

CIN



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Permeabilidade de Tintas aos Iões Cloreto e ao Dióxido de Carbono

Estágio *PRODEP* III

Catarina de Carvalho Carneiro

Abril de 2004

66(047.3)
LEQ 2003/CARc



CIN



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Permeabilidade de Tintas aos Iões Cloreto e ao Dióxido de Carbono

Estágio *PRODEP* III

Catarina de Carvalho Carneiro

Abril de 2004



54(047.3)/LE9 2023/CAR 1

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	88462
CDU	667 (047.3)
Data	18/05/2004

Índice

1. Introdução	1
1.1. As tintas e os seus principais constituintes.....	1
1.2. Função decorativa e protectora das tintas.....	2
1.3. Corrosão do betão e dos rebocos de cimento	3
1.3.1. Formas de corrosão.....	4
1.3.2. Influencia de alguns parâmetros	7
1.3.3. Presença de cloretos	8
1.3.4. Reacção de carbonatação	9
1.3.5. Medidas preventivas.....	11
1.4. Mecanismos de transferência de massa	12
1.4.1. Transporte iónico	14
1.4.2. Sorção – Difusão	18
1.4.3. Fricção.....	20
1.5. Métodos de análise	22
1.5.1. Permeabilidade aos iões cloreto	22
1.5.2. Permeabilidade ao dióxido de carbono	27
1.6. Alteração da configuração para futuras células de permeabilidade aos iões cloreto	31
2. Tintas e Produtos Experimentais Analisados	33
2.1. Tinta 1 (CIN).....	34
2.2. Tinta 2 (CIN).....	34
2.3. Tinta 3 (Hempel)	34
2.4. Tinta 4 (Sika).....	35
2.5. Tinta A (CIN)	35
2.6. Tinta B (CIN)	35
2.7. Tinta C (CIN).....	36
2.8. Tinta D (CIN).....	36
2.9. Tinta E (CIN)	36
2.10. Tinta F (CIN)	37
2.11. Tinta G (CIN).....	37
2.12. Tinta H (CIN).....	37
2.13. Tinta I (CIN).....	38
2.14. Primário J (CIN)	38

2.15. Tinta L (CIN).....	38
2.16. Tinta M (Sotinco).....	39
2.17. Tinta N (Valentine)	39
2.18. Tinta O (Valentine)	39
2.19. Tinta P (Valentine).....	40
2.20. Tinta Q (Valentine)	40
2.21. Tinta R (Sika)	40
2.22. Tinta S (Bettor).....	41
2.23. Tinta T (Hempel)	41
2.24. Tinta U (Sika)	41
2.25. Primário V (Sika)	42
3. Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais	44
3.1. Permeabilidade aos iões cloreto.....	44
3.2. Permeabilidade ao dióxido de carbono.....	47
4. Conclusões.....	50
5. Trabalho Futuro	51
6. Referências Bibliográficas	52
Apêndice A – Recta de calibração do eléctrodo de condutividade.....	53
Apêndice B – Procedimento experimental para funcionamento da unidade de permeação aos iões cloreto.....	55
Apêndice C – Procedimento experimental para funcionamento da estufa da unidade de permeação aos iões cloreto.....	57
Apêndice D – Exemplo de cálculo para a determinação da permeabilidade de tintas aos iões cloreto	59
Apêndice E – Procedimento experimental para funcionamento da unidade de permeação ao dióxido de carbono.....	63
Apêndice F – <i>Front Page</i> do programa desenvolvido em <i>LabView</i> para a unidade de permeação ao dióxido de carbono	65
Apêndice G – Exemplo de cálculo para a determinação da permeabilidade de tintas ao dióxido de carbono	66

Índice de Figuras

Figura 1 – Tipos de corrosão das armaduras do betão.....	5
Figura 2 – Iniciação da corrosão.....	6
Figura 3 – Enriquecimento da superfície do betão em cloretos.....	9
Figura 4 – Representação esquemática da carbonatação do betão.	10
Figura 5 – Permeação da espécie 1 através de uma película de tinta.	14
Figura 6 – Transferência de massa através de uma membrana não porosa (estado estacionário).	19
Figura 7 – Representação esquemática da célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos iões cloretos.	23
Figura 8 – Curva de calibração do eléctrodo de condutividade.....	23
Figura 9 – Sistema de controlo da temperatura.	25
Figura 10 – Controlador de temperatura da unidade de determinação da permeabilidade aos cloretos (1 – interior da caixa; 2 – painel frontal; 3 – painel traseiro).	26
Figura 11 – Representação esquemática da célula de permeação ao dióxido de carbono.....	27
Figura 12 – Esquema proposto para a unidade de determinação da permeabilidade ao dióxido de carbono.....	31
Figura 13 – Representação esquemática da célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos iões cloretos.	32
Figura 14 – Representação gráfica da condutividade em função da concentração e curva de calibração do eléctrodo de condutividade.....	54
Figura 15 – Ampliação da zona de baixas concentrações da Figura anterior e recta de calibração do eléctrodo para esta gama de valores.	54
Figura 16 – Representação esquemática da célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos iões cloretos.	56
Figura 17 – Representação gráfica de $\ln(C_{\text{cima}} - C_{\text{baixo}})$ em função do tempo e respectivo ajuste, na zona linear, para a tinta R com 536.0 μm de espessura seca.....	59
Figura 18 – Folha de <i>Excel</i> dos cálculos da tinta 1 (70.4 μm de espessura do filme seco).....	61
Figura 19 – Folha de <i>Excel</i> dos cálculos da tinta 1 (70.4 μm de espessura do filme seco) e cálculo do erro do ajuste efectuado.....	62

