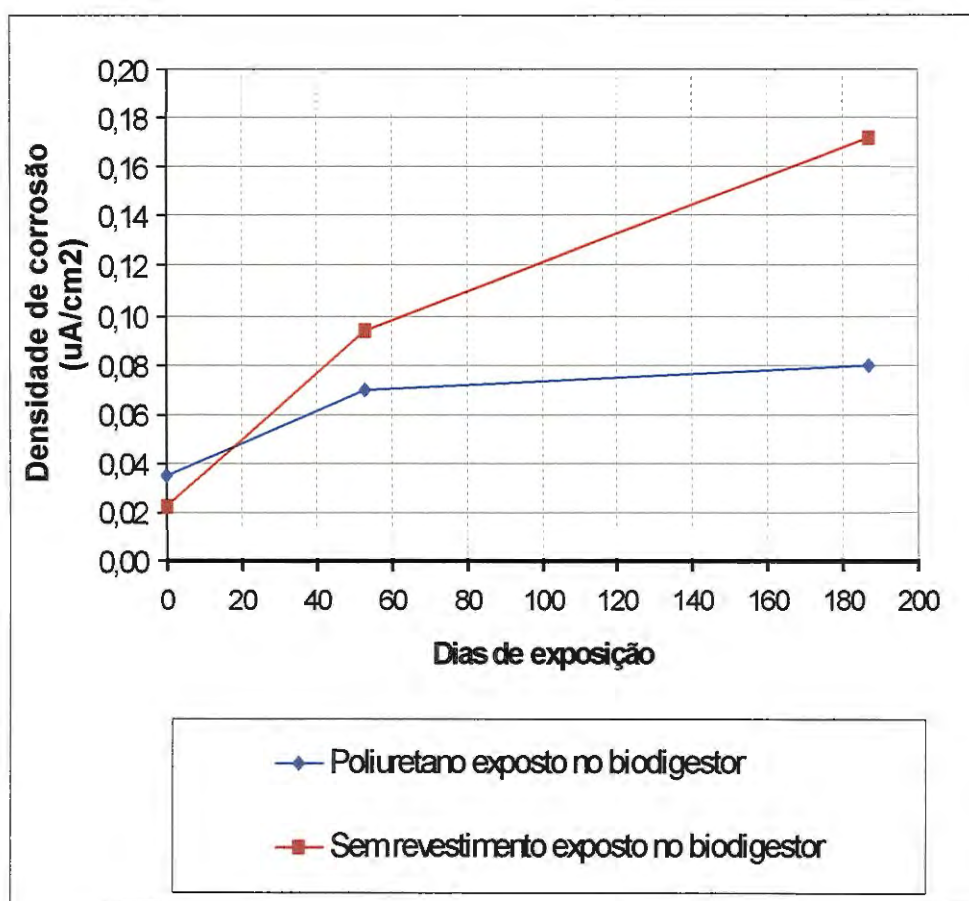


FIGURA 61 – Densidade de corrosão de corpos de provas mantidos em atmosfera agressiva do biodigestor.

Foram tiradas fotografias das armaduras embutidas nos corpos de prova através de microscópio eletrônico, após o término do ensaio eletroquímico. Inicialmente, as armaduras foram retiradas dos corpos de prova, cortadas, lixadas e embutidas em resina para a tiragem das fotografias das seções transversais. A Figura 62 mostra as seções das armaduras, preparadas para a análise por microscópio eletrônico.

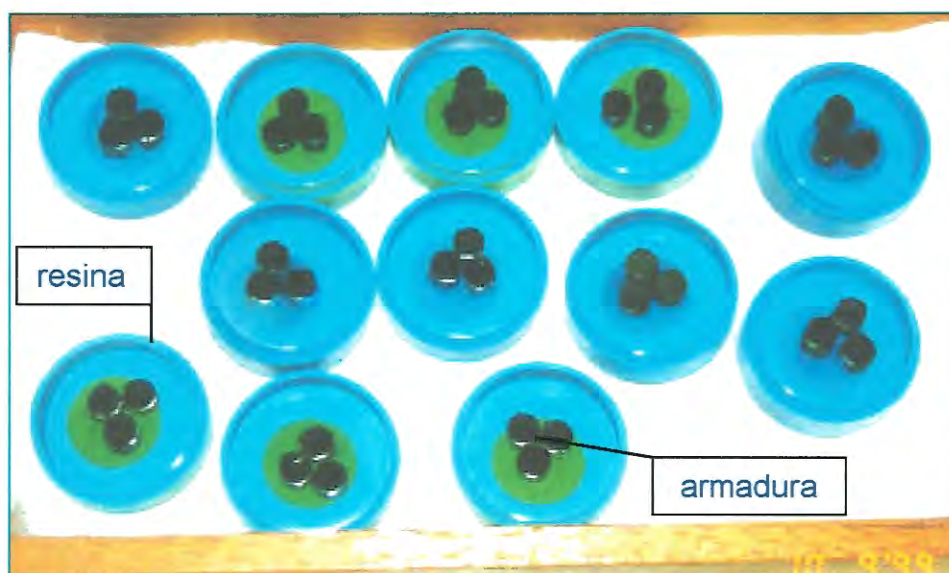


FIGURA 62 – Amostras dos segmentos de armaduras embutidos em resina para a análise por microscópio eletrônico.

Nas figuras que seguem podem ser observadas as fotografias obtidas por microscópio eletrônico, após finalizado o experimento.

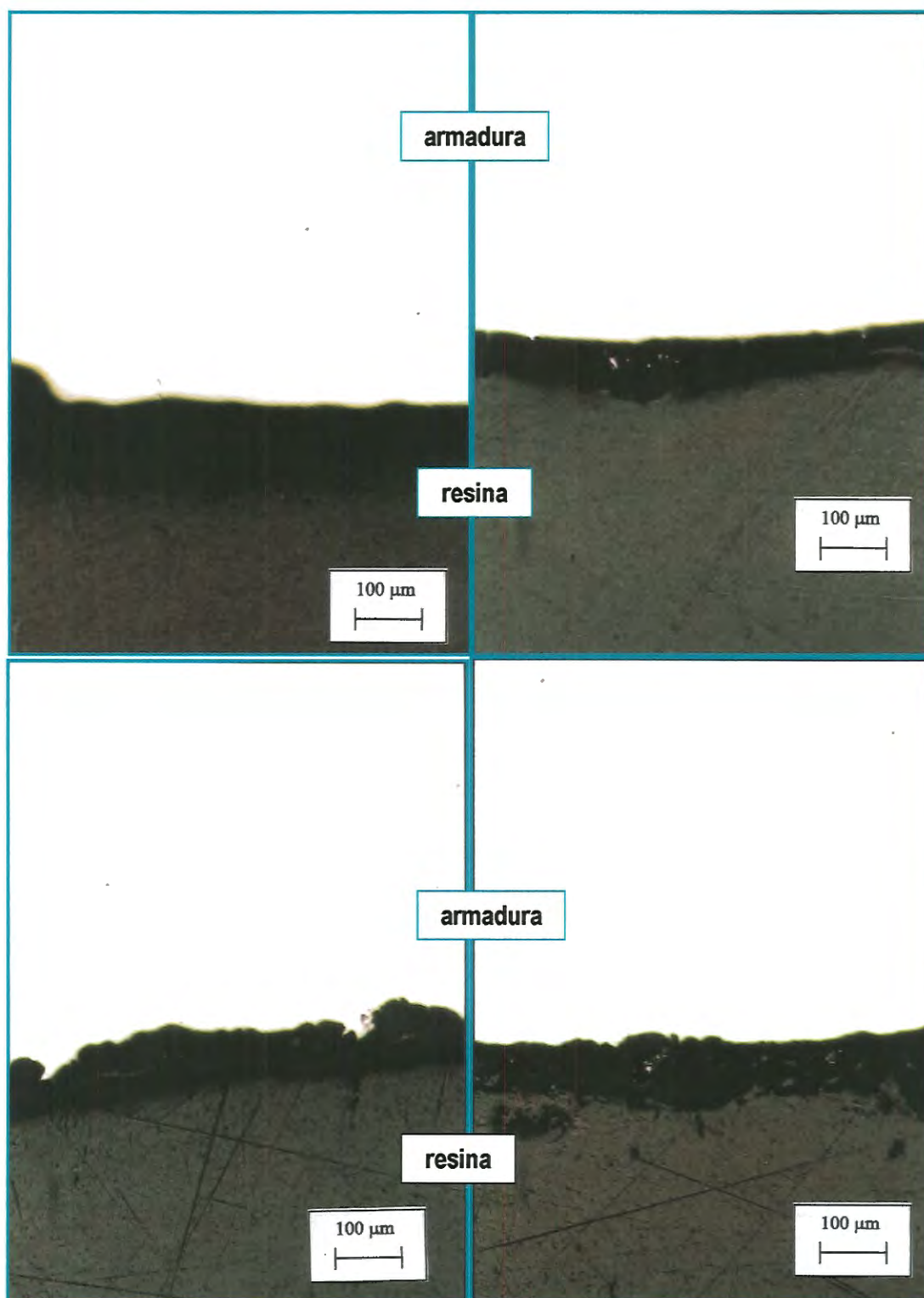


FIGURA 63 – Microfotografias das armaduras embutidas em corpos de prova revestidos com sistema epóxi B.