Figura 20 – Programa de aquisição de dados da unidade de permeação ao dióxido de carbono, realizado em <i>LabView</i>	65
Figura 21 – Representação gráfica da variação da concentração de CO ₂ na câmara inferior ao longo do tempo para a tinta C.	67
Figura 22 – Folha de <i>Excel</i> dos cálculos da tinta C (113.4 µm secos).	69
Figura 23 – Folha de <i>Excel</i> dos cálculos da tinta C (113.4 µm secos)..	69

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Fugacidade do dióxido de carbono a 300 K e a várias pressões.....	21
Tabela 2 – Propriedades físicas das tintas analisadas.....	43
Tabela 3 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade aos iões cloreto de tintas de base solvente.	44
Tabela 4 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade aos iões cloreto de tintas de base aquosa.	45
Tabela 5 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade ao dióxido de carbono de tintas de base solvente.....	47
Tabela 6 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade ao dióxido de carbono de tintas de base aquosa.	48
Tabela 7 – Concentrações das soluções de NaCl para a recta de calibração e as massas necessárias deste sal para as suas preparações.....	53

1. Introdução

1.1. As tintas e os seus principais constituintes

Uma vasta gama de produtos, designados por tintas, são utilizados em variadíssimos fins desde a decoração e a protecção de superfícies, a impressão nas indústrias gráficas até ao simples acto de escrever.

O presente estágio apenas estudou tintas destinadas à protecção e decoração de superfícies. Estas tintas podem ser definidas como sendo uma mistura pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada no estado em que é fornecida ou após fusão, diluição ou dispersão em produtos voláteis, é convertida, ao fim de um certo tempo, numa película sólida, corada e opaca.

As tintas são constituídas por pigmentos, cargas, veículos e aditivos em diferentes proporções que dependem da qualidade pretendida para o produto final, da finalidade específica a que se destina a tinta assim como de diversos factores económicos relativos ao mercado.

Os pigmentos são substâncias sólidas, em geral, finamente divididas e praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com a finalidade de lhes conferir opacidade e cor ou certas características especiais. As principais características que um pigmento deve possuir, em elevado grau, são: opacidade, poder corante, finura e propriedade de suspensão, estabilidade à luz, estabilidade ao calor e estabilidade aos agentes de corrosão ou propriedades anticorrosivas. De um modo geral, um pigmento não contém todas estas propriedades com o mesmo grau de intensidade logo tem de ser doseado, juntamente com os outros constituintes da tinta, para que esta corresponda às condições pretendidas de protecção e de decoração.

As cargas são substâncias inorgânicas sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura, insolúveis no veículo empregadas como constituintes das tintas com o intuito de lhes conferir determinadas propriedades (isolantes térmicos e acústicos, de resistência ao fogo, antiderrapantes, entre outras). Determinadas cargas, em virtude da granulometria da sua superfície específica e das suas características intrínsecas permitem facilitar o fabrico e aplicação da tinta, assim como

melhorar a sua qualidade e durabilidade, possibilitar a conservação das tintas e aumentar sua impermeabilidade e elasticidade.

Os veículos podem ser um conjunto de veículos fixos e voláteis ou apenas veículos fixos. Os veículos fixos (ligantes ou aglutinantes) são os componentes da tinta responsáveis pela formação da película sólida, constituídos por um ou vários dos seguintes produtos: óleos secativos, resinas naturais, artificiais ou sintéticas, produtos betuminosos entre outros. Estes são também responsáveis pela aderência à base, resistência química e mecânica e às condições climáticas, assim como por outras características do revestimento por pintura. Em resumo, este constituinte da tinta é um dos principais, pois é o responsável por muitas das suas propriedades finais. Os veículos voláteis são os componentes das tintas que se evaporam durante o processo de secagem constituídos por um ou mais solventes e/ou diluente. Estes asseguram uma determinada viscosidade da tinta. Os veículos voláteis são escolhidos de acordo com as seguintes características: poder solvente, ponto de ebulição, ponto de inflamação, velocidade de evaporação, estabilidade química, odor e toxicidade.

Os aditivos são substâncias líquidas, viscosas ou sólidas pulverulentas, solúveis nos veículos, adicionadas em pequenas quantidades, com a finalidade de melhorar e desenvolver as condições de aplicação de tintas e as propriedades da película seca. Os aditivos são muitas vezes designados pelo nome da função específica que desempenham na tinta, como por exemplo, antiespuma, secante, dispersante, entre outros.

1.2. Função decorativa e protectora das tintas

O valor decorativo das tintas permite a realização de ambientes mais agradáveis e atractivos sendo essa uma das principais razões pelas quais se pintam os interiores e exteriores de edifícios. A grande variedade de cores, mesmo de tonalidades metalizadas, os diferentes graus de brilho e de efeitos especiais que permitem obter, assim como a sua facilidade de aplicação, fazem das tintas o produto ideal para alterar o aspecto de todas as superfícies ou estruturas incluindo pavimentos, equipamentos e mobiliário. As tintas podem

ser aplicadas em quase todas as superfícies e suportes e em todas as superfícies já anteriormente pintadas corrigindo assim o aparecimento de efeitos inestéticos aquando da realização de modificações estruturais tais como a colocação de novas paredes, janelas ou portas, cobrindo facilmente os defeitos de superfície ocasionados por estas modificações de modo a não ficarem visíveis.