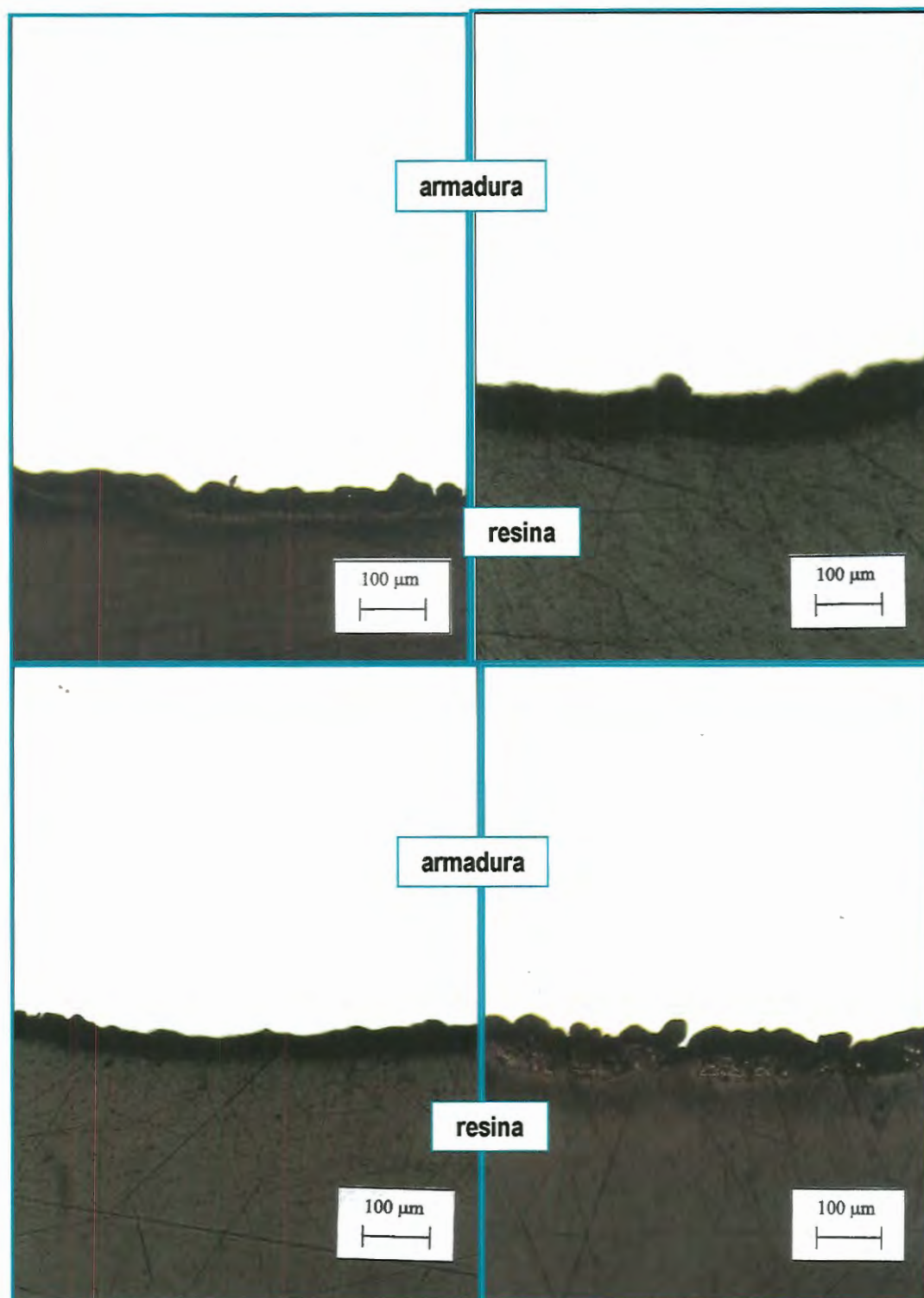


FIGURA 64 – Microfotografias das armaduras embutidas em corpos de prova revestidos com sistema metacrilato.

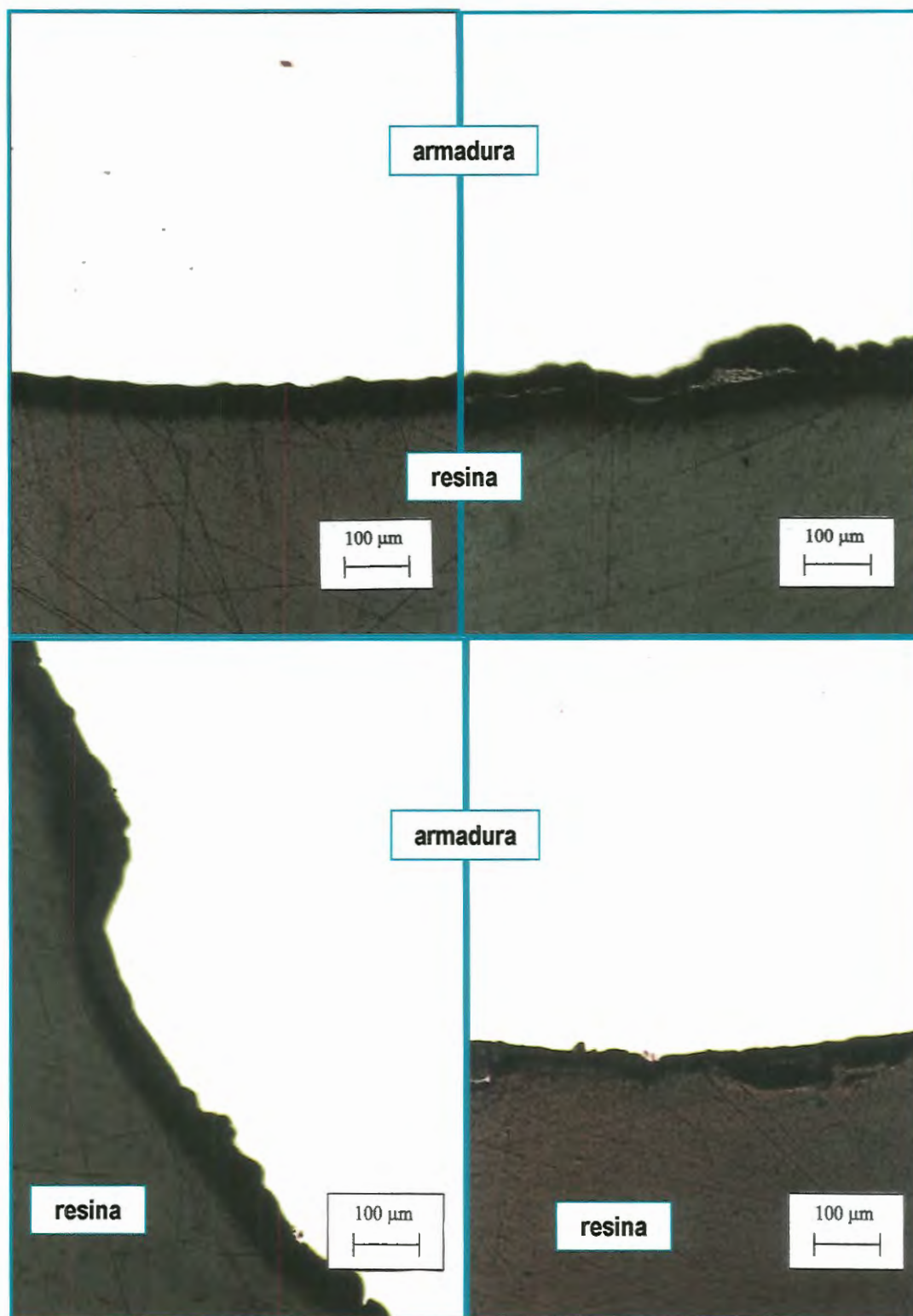


FIGURA 65 – Microfotografias das armaduras embutidas em corpos de prova revestidos com sistema poliuretano.

Algumas amostras das armaduras sofreram ataque com solução de ácido nítrico e álcool a 2% (NITAL) para constatar se o processo de corrosão atingiu os contornos de grão da microestrutura do metal, por meio de microscópio eletrônico. As seguintes microfotografias podem ser observadas para exemplificar a microestrutura das amostras analisadas.

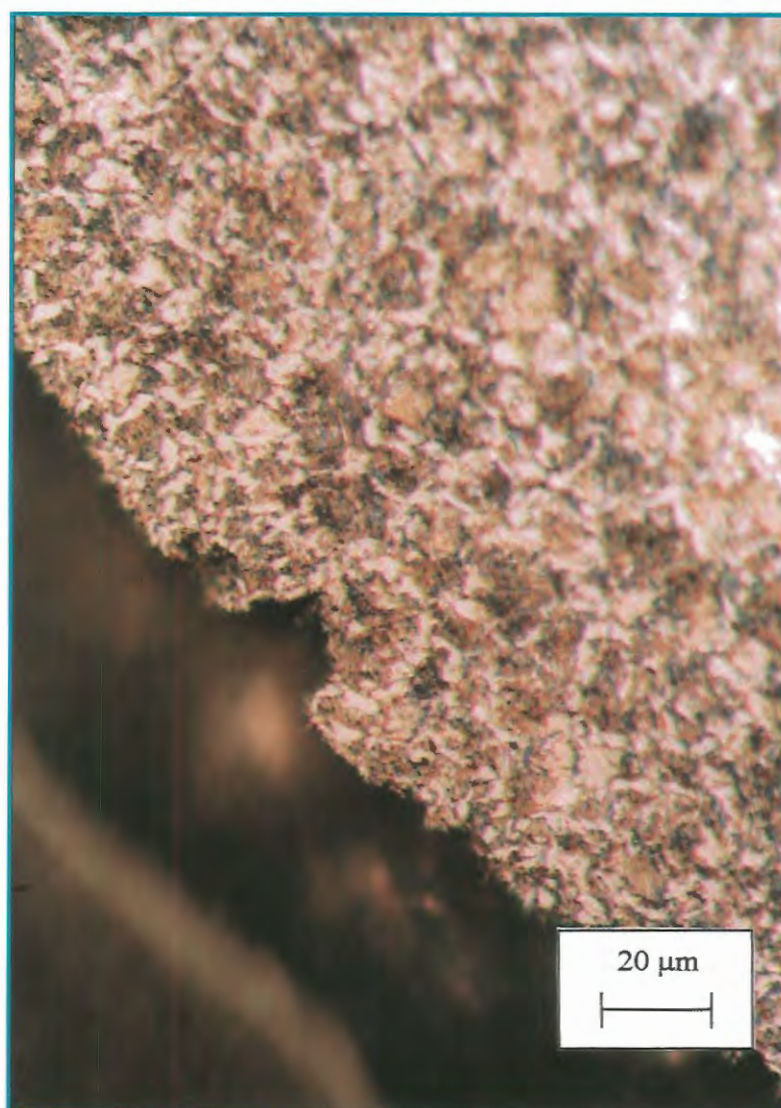


FIGURA 66 – Microestrutura de armadura embutida em corpo de prova revestido com sistema epóxi B.