Em relação à protecção de superfícies, a pintura é muito importante para a manutenção das mesmas. Embora o custo da tinta usada seja muito inferior ao custo total da estrutura ou equipamento em que está aplicada esta película extremamente fina inibe e, se cuidadosamente aplicada, previne a degradação das estruturas ou equipamento pela acção do meio ambiente: acção da intempérie (chuvas, luz, variações de temperatura causadas pelo ciclo dia/noite ou pela mudança de estação do ano), do vapor de água, da água salgada, de produtos químicos directa ou indirectamente através da contaminação do ar ou das águas, dos fungos e bactérias e da erosão. A pintura actua como um escudo protegendo o suporte da acção destes factores. A escolha adequada das tintas e dos meios para a sua aplicação aumentam consideravelmente o tempo de vida dos objectos pintados e reduzem significativamente os seus custos de reparação.

1.3. Corrosão do betão e dos rebocos de cimento

O betão, quando empregue em ambientes de agressividade normal, pode ser considerado, do ponto de vista da corrosão, bastante inerte. No entanto, quando em contacto com meios ambientes quimicamente agressivos deve ser rapidamente protegido para evitar a sua destruição.

Deste modo, o betão deve ser protegido contra:

- A erosão causada pelo vento e pela água;
- A acção de microorganismos tais como algas e fungos;
- A fissuração causada pela congelação da água nos poros do betão;
- As alterações das suas características básicas de isolamento térmico e acústico. A penetração da água pode resultar não só no aparecimento de

humidade no interior das construções, como também, em perdas significativas das propriedades de isolamento de som e do calor das paredes.

– A destruição causada por alguns produtos químicos, sendo os piores os ácidos inorgânicos, não só pela sua agressividade como também por serem contaminantes atmosféricos. Alguns destes ácidos são:

- Ácido clorídrico e nítrico que reagem com a cal e destroem rapidamente o betão mesmo quando se apresentem sob a forma de soluções diluídas;
- Ácido sulfúrico que age como os ácidos anteriores mas é ainda mais perigoso porque forma sulfatos insolúveis que produzem fenómenos de dilatação com consequente desagregar do material;
- Ácido carbónico que danifica o betão só quando está em solução aquosa concentrada, transformando a cal em carbonato de cálcio que provoca, muito lentamente, a sua destruição.

Os ácidos orgânicos, o açúcar, alguns sais inorgânicos e as gorduras animais e vegetais podem também danificar o betão.

1.3.1. Formas de corrosão

Como foi referido anteriormente, o betão confere ao aço das armaduras uma excelente protecção mas constata-se que a presença de agentes agressivos no meio ambiente ou a sua adição durante o fabrico do betão, podem destruir a passivação do aço e originar a corrosão das armaduras, a qual pode ocorrer sobre várias formas: corrosão localizada, corrosão generalizada e corrosão localizada sob tensão, Figura 1.

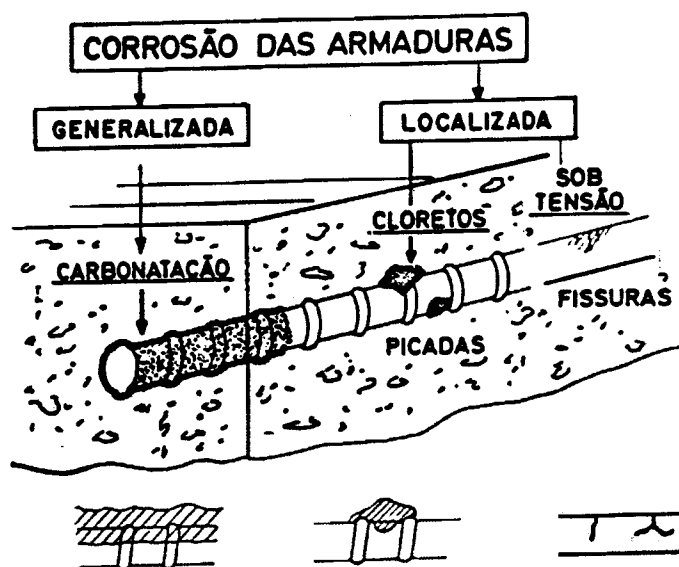


Figura 1 – Tipos de corrosão das armaduras do betão.

Corrosão localizada

Esta forma de corrosão caracteriza-se pelo rompimento pontual da película de passivação levando à formação de picadas.

Podem ser considerados os principais responsáveis pelo aparecimento deste tipo de corrosão os iões despassivantes (particularmente os iões cloreto).

Geralmente, são despassivantes todos os iões de pequeno raio iónico, que possam formar compostos solúveis, desde que se encontrem em concentração superior a um valor crítico; destes iões interessa, particularmente, o ião cloreto.

A sua presença no betão é frequente e pode ter diversas origens, tais como, aditivos, água de amassadura, inertes e meio exterior em contacto com o betão.

Corrosão localizada sob tensão

Esta forma de corrosão pode ocorrer no betão pré-esforçado desde que as armaduras entrem em contacto com o meio húmido onde esteja presente um agente agressivo, que possibilite a microfissuração da película passivante, conduzindo à dissolução anódica do ferro.

Corrosão generalizada

A corrosão generalizada resulta da perda geral de passivação, motivada por carbonatação, por lixiviação do hidróxido de cálcio ou ainda pela presença de quantidades excessivas de cloretos. Para além da influência nas propriedades mecânicas do aço, por diminuição da secção das armaduras, o problema fundamental deste tipo de corrosão reside no aparecimento de fissuras no betão em consequência do aumento de volume dos produtos de corrosão. O aparecimento da fissuração leva a que o acesso dos agentes agressivos e do oxigénio às armaduras se torne mais fácil contribuindo assim para a aceleração da corrosão do aço com a formação de maior quantidade de produtos de corrosão que conduzirão ao destacamento do betão.

Diversos estudos mostram que são os cloretos e o dióxido de carbono os principais agentes responsáveis pela fase de iniciação da corrosão, a qual, pode ser considerada como determinante para a durabilidade do betão armado, Figura 2.

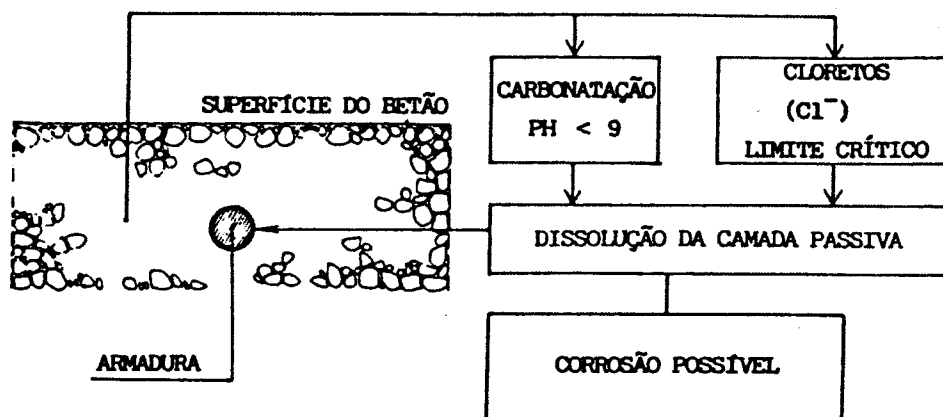


Figura 2 – Iniciação da corrosão.

1.3.2. Influencia de alguns parâmetros

Água

A água é um factor chave na corrosão do betão uma vez que dissolve sais e gases que atacam a superfície do betão, provoca a erosão, congela nos poros superficiais e provoca fissuração, reduz as propriedades de isolamento das paredes e por penetração provoca o aparecimento de humidade no interior de edifícios. Deste modo, para proteger o betão, os revestimentos devem proporcionar o melhor efeito barreira possível contra a água. Esta barreira deve impedir que a água líquida penetre na superfície mas, deve permitir que o vapor de água contido no interior do betão saia através da película de tinta. Obter esta barreira é um processo delicado pois um excesso de permeabilidade ao vapor de água conduz a fraca impermeabilidade à água líquida; um excesso de impermeabilidade conduz a uma pequena capacidade da parede de respirar resultando que a pressão de vapor de água retido provocará empolamento do revestimento com a sua consequente destruição.

Alcalinidade

A alcalinidade superficial diminui com o tempo devido à reacção do dióxido de carbono do ar com o hidróxido de cálcio para formar carbonato de cálcio (reacção de carbonatação); quando novo, no entanto, o betão dá uma reacção alcalina, em presença de água, com pH cerca de 12, pelo que é necessário evitar todo o contacto directo da sua superfície com revestimentos saponificáveis, como as tintas alquídicas e óleos resinosos, sem aplicação de um primário adequado.

Superfícies friáveis ou pulverulentas

A aderência dos revestimentos (tintas) sobre superfícies porosas é principalmente devida a um fenómeno puramente mecânico: a tinta penetra nos poros, seca e fica fisicamente agarrada ao suporte. Como resultado, a aderência de uma dada tinta é função da sua capacidade de penetrar profundamente e essa capacidade é dependente do tamanho de partícula do veículo com que é formulada. Não se devem recobrir superfícies friáveis ou pulverulentas sem a aplicação de um primário adequado.

1.3.3. Presença de cloretos

A presença de iões cloreto é especialmente importante, uma vez que estimulam a corrosão das armaduras, mesmo em condições de alcalinidade elevada. Os iões cloreto, considerados como a principal causa de corrosão prematura das armaduras do betão, podem ter diversas origens:

- Proximidade de ambientes marinhos;
- Introdução deliberada no betão, como constituinte dum acelerador de presa;
- Utilização de constituintes contaminados no fabrico do betão;
- Utilização de sais descongelantes.

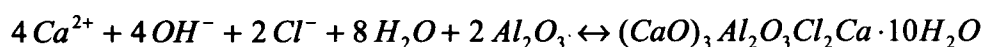
Como se pode verificar, estas origens podem ser classificadas de internas e externas. As externas são, no entanto, as mais preocupantes uma vez que as internas podem ser facilmente controladas (na maioria dos países o teor de cloretos, nos diferentes constituintes, está limitado por regulamentação).

Segundo Kropp (1995), o mecanismo de transporte dos iões cloreto para o interior do betão depende do seu teor de humidade e das condições de exposição:

- Absorção de solução salina por mecanismos de sucção capilar, quando o betão não se encontra saturado;
- Permeação sob a acção de um gradiente de pressão;
- Difusão devido a um gradiente de concentração, quando o betão se encontra saturado.

Uma vez introduzidos no betão, os cloretos podem existir em formas distintas:

- Cloretos livres – dissolvidos na solução intersticial, os quais intervêm directamente na corrosão do aço;
- Cloretos absorvidos – por absorção física à superfície dos poros;
- Cloretos quimicamente ligados – principalmente sob a forma de cloroaluminatos formados pela reacção:



Estas três formas dos cloretos estão, normalmente, em equilíbrio, podendo as suas proporções respectivas variar em função de diversos factores como sejam, o próprio teor de cloretos no betão, o pH, a humidade, etc..