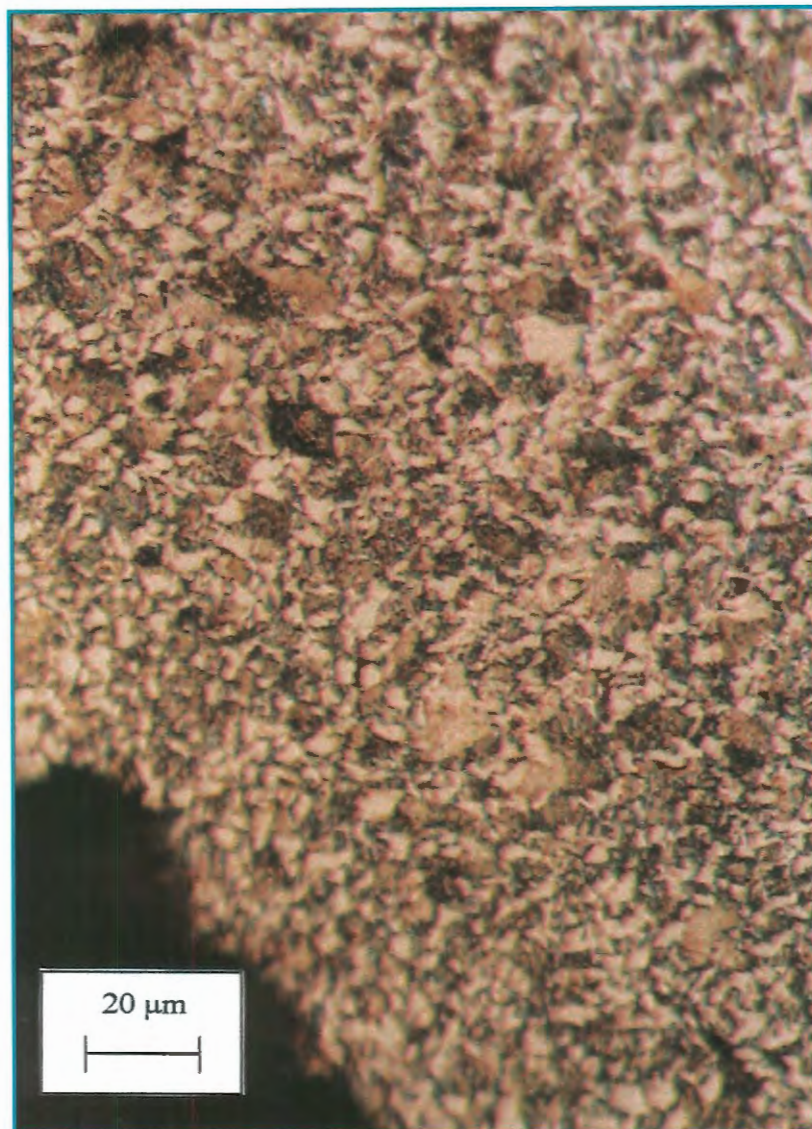


FIGURA 67 – Microestrutura de armadura embutida em corpo de prova revestido com sistema metacrilato.

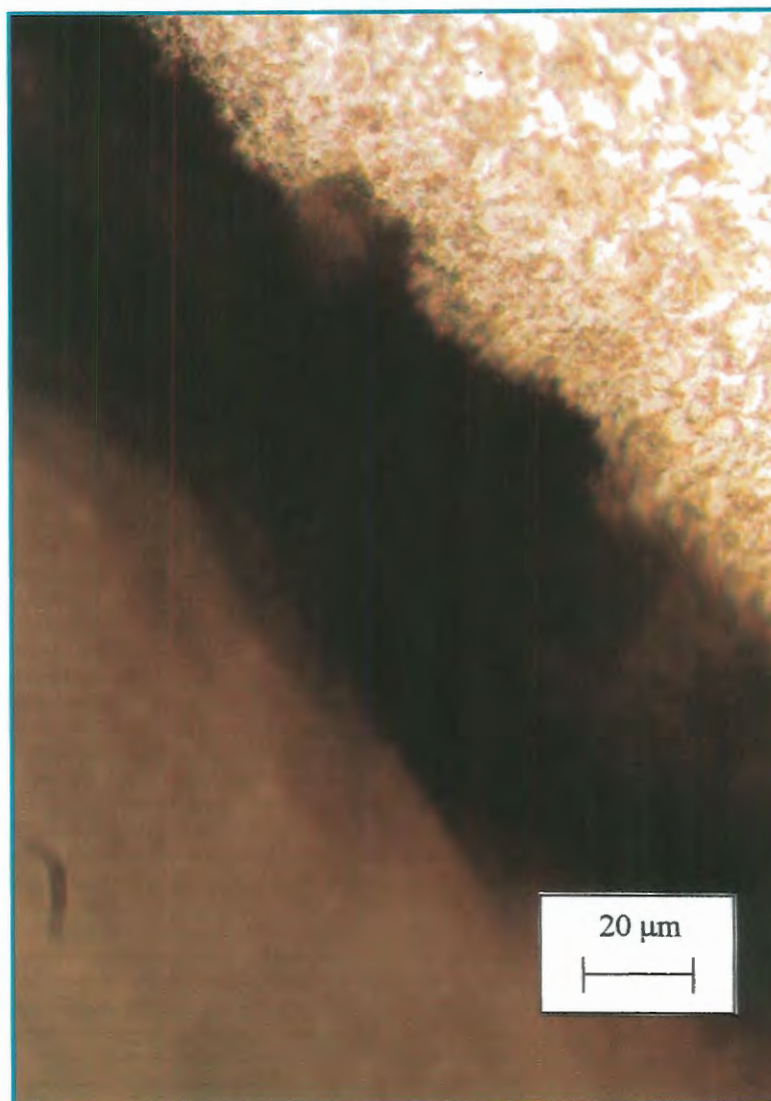


FIGURA 68 – Microestrutura de armadura embutida em corpo de prova revestido com sistema poliuretano.

Para efeito comparativo, secções de armaduras embutidas em corpos de prova que não foram imersos em meio agressivo, foram analisadas ao microscópio eletrônico, conforme pode ser observado nas fotos seguintes.

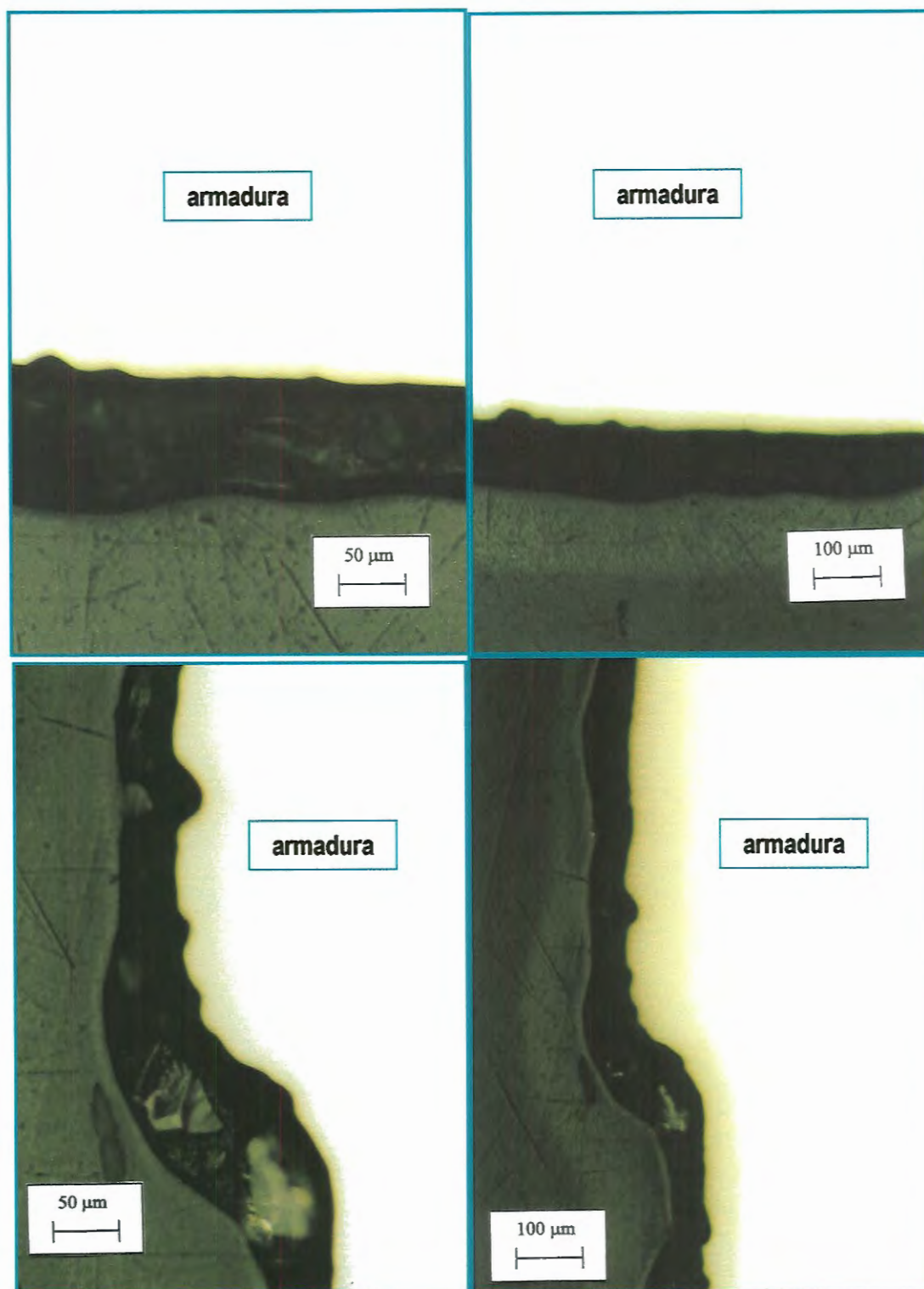


FIGURA 69 - Microfotografias da armadura de corpo de prova sem imersão em soluções agressivas.