A ocorrência de sucessivas molhagens e secagens na superfície do betão, particularmente em estruturas em ambiente marítimo, originam, ainda, um enriquecimento adicional de cloretos à superfície do betão, Figura 3. Nestes casos, a qualidade do recobrimento da superfície do betão tem uma maior importância, quando comparado com outras situações menos agressivas.

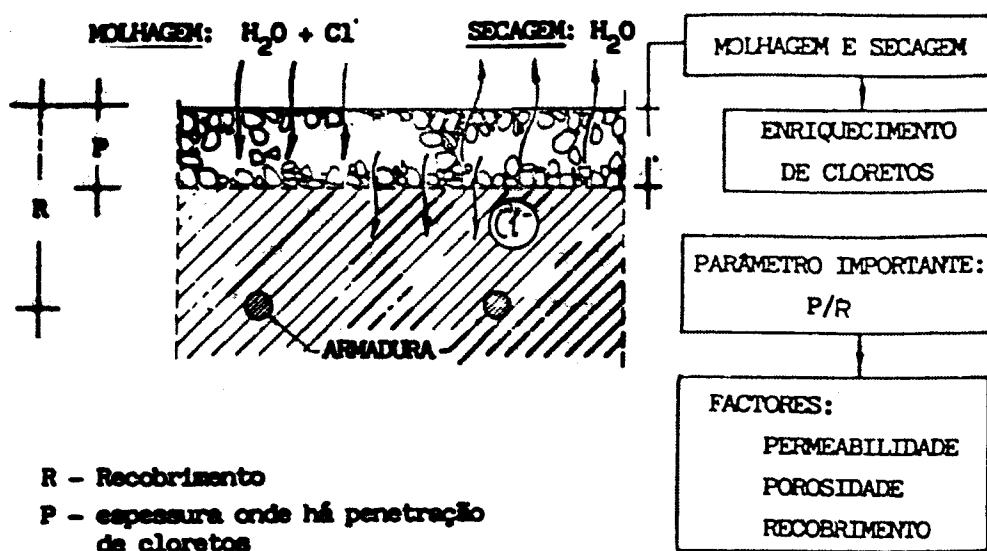
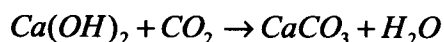


Figura 3 – Enriquecimento da superfície do betão em cloretos.

1.3.4. Reacção de carbonatação

A carbonatação do betão é um fenómeno que ocorre naturalmente devido à reacção do dióxido de carbono existente no ar, com o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), que se formou por hidratação do cimento, originando carbonato de cálcio ($CaCO_3$) de acordo com a seguinte equação:



Este fenómeno tem início na superfície do betão e prossegue em profundidade à medida que o ar penetra por difusão através do sistema capilar da pasta de cimento, até chegar ao nível das armaduras. A velocidade de carbonatação está condicionada pela velocidade de difusão do dióxido de carbono até ao interior do betão. Esta depende, por um lado, da qualidade do betão e, principalmente, do seu grau de porosidade e de conexão entre os poros e, por outro lado, de factores ambientais tais como temperatura e humidade.

A carbonatação modifica lentamente a estrutura do betão reduzindo o seu pH e o volume dos poros alterando conseqüentemente o seu comportamento.

Se o betão for denso, isto é, tiver uma baixa razão água/cimento, uma adequada granulometria dos seus inertes e boas condições de compactação e de cura, a carbonatação apenas se dá à superfície resultando na obstrução dos poros e microfissuras pelo carbonato de cálcio precipitado, o que impede que o CO_2 penetre mais no interior do betão.

Na Figura 4 apresenta-se, de um modo esquemático, a actuação do dióxido de carbono no betão. Os poros e capilares de maiores dimensões, que não contêm solução, funcionam como vias de passagem do dióxido de carbono e os poros e capilares onde existe solução como meios de difusão, processo que é lento e que vai condicionar a velocidade do fenómeno de carbonatação.

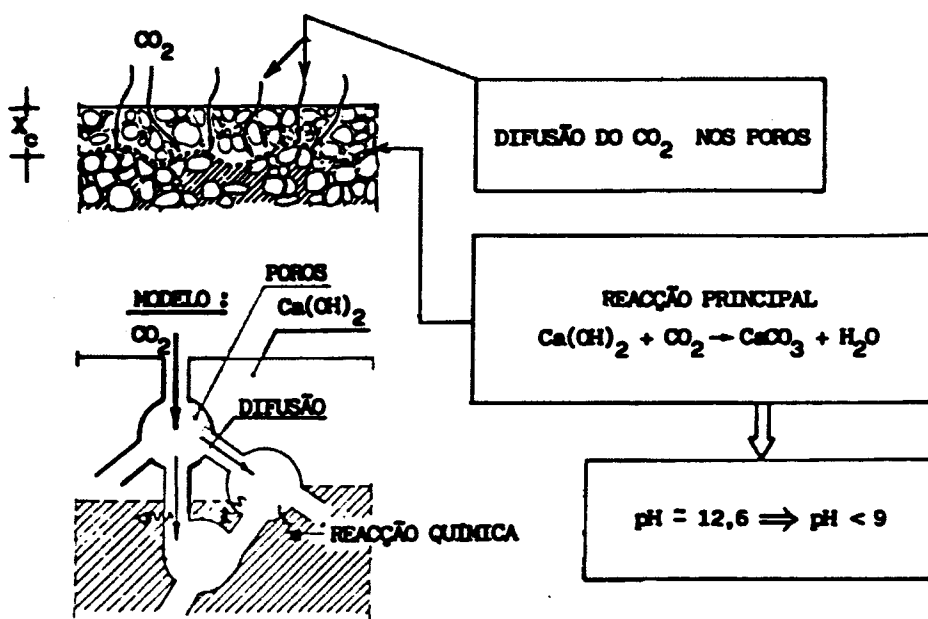


Figura 4 – Representação esquemática da carbonatação do betão.

1.3.5. Medidas preventivas

A durabilidade de uma estrutura de betão deverá ser assegurada durante a fase de projecto e construção, procurando fabricar um material que:

- Seja adequado às condições ambientais de exposição;
- Possua a menor porosidade possível, com uma espessura de recobrimento das armaduras adequada às condições de serviço, de modo a que o tempo necessário para que ocorram alterações do betão em contacto com as armaduras, seja compatível com o tempo de vida útil esperado para a estrutura.

Como meio de protecção adicional das estruturas de betão armado recorre-se, frequentemente, a produtos de protecção superficial entre os quais se incluem os revestimentos por pintura. Estes revestimentos, para além do efeito decorativo, actuam como uma barreira protectora do betão e das armaduras, através dos seguintes mecanismos:

- Impermeabilização da superfície em relação à água ou humidade;
- Impedimento ou redução da penetração de iões;
- Impedimento ou redução do efeito de carbonatação;
- Protecção contra produtos químicos que possam atacar o betão;
- Protecção contra a erosão;
- Minimização de fenómenos ligados à presença de água (fissuração devido ao desenvolvimento de reacções químicas expansivas ou a acções gelo-degelo).

A acção de protecção destes revestimentos, impedindo a penetração de agentes agressivos até ao interior da estrutura, pretende-se que seja eficaz durante o maior período de tempo possível. Assim os produtos, depois de aplicados, deverão possuir uma série de características químicas e físicas compatíveis com o objectivo da sua utilização no betão armado.

1.4. Mecanismos de transferência de massa

A capacidade de protecção proporcionada pelos revestimentos por pintura está intimamente relacionada com as propriedades da transferência de massa nesses meios. Assim, os mecanismos de transferência de massa dependem das características do meio, como por exemplo da porosidade, sendo por isso, necessário avaliar quais os mecanismos que predominam em cada situação.

Nos meios porosos a resistência ao transporte de massa pode não ser proporcional à sua porosidade. Só ocorre transferência de massa se existir interconexão entre os poros, formando capilares.

Segundo a IUPAC os poros classificam-se, de acordo com o seu tamanho, do seguinte modo:

- Macroporos (diâmetro superior a 50 nm);
- Mesoporos (diâmetro compreendido entre 2 e 50 nm);
- Microporos (diâmetro inferior a 2 nm).

Em condições isotérmicas, os principais mecanismos de transporte de massa através de meios porosos podem ser explicados fundamentalmente em função da dimensão e distribuição dos poros e da grandeza da força directriz, com base em considerações simples de transferência de quantidade de movimento intermolecular, ou entre as moléculas e as paredes dos capilares. Normalmente distinguem-se quatro tipos de mecanismos de transporte:

- Difusão molecular;
- Difusão de *Knudsen*;
- Difusão superficial;
- Escoamento viscoso.

Dependendo do tamanho de poros e da interacção entre a espécie transportada e a superfície com que ela contacta, predomina um dos mecanismos referidos. Pode, no entanto, ocorrer a coexistência de diferentes mecanismos em meios porosos que possuam uma distribuição alargada de poros de várias dimensões.

A transferência de massa através de um meio sólido (poroso ou denso) resulta da actuação de uma força directriz com origem num gradiente de pressão, concentração, temperatura ou potencial eléctrico ou, genericamente, numa diferença de potencial químico. Esta transferência de massa pode dar-se por

difusão ou convecção. O processo de difusão consiste na mistura espontânea das moléculas, iões ou outras partículas de pequenas dimensões, movendo-se das regiões de concentração mais elevada para regiões de concentração inferior. Na transferência de massa por convecção, o transporte é regido pelo escoamento global do fluido, provocado pela acção de um gradiente de pressão (convecção forçada) ou diferença de massa específica causada pelo próprio processo de difusão (convecção livre).

A designação de meios não porosos ou denso não significa que estes meios estejam realmente isentos de poros, mas sim, que contêm poros de dimensões muito reduzidas que permitem o transporte de substâncias. Meios que contenham apenas microporos são designados de não porosos ou densos, e os meios que contêm meso e macroporos são designados de porosos.

Se os meios são não porosos ou densos, a transferência de massa é função da natureza química e da estrutura molecular do material e das propriedades das moléculas transportadas. Para películas secas de tinta (não porosas) pode considerar-se que o transporte é semelhante ao verificado para matrizes não cristalinas (como as matrizes poliméricas sob a forma de membranas densas), em que a permeação se efectua por um mecanismo sorção – difusão.

Devido ao reduzido tamanho dos poros, nos meios não porosos, as substâncias permeadas são transportadas na forma adsorvida, sendo o mecanismo de transporte o da difusão superficial. Assim, como foi referido anteriormente, as películas de tinta são consideradas não porosas sendo o mecanismo de transferência de massa predominante o da difusão na forma adsorvida. Este mecanismo consiste na sorção das moléculas na superfície, seguindo-se a sua difusão através do meio de permeação por acção do gradiente de potencial químico caracterizado pela diferença de concentração ou pressão existentes. A análise deste mecanismo de difusão pode ser efectuada segundo duas “teorias”: sorção – difusão e fricção (apresentadas em 1.4.2 e 1.4.3.).