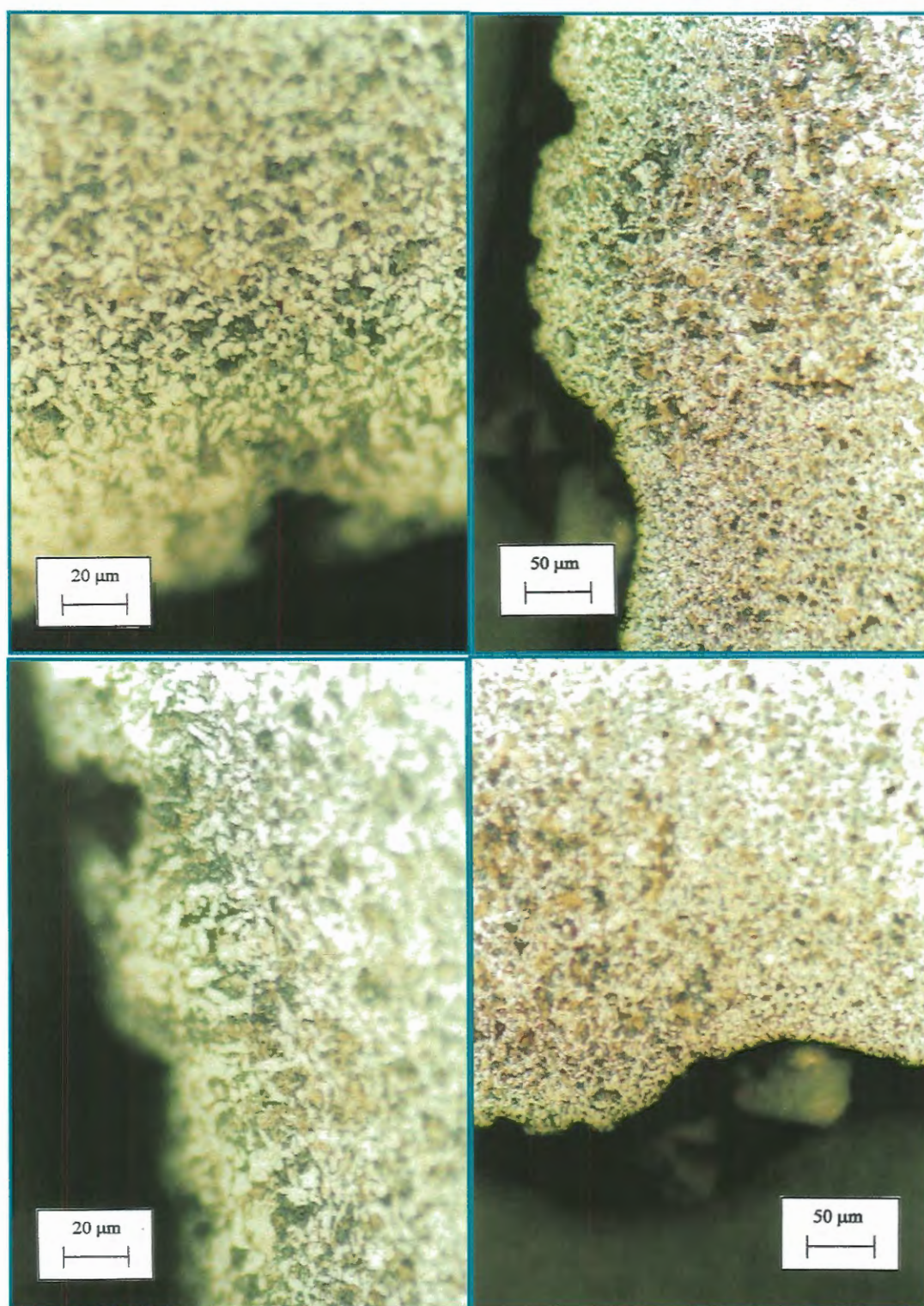


Figura 70 - Microestrutura da armadura de corpo de prova sem imersão em soluções agressivas.

Nas figuras seguintes podem ser observados os corpos de prova empregados no ensaio. Os corpos de prova revestidos com poliuretano e epóxi foram imersos por 71 dias e os revestidos com sistema metacrilato foram imersos por 18 e 24 dias. O corpo de prova Metacrilato 1 apresentou armadura exposta já aos 15 dias de imersão, sendo que aos 18 dias a armadura perdeu a aderência à argamassa, que apresentou avançado estado de degradação (Figura 73).

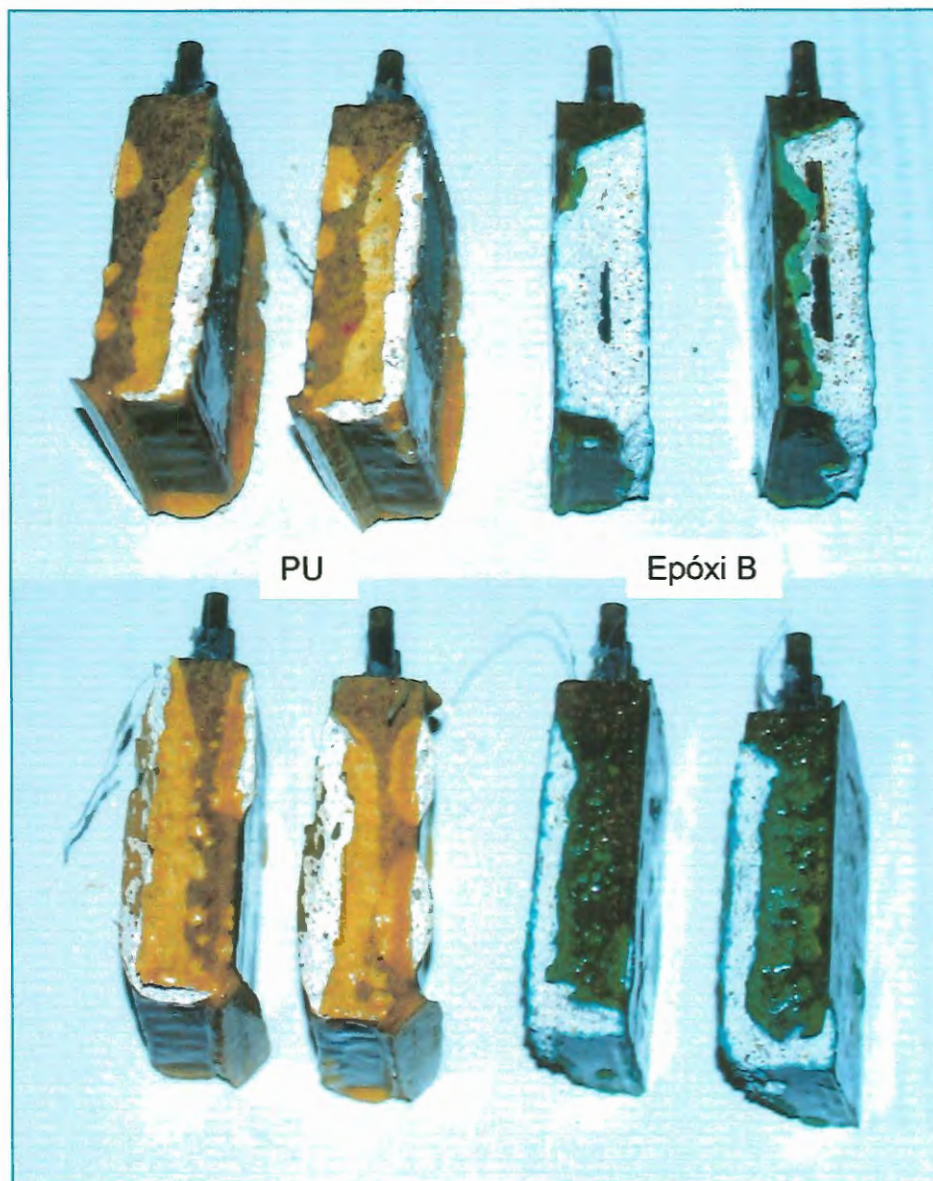


FIGURA 71 – Faces laterais dos corpos de prova revestidos com poliuretano vegetal (PU) e epóxi B, após 71 dias de imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

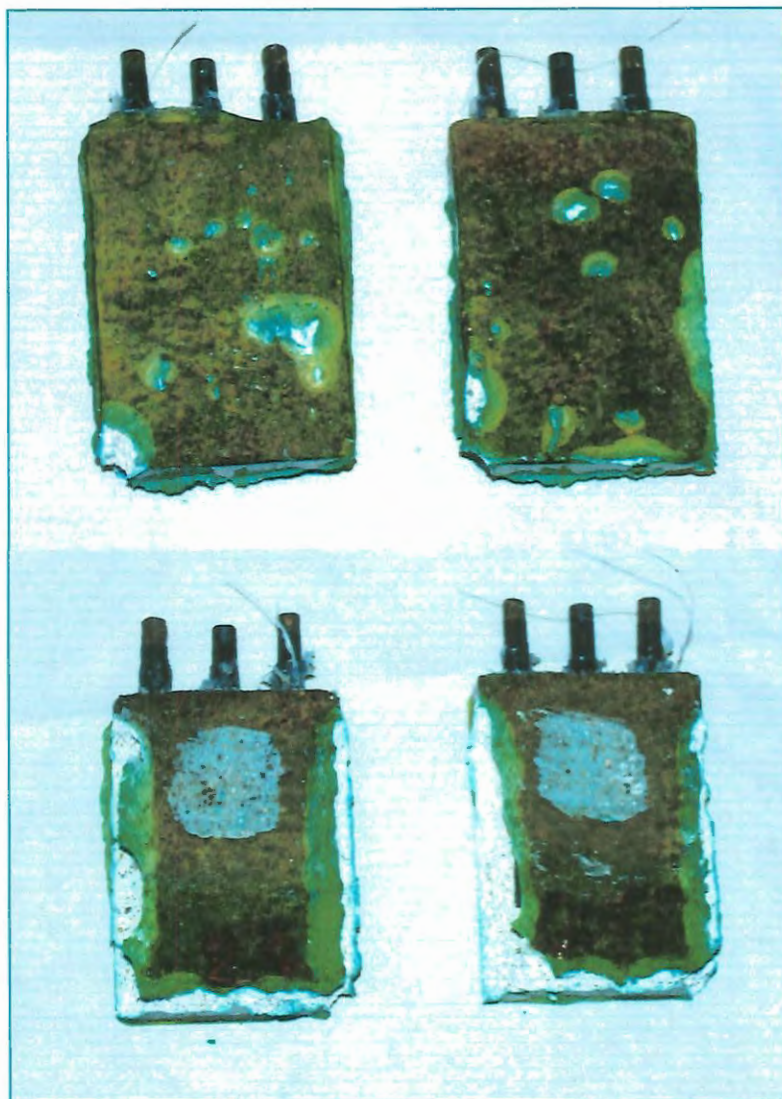


FIGURA 72 – Faces dos corpos de prova revestidos com sistema epóxi B, após 71 dias de imersão em solução de ácido sulfúrico(10%).



FIGURA 73 – Corpo de prova revestido com sistema epóxi B apresentando armadura exposta.

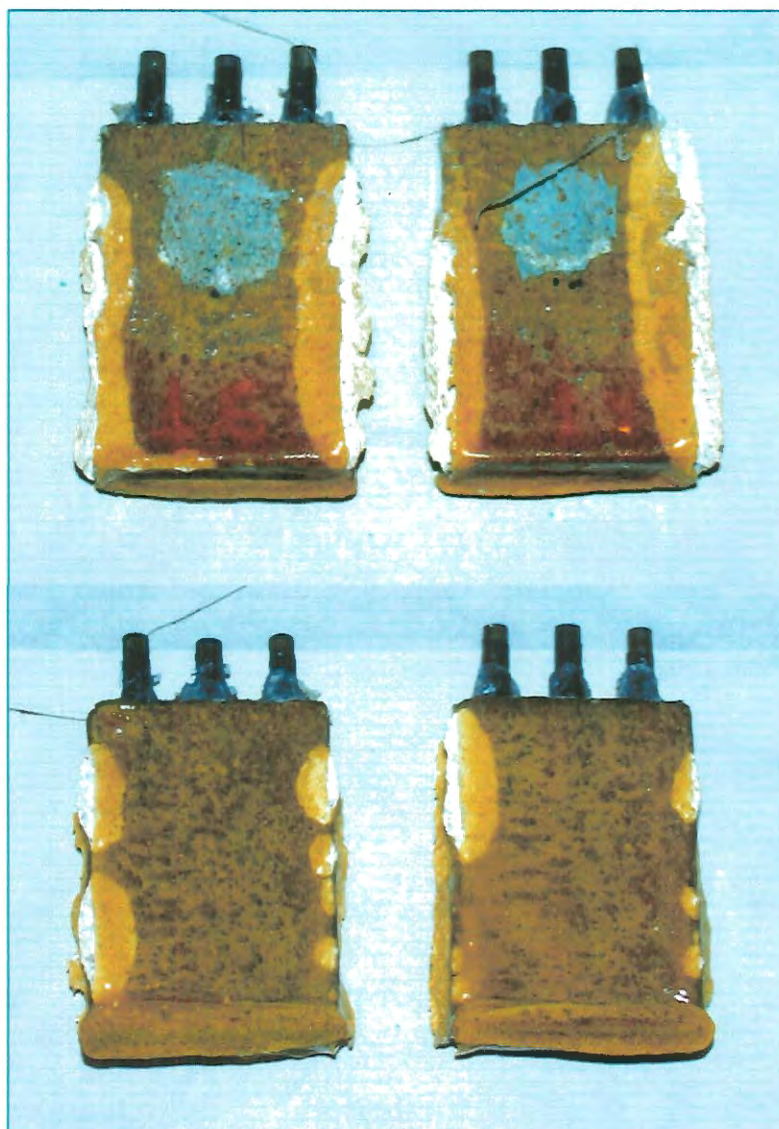


FIGURA 74 – Faces dos corpos de prova revestidos com sistema poliuretano após 71 dias de imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

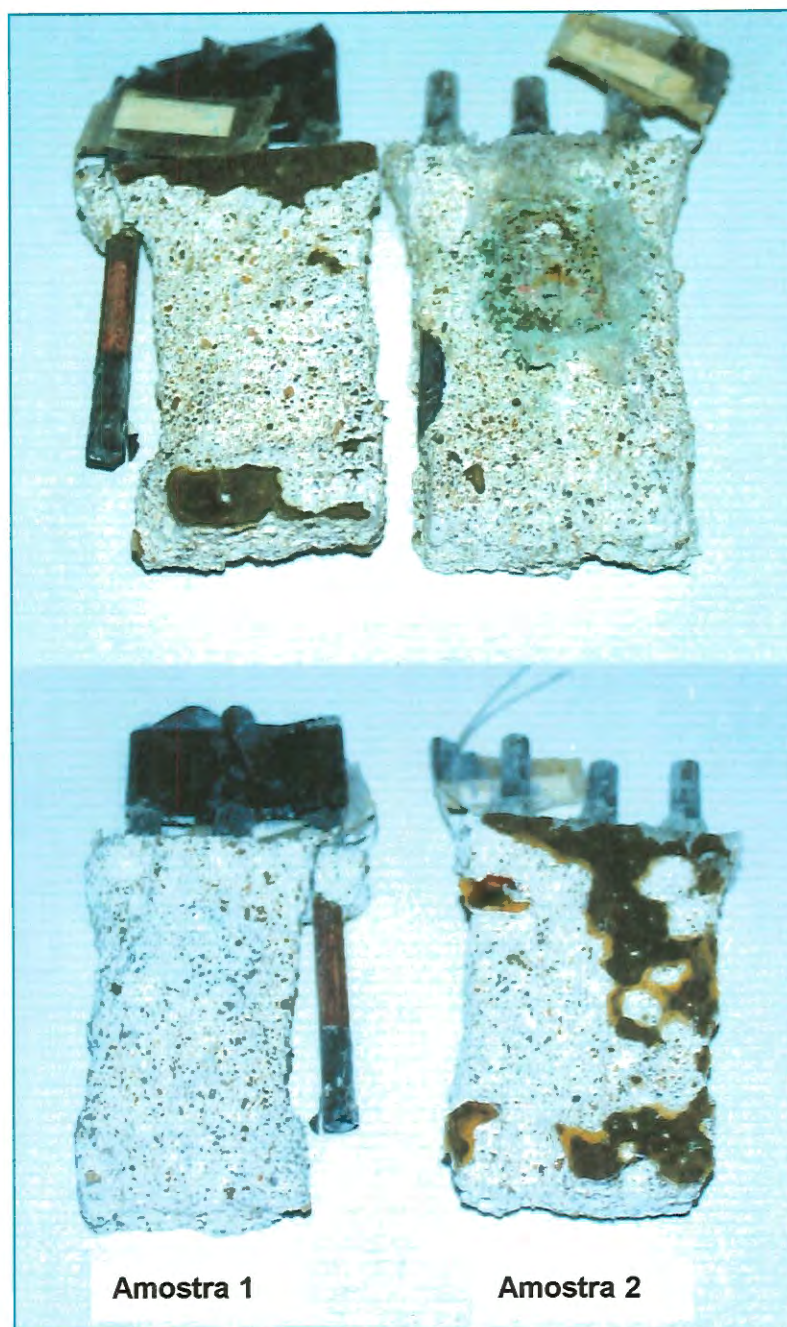


FIGURA 75 – Corpos de prova revestidos com sistema metacrilato, após 18 (amostra 1) e 24 dias (amostra 2) de imersão em solução de ácido sulfúrico (10%).

CAPÍTULO 5:
ANÁLISE DOS RESULTADOS

5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

- RESISTÊNCIA QUÍMICA

As variações de massa dos corpos de prova imersos em solução aquosa com baixa concentração de ácido sulfúrico mostram que houve um pequeno ganho, aproximadamente 3,5%, decorrente da continuidade do processo de hidratação do cimento. Após 277 dias de imersão, os corpos de prova revestidos com o sistema epóxi A apresentaram ganho de resistência à compressão em aproximadamente 4 MPa.

BICZÓK (1964) cita que corpos de prova sem revestimento podem apresentar um aumento de resistência mecânica, conforme já mencionado na revisão bibliográfica, em soluções com baixas concentrações de ácido sulfúrico. Assim, é possível que o sistema epóxi A tenha permitido a passagem de íons presentes na solução. Entretanto, os corpos de prova revestidos com a poliuretana apresentaram valores de resistência à compressão praticamente constantes.

O aspecto visual dos corpos de prova imersos em solução com baixa concentração de ácido mostra que o revestimento base poliuretano apresentou pequenas alterações na cor, sem apresentar bolhas. Já o sistema epóxi A evidenciou mudança na cor, formação de bolhas e destacamento do sistema polimérico, conforme observado na Figura 40.

Corpos de prova revestidos com epóxi B, imersos em solução com alta concentração de ácido sulfúrico (20%) sofreram perda de massa entre 8 e 14% após 45 dias de imersão. Os revestidos com poliuretana derivada de óleo vegetal mantiveram a massa praticamente constante, com variações entre 0,02% e 0,13%.

Corpos de prova revestidos com a resina epóxi B e imersos em solução de ácido sulfúrico 20% sofreram degradação decorrente da reação entre o ácido e os compostos do cimento, principalmente nas bordas, evidenciando que o sistema epóxi B empregado não foi capaz de impedir o contato entre o meio ácido e os compostos hidratados do cimento (Figura 42).