1.4.1. Transporte iónico

O transporte iónico é um processo necessariamente efectuado em meio aquoso, onde os iões são transportados juntamente com a água. De acordo com o mecanismo de sorção-difusão, habitualmente considerado para o transporte de massa através de meios densos, cada componente (solvente e soluto) é sorbido na membrana no lado de alta concentração e difunde em resposta a gradientes de concentração.

Quando duas fases com concentração iónica diferentes estão separadas por um meio de permeação, como por exemplo uma película de tinta, o fluxo dos iões 1 é dado pela primeira lei de *Fick*, expressão (1), e pode ser esquematizado pela Figura 5.

$$-N_1 = D \frac{d}{dz} C \quad (1)$$

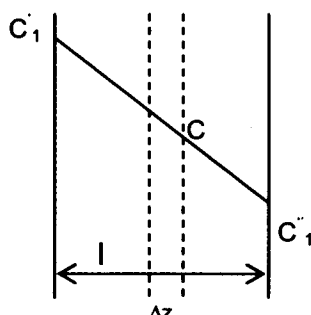


Figura 5 – Permeação da espécie 1 através de uma película de tinta.

Efectuando um balanço de massa a uma fatia infinitesimal do meio de permeação que separa as duas câmaras, obtém-se:

$$[\text{fluxo de entrada}] = [\text{fluxo de saída}] + [\text{acumulação}]$$

$$A \cdot N_z = A \cdot N_{z+dz} + dV \cdot \frac{d}{dt} C \quad (2)$$

Como a área de permeação é constante e tendo em conta que:

$$dV = A \cdot dz \quad (3)$$

então, a equação (2) pode ser simplificada para dar origem a:

$$N_z = N_{z+dz} + dz \cdot \frac{d}{dt} C \Rightarrow \frac{N_{z+dz} - N_z}{dz} = -\frac{d}{dt} C \quad (4)$$

Considerando o limite quando $dz \rightarrow 0$, e tendo em conta a definição de derivada resulta:

$$\lim_{dz \rightarrow 0} \frac{N_{z+dz} - N_z}{dz} = -\frac{d}{dt} C \Rightarrow \frac{d}{dz} N = -\frac{d}{dt} C \quad (5)$$

Em estado estacionário o termo de acumulação é nulo, pelo que:

$$\frac{d}{dt} N = 0 \quad (6)$$

Atendendo a que o fluxo através do meio de permeação é dado pela expressão (1), combinando com a expressão anterior e para os casos em que o coeficiente D é independente da concentração, resulta:

$$D \cdot \frac{d^2}{dz^2} C = 0 \quad (7)$$

A integração da equação tendo em consideração as condições fronteira

$$\begin{cases} z = 0; C = H \cdot C_1' \\ z = l; C = H \cdot C_1'' \end{cases}$$

permite obter o perfil de concentração ao longo da espessura da película:

$$C = H \cdot C_1' + H \cdot (C_1'' - C_1') \cdot \frac{z}{l} \quad (8)$$

A equação para o fluxo de iões através da película pode ser obtido substituindo a derivada do perfil de concentração em ordem a z na equação (1):

$$N = \frac{D \cdot H}{l} \cdot (C_1' - C_1'') \quad (9)$$

O produto $D \cdot H$ é normalmente designado por coeficiente de permeabilidade efectivo (L_e). De notar a semelhança entre a equação anterior e a lei de Ohm:

$$I = \frac{\Delta V}{R} \quad (10)$$

o que permite associar os seguintes elementos

$$I \equiv N \quad \Delta V \equiv (C_1' - C_1'') \quad R \equiv \frac{l}{L_e}$$

Para os casos em que a película de tinta se encontre aplicada num suporte, existem duas resistências à transferência de massa, a película e o suporte. Nesse caso, e por analogia com os sistemas eléctricos, a equação (9) passa a ser representada por:

$$N = \frac{(C_1' - C_1'')}{\frac{l_f}{L_f} + \frac{l_s}{L_s}} \quad (11)$$

A equação (11) é utilizada na prática para calcular o coeficiente de permeabilidade pois as concentrações das soluções adjacentes ao filme de tinta variam ao longo do tempo. A variação das concentrações é considerada através de um balanço material a ambas as câmaras, tendo em conta que há

conservação de massa, pelo que a quantidade que abandona a câmara superior chega à câmara inferior. Assim:

$$N = -\frac{V'}{A} \frac{d}{dt} C_1' = \frac{V''}{A} \frac{d}{dt} C_1'' \quad (12)$$

Por manipulação algébrica

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} C_1' &= -\frac{N \cdot A}{V'} \\ \frac{d}{dt} C_1'' &= \frac{N \cdot A}{V''} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d}{dt} (C_1' - C_1'') = -N \cdot A \cdot \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) \quad (13)$$

e considerando que L_e é independente da concentração, o que permite a obtenção de um fluxo estacionário no interior da película, pode-se recorrer à equação (9) para traduzir o fluxo, resultando assim,

$$\frac{d}{dt} (C_1' - C_1'') = \frac{L_e \cdot A}{l} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) \cdot (C_1' - C_1''). \quad (14)$$

A integração da equação com recurso à condição fronteira

$$t=0; C_1' - C_1'' = C_{10}' - C_{10}''$$

conduz à seguinte equação

$$\ln(C_1' - C_1'') = -\frac{L_e \cdot A}{l} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) \cdot t + \ln(C_{10}' - C_{10}''). \quad (15)$$