Alguns corpos de prova revestidos com a poliuretana sofreram leve alteração do sistema polimérico nas bordas, outros mostraram-se íntegros, conforme pode ser observado na Figura 41. Entretanto, não foram constatadas reações entre a pasta de cimento e o meio ácido.

Houve perda de resistência mecânica devido a desagregação da argamassa decorrente do ataque por ácido em corpos de prova tratados com epóxi B e imersos em solução de ácido sulfúrico 20%. Já os corpos de prova revestidos com poliuretana apresentaram pequenas alterações de resistência mecânica.

Os corpos de prova revestidos com o sistema metacrilato foram atacados pelo ácido, sendo constatado, já no segundo dia de imersão, um leve grau de desagregação da argamassa, e aos 20 dias observou-se acentuada degradação uniformemente distribuída na superfície dos corpos de prova, resultando em perda de massa e resistência mecânica.

- EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO ARTIFICIAL

- PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SISTEMA POLIURETANO

As propriedades mecânicas da resina poliuretana de origem vegetal não sofreram alterações negativas com a exposição ao intemperismo artificial. Os resultados mostraram que:

- Após 756 horas de exposição, os valores de resistência à tração foram crescentes;
- Os valores da tensão de ruptura foram crescentes. Após 2616 horas de exposição, houve um decréscimo de tensão (25,3 MPa) em relação a data anterior (26 MPa), mas ainda superior ao valor inicial (22 MPa);
- A deformação no rompimento mostrou ser uma propriedade mecânica com valores variados, não permitindo a classificação como crescente ou não. Inicialmente, houve uma queda de 29% para 16% com 432 horas de exposição. Após essa data, os valores mantiveram-se entre 19% e 17%;
- Os valores do módulo de elasticidade apresentaram variações entre 630 MPa (valor inicial) e 725 MPa (valor final), pois estão relacionados com os valores de deformação;
- Os valores de tensão de escoamento obtidos após a exposição foram maiores que o valor inicial, sem exposição ao intemperismo artificial. Entretanto, os valores apresentaram variações entre 20 MPa e 24 MPa.

- PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DO SISTEMA POLIURETANO

De acordo com SPERLING (1992), a densidade das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas é uma das características que mais se relaciona com os resultados de DMA. O mesmo autor menciona que o aparecimento de grupos flexíveis e duplas ligações diminuem a temperatura de transição vítrea, já a intensidade das forças intermoleculares aumentam a Tg.

Os valores da temperatura de transição vítrea obtidos pelo experimento DMA podem ser observados nas tabelas abaixo. Foram ensaiadas amostras de resina poliuretana sem exposição, com 170 e 270 dias de exposição ao intemperismo artificial.

Tabela 40 – Temperatura de Transição Vítrea da resina poliuretana após exposição ao intemperismo artificial, referente ao máximo valor de Tan Delta.

Dias de exposição	Tan Delta	Temperatura (°C)
Sem/ exposição	0,408	69,79
170	0,365	67,87
270	0,337	72,6

Tabela 41 – Temperatura de Transição Vítrea da resina poliuretana, após exposição ao intemperismo artificial, referente ao máximo valor do módulo de perda (E'').

Dias de exposição	E'' (MPa)	Temperatura (°C)
Sem/ exposição	80,75	55,58
170	136,8	45
270	103,1	54,77

Os valores da temperatura de transição vítrea pelo método Tan Delta foram superiores aos valores pelo método E'' , tal como ocorrido com REPETTE (1997), que adotou a temperatura de transição vítrea obtida por E'' . Assim, no presente trabalho também foi considerada a temperatura de transição vítrea a que está relacionada com o maior valor do módulo de perda (E''), pois o valor pelo método Tan Delta pode estar superestimado.

Pode-se observar que os valores de temperatura de transição vítrea obtidos pelo módulo de perda foram próximos, significando que não ocorreram alterações significativas na estrutura molecular do polímero em função da exposição ao intemperismo artificial.

- PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SISTEMA EPÓXI B

A análise das propriedades mecânicas das amostras confeccionadas com sistema epóxi B mostrou que:

- Os valores de resistência à tração após exposição ao intemperismo artificial foram inferiores ao valor inicial;
 - Houve um decréscimo dos valores de tensão de ruptura após a exposição ao intemperismo artificial, com relação ao valor inicial;
 - Os valores de deformação do sistema polimérico em questão foram próximos de 1%, ou inexistentes para algumas amostras. Portanto, não foram representados graficamente;
 - Sendo o módulo de elasticidade inversamente proporcional à deformação, os valores finais foram superiores ao valor inicial;
 - Houve pequeno aumento na tensão de escoamento após 4800 horas de exposição.
-

- ENSAIO ELETROQUÍMICO PARA A AVALIAÇÃO DO GRAU DE CORROSÃO (RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO)

Segundo CASCUDO (1997), ainda não foram bem estabelecidos critérios para relacionar a taxa de corrosão com o grau de deterioração e importância do ataque. ALONSO & ANDRADE *apud* CASCUDO (1997) propõem os seguintes critérios de avaliação do grau de corrosão, obtidos por resistência de polarização.

TABELA 42 – Critérios de avaliação da velocidade de corrosão (ALONSO & ANDRADE, 1990).

GRAU DE CORROSÃO	Taxa de corrosão	
	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\mu\text{A}/\text{ano}$
Desprezível	0,1 a 0,2	1,1 a 2,2
Início de corrosão ativa	> 0,2	>2,2
Ataque importante mas não severo	~ 1	~ 11
Ataque muito importante	>10	>110

O resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 55 a 60. Os valores da tabela acima foram utilizados para a análise do grau de corrosão apresentado pelos corpos de prova, sendo que foram constatados valores abaixo do intervalo considerado desprezível (0,1 a 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Tabela 43 – Grau de corrosão dos corpos de prova imersos em solução aquosa de ácido sulfúrico (10%).

Corpo de prova	Máximo valor da densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Grau de corrosão
Epóxi 1	1,07E-01 aos 60 dias de imersão	Desprezível
Epóxi 2	2,09E-01 aos 69 dias de imersão	<i>Início de corrosão ativa</i>
Poliuretano 1	1,03E-01 aos 69 dia de imersão	Desprezível
Poliuretano 2	5,64E-02 aos 71 dias de imersão	Abaixo do intervalo desprezível
Metacrilato 1	1,31E-01 aos 18 dias de imersão	Desprezível
Metacrilato 2	6,64E-01 aos 18 dias de imersão	<i>Início de corrosão ativa, mas próximo de ataque importante ($\sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)</i>

TABELA 44 – Grau de corrosão de corpos de prova após exposição em atmosfera agressiva do biodigestor.

Sistema Polimérico	Máximo valor da densidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Grau de corrosão
Poliuretano	7,96E-02 após 187 dias	Abaixo do intervalo desprezível
S/ revestimento	1,71E-01 após 187 dias	<i>Próximo do início de corrosão ativa ($>2\text{E}-01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)</i>

Após 20 dias de imersão em solução agressiva, observou-se que:

- Os corpos de prova revestidos com metacrilato apresentaram acentuada deposição de material e desagregação em todas as faces, sendo que o Metacrilato 1, apesar de apresentar desprezível grau de corrosão (18 dias), perdeu a aderência de uma das armaduras;
- O sistema epóxi B apresentou moderada formação de bolhas, com destacamento da película, principalmente nas bordas e faces laterais.
- Os corpos de prova revestidos com a poliuretana não apresentaram danos.

O ataque do ácido aos corpos de prova apresentou, após 27 dias de imersão, as seguintes alterações visualmente detectáveis:

- Redução nas dimensões do corpo de prova revestido com o metacrilato (Metacrilato 2) e alta deposição de material no fundo da cuba;
- Os corpos de prova revestidos com epóxi B mostraram moderado destacamento de película nas bordas e formação de bolhas nas faces (Figuras 71, 72 e 73),
- Os corpos de prova revestidos com poliuretana apresentaram leve destamento de película nas bordas das faces laterais.

Com 71 dias de imersão, o destacamento e formação de bolhas no sistema epóxi apresentaram maior intensidade (Figuras 71, 72 e 73), e os corpos de prova revestidos com poliuretana mostraram destacamento de película nas bordas das faces laterais, sem danos na superfície das faces maiores (Figuras 71 e 74).

As fotografias por microscópio eletrônico com aumento de 100 vezes evidenciaram a formação de uma camada de óxido ao redor das armaduras, com espessura irregular. A análise por microscópio eletrônico de uma

amostra de armadura sem exposição ao meio agressivo constatou a existência de uma camada de óxido similar à camada das amostras retiradas dos corpos de prova ensaiados.

A observação por microscópio eletrônico, com aumento de 500 vezes e após o ataque por NITAL, permitiu a análise da microestrutura das amostras de forma que não foi identificada corrosão nos contornos de grão. Esse resultado é coerente com os resultados obtidos pelo experimento eletroquímico, no qual não foi constatado ataque importante de corrosão.

Podem ser citadas duas diferentes causas do ataque ácido aos revestimentos aplicados:

- Baixa resistência química do sistema polimérico evidenciada pela formação de bolhas nas superfícies revestidas com epóxi B e perda de proteção no sistema metacrilato;
- Deficiência na aplicação dos sistemas de proteção nas bordas resultando no destacamento de película, como ocorrido no sistema epóxi B e poliuretano.

Como consequência da perda de proteção, ocorre o ataque à argamassa, evidenciada pela desagregação dos compostos hidratados, facilitando o acesso da solução ácida até as armaduras. Uma vez que o meio ácido atinge as proximidades das armaduras, ocorre a despassivação das mesmas devido à redução do pH, propiciando o início do mecanismo da corrosão.

CAPÍTULO 6:

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

São encontrados no mercado inúmeros produtos indicados para a proteção do concreto em ambientes agressivos. A escolha do sistema ideal deve ser em função da agressividade do meio, sendo necessário conhecer os agentes agressivos presentes e o mecanismo de ação sobre os compostos hidratados do cimento.

A resina poliuretana derivada de óleo vegetal apresentou notável capacidade de proteção, principalmente quanto ao ataque de solução altamente agressiva de ácido sulfúrico (20%). A sua viscosidade relativamente alta, possibilitou a formação de um filme contínuo e aderente à superfície dos corpos de prova.

O sistema epóxi A não ofereceu bons resultados, sendo que em baixas concentrações da solução agressiva pode ter permitido o acesso dos íons presentes na solução ao interior do corpo de prova, apresentando a formação de bolhas e destacamento de película. O sistema epóxi B sujeito a altas concentrações de ácido sulfúrico (20%) sofreu degradação visualmente detectada e perda de resistência à compressão, como consequência da expansão e desagregação da argamassa .

O sistema metacrilato não proporcionou proteção aos corpos de prova, quando expostos ao meio agressivo em estudo, apresentando corrosão já nos primeiros dias de imersão. Embora o sistema possua baixa viscosidade

e penetre facilmente pelos poros, não mostrou funcionar como uma barreira contra a ação do ácido.

Os resultados obtidos no ensaio de exposição ao intemperismo artificial mostram que as amostras do sistema poliuretano não sofreram alterações capazes de prejudicar o seu desempenho, dentro do período de exposição avaliado. Os valores de resistência à tração dos corpos de prova de epóxi B foram superiores aos valores dos corpos de prova de poliuretano, porém, não deformaram durante o ensaio. Portanto, a película constituída por este sistema é capaz de romper quando solicitada por possíveis deformações na estrutura.

O ensaio dinâmico-mecânico por DMA mostrou que a temperatura de transição vítrea, obtida pelo máximo valor do módulo de perda para o sistema poliuretano vegetal sem exposição ao intemperismo artificial, foi próxima do valor obtido para o mesmo sistema com 217 dias de exposição, representando que não ocorreram alterações negativas na estrutura molecular do polímero.

A determinação da temperatura de transição vítrea também é importante para a avaliação do desempenho do revestimento, segundo a temperatura na qual será exposto. Os valores de Tg não devem ser próximos da temperatura de serviço, pois a agressividade do meio pode ocasionar a diminuição de Tg do revestimento, podendo chegar a valores inferiores à temperatura de serviço, alterando de modo negativo o desempenho do revestimento. Para o sistema poliuretano analisado, a temperatura de transição vítrea encontrada foi próxima de 54°C. Outro fator importante relacionado com Tg é de evitar os riscos de que o sistema de proteção entre em contato com líquidos ou sólidos com altas temperaturas, quando aplicado na indústria química.

O experimento eletroquímico possibilitou a análise do grau de corrosão dos corpos de prova imersos na solução agressiva e expostos em atmosfera do biodigestor. O sistema poliuretano vegetal apresentou melhores resultados entre os sistemas estudados.

Um fator que vem merecendo destaque pelo desenvolvimento da tecnologia dos revestimentos poliméricos é a necessidade de proteção do meio ambiente, o que viabiliza a utilização da resina poliuretana de origem vegetal, que pode ser aplicada sem ou com pequenas porcentagens (3%) de solvente, reduzindo significativamente a emissão de substâncias voláteis.

6.1 PROPOSTAS PARA O PROSSEGUIMENTO DA PESQUISA

A tecnologia dos polímeros para aplicação em revestimentos de proteção requer muitos estudos, sendo, portanto, impossível esgotar o assunto em uma dissertação, principalmente quando se trata de um novo material.

Entre os trabalhos abordados na revisão bibliográfica, todos de excelente conteúdo, merece especial atenção a tese de doutorado cuja autoria é de REPETTE (1997). No trabalho citado foi apresentada uma metodologia para a obtenção de um modelo de previsão de vida útil de revestimentos de proteção da superfície do concreto em meios de elevada agressividade, e sua implementação no estudo experimental de diferentes sistemas.

É importante lembrar que os mecanismos de degradação das matrizes de cimento são diversos, e que diferentes mecanismos podem agir simultaneamente tornando impossível reproduzir situações reais em laboratório. As propostas para continuidade de pesquisa sobre o revestimento base poliuretano são:

- ✓ *Estudar o transporte de massa no polímero pela estimacão da velocidade de penetrao de ins agressivos através dos revestimentos;*
- ✓ *Identificar os compostos formados pela reao entre os sulfatos e os compostos do cimento Portland, por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se de diferentes compostos na soluço agressiva, como o sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4),*
- ✓ *Desenvolver e aplicar outras metodologias para a avaliao da resistência química do revestimento poliuretano vegetal, assim como utilizar diferentes soluçoes agressivas;*
- ✓ *Estudar as alteraoes nas propriedades químicas e mecânicas do revestimento, resultantes da incorporao de pigmentos;*
- ✓ *Estudar diferentes polióis e isocianatos, assim como as proporoes entre eles, a fim de obter revestimentos mais ou menos deformáveis, conforme a estrutura a que será aplicado;*
- ✓ *Estudar a composio do sistema poliuretano vegetal de modo a conferir revestimentos com maior temperatura de transio vítrea, possibilitando a aplicao em contato com materiais em altas temperaturas;*
- ✓ *Avaliar a aderência do revestimento ao substrato, se há aderência química e mecânica, e os fatores capazes de alterá-la;*
- ✓ *Obter a temperatura de transio vítrea do sistema avaliado por outros métodos, tais como: calorimetria exploratória diferencial (DSC), e análise termomecânica (TMA);*
- ✓ *Estudar a aplicabilidade do revestimento a diferentes substratos (madeira, metálico, vidro);*
- ✓ *Verificar a influência da espessura da camada de revestimento no seu desempenho em ambientes agressivos;*

- ✓ *Desenvolver experimentos microbiológicos para o estudo do mecanismo de ataque por microrganismos (fungos, bactérias) ao sistema poliuretano vegetal;*
- ✓ *Estudar os efeitos da radiação UVB/UVA por maiores períodos de tempo, e analisar as alterações da estrutura química do polímero por espectro de infravermelho;*
- ✓ *Realizar o ensaio eletroquímico para avaliação da corrosão das armaduras por um período prolongado de tempo, utilizando corpos de prova com maiores dimensões.*
- ✓ *Aplicar ao polímero em estudo a metodologia de previsão de vida útil proposta por REPETTE (1997);*

CAPÍTULO 7:
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKLONIS J.; MACKINGHT, W. (1983).** *Introduction to polymer viscoelasticity.* 2ª Ed. Wiley– Interscience Publication.
- ALFREY, T.; GURNEE, F. (1971).** *Polímeros orgânicos*, traduzido por Júlio Buschinelli, Edgard Blücher Ltda.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (1985).** Corrosion of metals in concrete; reported by ACI Committee 222R.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (1991).** Guide to durable concrete: Reported by ACI Committee 201.2R. In: ACI Manual of concrete practice, Detroit.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-267 -** Chemical Resistance of Mortars, Grouts and Monolithic Surfacing.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G-53 -** Operating Light - and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 638M-96** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric).
- ANDRADE, M. C. (1992).** *Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão das armadura.* São Paulo, Pini.

ARAÚJO, LUÍS C. R. (1992). *Caracterização química, térmica e mecânica de poliuretanas elastoméricas baseadas em materiais oleoquímicos.* São Carlos, 105p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 7219 –
Determinação do teor de materiais pulverulentos nos agregados.

_____ - **NBR 5739** – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos de concreto.

_____ - **NBR 7217** – Determinação da composição granulométrica dos agregados.

_____ - **NBR 7218** – Determinação do teor de argila em torrões nos agregados.

_____ - **NBR 7222** – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos.

_____ - **NBR 5737** – Cimentos Portland resistentes a sulfatos.

ATTIOGBE, E. K.; RIZKALLA, S. H. (1988). Response of concrete to sulfuric acid attack. *ACI Materials Journal*, Technical Paper, nov.-dec. p.481-488.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. (1980). *Electrochemical methods, fundamentals and applications.* John Wiley & Sons.

BASHEER, P. A. M.; BATAYNEH, M.; LONG, A. E.; MONTGOMERY, F. R. (1990). Durability of surface treated concrete. In: PROTECTION OF CONCRETE, Proceedings of the Internatinal Conference, p. 211-221, Scotlard. E&F.N.SPON.

- BASHEER, P. A. M.; LONG, A. E.; MONTGOMERY, F. R. (1994).** An interaction model for causes of deterioration and permeability of concrete. In: CONCRETE TECHNOLOGY, PAST, PRESENT, AND FUTURE. Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium, ACI, Detroit, SP-144, p.213-231.
- BAUER, E. (1995).** *Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas.* São Paulo, 236p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BAUER, L. A. F. (1988).** *Materiais de construção.* Rio de Janeiro, 3ª ed.
- BICZÓC, I. (1964).** *Concrete corrosion and concrete protection.* Budapeste.
- CAMPBELL-ALLEN, D. (1991).** *Concrete Structures: materials, maintenance and repair.* Longman Scientific & Technical.
- CÁNOVAS, MANUEL F. (1988).** *Patologia e terapia do concreto armado.* São Paulo, Pini.
- CASCUDO, OSWALDO (1997).** *O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas,* São Paulo, Pini.
- CASTELLAN, G. (1986).** *Fundamentos de físico-química.* Tradução de Cristina M. P. dos Santos e Roberto de B. Faria. Livros Técnicos e Científicos.
- CHATFIELD, H. W. (1962).** *The science of surface coatings.* Ernest Benn Limited, London.
- COHEN, M. D.; MATHER, B. (1991).** Sulfate attack on concrete - research needs. *ACI Materials Journal*, Technical Paper, jan.-fev. p.62-69.

- COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BETON (CEB) (1989).** Durable concrete structures, CEB Design Guide. Bulletin D'information 182; 268p.
- COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BETON (CEB) (1992).** Durable concrete structures, CEB Design Guide. Bulletin D'information 183; 112p.
- CRANE, A. P. (1983).** *Corrosion of reinforcement in concrete construction.* ELLIS H. LIMITED.
- DENARO, A. R. (1974).** *Fundamentos de eletroquímica.* Tradução Juergen H. Maar. Ed. Edgard Blücher Ltda.
- DHIR, R. K.; JONES, M. R.; GRENN, J. W. (1990).** Protection of structural concrete. In: PROTECTION OF CONCRETE - Proceedings of the International Conference, p. 331-346, Scotland. E&F.N.SPON.
- FAZENDA, J. M. R.(1993).** *Tintas e vernizes, ciência e tecnologia.* ABRAFATI.
- FELDMAN, D. (1989).** *Polymeric building materials.* Elsevier Applied Science.
- FIGUEIREDO, E. J. P. (1994).** *Avaliação do desempenho de revestimentos para proteção da armadura contra corrosão através de técnicas eletroquímicas - contribuição ao estudo do reparo de estruturas de concreto armado.* São Paulo, 2v. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- FONTANA, M. G. (1987).** *Corrosion engineering.* McGraw-Hill Book Company.
- GAYLARD, C. (1997).** Use of biocides in constructional materials - a critical view. In: III Seminário Internacional: Durabilidade de Materiais,

Componentes e Estruturas. 4 de julho de 1997. Departamento de Engenharia Civil. PCC-USP, São Paulo. p. 9-16.

GENTIL, V. (1982). *Corrosão*. 2ª Ed. Guanabara Dois.

GRASSIE, N. & SCOTT, G. (1985). *Polymer Degradation and Stabilisation*. Cambridge University Press.

GUAN, S. (1995). Assuring quality when applying 100% solids polyurethanes. JPLC. <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/3018/quality.htm>.

GUAN, S.; KENNEDY, H. (1996). A performance evaluation of internal linings for municipal pipe. NACE corrosion. <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/3018/lining.htm>.

GUAN, S. (1997). Cases histories of 100% solids polyurethanes coatings. <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/3018/apply.htm>.

GUIMARÃES, E. A. (1996). Avaliação da capacidade protetora da resina de óleo de mamona contra os efeitos da penetração do íon cloreto sobre as armaduras do concreto. 2nd NACE - Latin American Region Corrosion Congress, setembro.

GUIMARÃES, E. A. (1997). *Avaliação da capacidade protetora da resina de óleo de mamona contra a penetração de agentes agressivos no concreto*. Dissertação (Mestrado). Brasília, 139p. Universidade de Brasília.

GUIMARÃES, E. A. (1997). Avaliação da capacidade protetora da resina de óleo mamona contra os efeitos da carbonatação sobre as armaduras do concreto. 38^o Reunião Anual do IBRACON. p.399-412.

HAMANN, H. C.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. (1998). *Electrochemistry*. WILEY-VCH.

HELENE, P. R. L. (1989). Envelhecimento das superfícies de concreto aparente e produtos de proteção, In: SIMPÓSIO NACIONAL DE

TECNOLOGIA DA CONSTRUÇÃO: Reforços, Reparos e Proteção das Estruturas de Concreto, São Paulo, 18-19 de maio de 1989, p. 174-208.

HELENE, P. R. L. (1992). *Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto*. 2ª edição - São Paulo, Pini.

HELENE, P. R. L. (1997). Introdução da durabilidade no projeto das estruturas de concreto. In: III Seminário Internacional: Durabilidade de Materiais, Componentes e Estruturas. 4 de julho de 1997. Departamento de Engenharia Civil. PCC-USP, São Paulo.

HEWLETT, P. C. (1990). Methods of protecting Concrete, In: PROTECTION OF CONCRETE - Proceedings of the International Conference, p. 105-134, Scotland. E&F.N.SPON.

KAZMIERCZAK, C. S. (1995). *Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação*. São Paulo. 168p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

KENNEDY, H. (1996). 100% solids protective coatings for pipeline internals and externals. NACE Canadian Region Western Conference.
<http://www.corrosion.com/madison/index.htm>

KENNEDY, H. (1997). Protection of reinforced concrete pipe against microbial induced corrosion. (11/98).
<http://www.madisonchemical.com/nace97hk.htm>

KONG, H. L.; ORBISON, J. G. (1987). Concrete deterioration due to acid precipitation. ACI Materials Journal, Technical Paper, mar/ap 1987, p. 110 a 116.

LAWRENCE, D. (1990). Sulphate attack on concrete. Magazine of concrete research, vol 42, n. 153, p. 249-264.

- LEA, F. M. (1970).** *The chemistry of cement and concrete*, 3ed.
- LEEMING, M. (1990).** Surface treatments for the protection of concrete. In: PROTECTION OF CONCRETE - Coatings and Linings, Proceedings of the International Conference, p. 135-148, Scotland. E&F.N.SPON.
- MANO, E. B. (1985).** *Introdução a polímeros*. Ed Edgard Blücher Ltda.
- MANO, E. B. (1991).** *Polímeros como materiais de engenharia*. Ed Edgard Blücher, Ltda.
- MARCIANO, Z. A. N. (1993).** *Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas a solução de sulfato de sódio*. São Paulo, 202p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade São Paulo.
- MAYS, G. (1992).** *Durability of concrete structures: investigation, repair, protection*. E & FN SPON.
- McGILL, L. P.; HUMPAGE, M. (1990).** Prolonging the life of reinforced concrete structures by surface treatment. In: PROTECTION OF CONCRETE - Coatings and Linings, Proceedings of the International Conference, p. 191-200, Scotland. E&F.N.SPON.
- MEHTA, P. KUMAR & MONTEIRO, P. J. M. (1994)** - *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo, Pini.
- MENDONÇA, N. M. (1999).** *Caracterização do material suporte e estudo da partida de um reator anaeróbio de leito expandido utilizado no tratamento de esgoto sanitário*. São Carlos. 191p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MORTHON, L. H.; GAYLARDE, C. (1997).** Microorganisms and their effects on durability of constructional materials. In: III Seminário Internacional: Durabilidade de Materiais, Componentes e Estruturas.

4 de julho de 1997. Departamento de Engenharia Civil. PCC-USP, São Paulo. p. 1-8.

MUNGER, C. G. (1984). *Corrosion prevention by protective coatings.*

NEVILLE, A. M. (1997). *Propriedades do Concreto.* Tradução Eng. Salvador E. Giamusso, 2 ed. Pini.

PANOSSIAN, Z. (1993). *Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.* 1ª Ed. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. V.1.

PARKER, D. H. (1965). *Principles of surface coating technology.* Interscience Publishers.

PETRUCCI, E. G. (1982). *Concreto de cimento Portland.* Rio de Janeiro, Editora Globo, 9ª ed.

PLEPIS, A. M. G. (1991). *Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona.* São Carlos. 155p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

POURBAIX, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* NACE.

PRUDÊNCIO Jr., L. R. (1993). Durabilidade do concreto frente ao ataque de cloretos e sulfatos. In: Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto, Porto Alegre, RS, p.1 a 12.

PULLAR-STRECKER, P. (1987). *Corrosion damaged concrete: Assessment and Repair.* CIRIA.

REPETTE, W. L. (1997). *Modelo de previsão de vida útil de revestimentos de proteção da superfície do concreto em meios de elevada* }

agressividade. São Paulo. 231p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- ROSEN, S. L. (1982).** Fundamental principles of polymeric materials. Wiley-Interscience Publication.
- ROSTAM, S. (1994).** Design for durability: The Great Belt Link, In: Concrete Technology: New Trends, Industrial Applications. Proceedings of the International RILEM Workshop. E & FN SPON.
- SCHIESSL, P. (1988).** Corrosion of steel in Concrete. Report of the Technical Committee 60- CSC RILEM, Chapman and Hall.
- SHAFFER, T. F. (1971).** Aço galvanizado para estruturas de concreto armado. Anais do II Simpósio Sul Americano de Corrosão Metálica, 8 a 12 de novembro, Rio de Janeiro, p233 a 239. ABRACO.
- SHAH, S. P.(1994).** Recent trends in the science and technology of concrete, In: Concrete Technology: New Trends, Industrial Applications. Proceedings of the International RILEM Workshop. E & FN SPON.
- SHIRAKAWA, M. A. (1994).** *Estudo da biodeterioração do concreto por thiobacillus*. São Paulo. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo.
- SHIRAKAWA, M. A.; JOHN, V.; CINCOTTO, M. A.; HELENE, P.; PALERMO, G.; GAMBALE, W., (1997).** Biodeterioração do concreto de estruturas subterrâneas. In: III Seminário Internacional: Durabilidade de Materiais, Componentes e Estruturas. 4 de julho de 1997. Departamento de Engenharia Civil. PCC-USP, São Paulo. p. 52-62.
- SILVA, ISAC J. (1996).** *Contribuição ao estudo da utilização de resina poliuretana a base de óleo de mamona na construção civil*. São

Carlos. 163p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SILVA, P. F. A. (1995) - *Durabilidade das estruturas de concreto aparente em atmosfera urbana* - São Paulo, Pini.

SPERLING, L. H. (1992). *Introduction to physical polymer science*. 2ªEd. Wiley – Interscience Publication.

SWAMY, R. N.; TANIKAWA, S. (1990). Surface coatings to preserve concrete durability. In: PROTECTION OF CONCRETE - Coatings and Linings, Proceedings of the International Conference, p. 191-200, Scotland. E&F.N.SPON.

TARTUCE, R.; GIOVANNETTI, E. (1990). *Princípios básicos sobre concreto de cimento Portland* – São Paulo, Pini.

TAZAWA, E. I.; MORINGA, T.; KAWAI, K. (1994). Deterioration of concrete derived from metabolites of microorganisms. In: Durability of Concrete, Third Internacional Conference. ACI, France, SP-145-59, p. 1087-1097.

TINTAS CORAL S.A. Proteção pela Pintura. FAU/USP. Monografias.

VAN VLACK, L. H. (1970). *Princípios de Ciências dos Materiais*. São Paulo, Ed. Edgard Blücher.

VIDELA, H. A. (1981). *Corrosão Microbiológica*. Edgard Blücher Ltda.