Esta equação permite calcular o coeficiente de permeabilidade efectivo através de uma regressão linear. No caso de se utilizar suporte, para aplicação do revestimento por pintura, cuja permeabilidade aos iões cloreto não seja desprezável (menos de 100 vezes mais permeável que a tinta), o termo L_e

passa a traduzir a resistência global à transferência de massa que corresponde a uma associação de resistências em série, pelo que a permeabilidade do filme pode ser obtida por recurso à seguinte equação

$$\frac{l_c}{L_c} = \frac{l_f}{L_f} + \frac{l_s}{L_s} \Rightarrow L_f = l_f \frac{1}{\frac{l_c}{L_c} - \frac{l_s}{L_s}} \quad (16)$$

1.4.2. Sorção – Difusão

O transporte por difusão de gases ideais através de membranas pode ser descrito pelo mecanismo de sorção-difusão, que considera que as espécies adsorvem e posteriormente difundem-se através da membrana. A relação entre a quantidade de soluto “adsorvido” pela membrana, sob condições de equilíbrio, e a quantidade de soluto na fase gasosa é dada por um parâmetro termodinâmico denominado por coeficiente de sorção. Para gases ideais pode considerar-se válida a lei de Henry

$$c_i = S_i \cdot p_i \quad (17)$$

A descrição mais simples do processo de difusão de gases através de uma estrutura não porosa é a denominada primeira lei de Fick

$$J_i = -D \cdot \frac{dc}{dz} \quad (18)$$

em que J é o fluxo através da membrana, D é o coeficiente de difusão e a força directriz é o gradiente de concentração ao longo da membrana (ver figura seguinte).

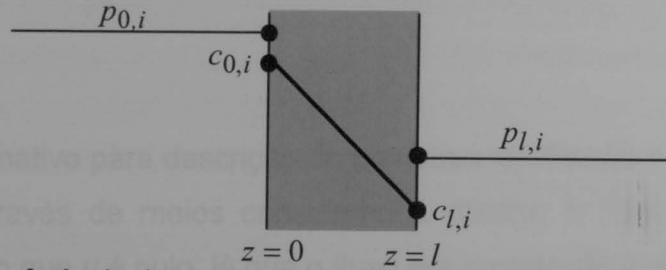


Figura 6 – Transferência de massa através de uma membrana não porosa (estado estacionário).

Em condições de estado estacionário, a equação pode ser integrada resultando

$$J_i = D \cdot \frac{(c_{0,i} - c_{l,i})}{l} \quad (19)$$

Como as concentrações na membrana estão relacionadas com a pressão parcial do gás subjacente à membrana através da lei de Henry (considerando-se válida), logo

$$J_i = D_i \cdot S_i \cdot \frac{(p_{0,i} - p_{l,i})}{l} \quad (20)$$

e uma vez que a permeabilidade pode ser definida através da seguinte expressão

$$\text{Permeabilidade (L)} = \text{coeficiente de sorção (S)} \times \text{Difusividade (D)} \quad (21)$$

então a equação (20) reduz-se a

$$J_i = L_e \cdot \frac{(p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = L_e \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (22)$$

Assim, o coeficiente de permeabilidade pode ser obtido, por determinação do fluxo através da membrana e por conhecimento da diferença de pressão parcial, em estado estacionário.

1.4.3. Fricção

Um método alternativo para descrição do processo de difusão é o da fricção. O fluxo difusivo através de meios considerados densos é dado pela seguinte expressão, sendo que u é nulo, já que o fluxo por convecção é desprezável.

$$N_i = c_i \cdot (u_i - u) \stackrel{u=0}{\Rightarrow} N_i = c_i \cdot u_i. \quad (23)$$

Por acção da força directriz, as moléculas vencem a resistência oferecida pelo meio de permeação e movimentam-se a uma velocidade média de difusão u_i . Denominando a resistência por f_r , então pode-se expressar a velocidade como sendo

$$u_i = -\frac{1}{f_r} \cdot \nabla \mu_i \quad (24)$$

pelo que, combinando com (23) resulta

$$N_i = -\frac{c_i}{f_r} \cdot \nabla \mu_i \quad (25)$$

Para espécies na fase gasosa, o potencial químico é dado por

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln f_i \quad (26)$$

Combinando as duas expressões anteriores, após derivação da expressão (26) e considerando que o fluxo se efectua unicamente segundo o eixo dos z , obtém-se

$$N_i = -\frac{c_i RT}{f_r f_i} \cdot \frac{d f_i}{d z} \quad (27)$$

Para o transporte de gases considerados ideais, a fugacidade pode assumir-se igual à pressão parcial. Contudo, para gases não ideais (como o dióxido de carbono) a diferença entre a fugacidade e a pressão parcial não pode ser desprezada sendo necessário determinar a fugacidade através de

$$f_i = \phi_i \cdot p_i \quad (28)$$

em que ϕ_i é o coeficiente de fugacidade.

Na tabela seguinte, apresenta-se a diferença entre a pressão e a fugacidade do dióxido de carbono a 300 K assim como o seu coeficiente de fugacidade..

Tabela 1 – Fugacidade do dióxido de carbono a 300 K e a várias pressões.

Pressão (bar)	Fugacidade (bar)	ϕ
1	0,995	0,995
5	4,9	0,976
25	22,0	0,880
50	38,1	0,761
60	42,8	0,713

Verifica-se que para as pressões mais altas a diferença entre a pressão e a fugacidade pode ser significativa, pelo que é aconselhável utilizar a fugacidade. Para calcular as fugacidades é necessário determinar os coeficientes de fugacidade através da seguinte equação

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \quad (29)$$

em que z é o factor de compressibilidade

$$z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (30)$$

que para gases ideais é unitário e para os reais é dado por equações viriais sob a forma de potências expandidas em V ou P, como a seguinte

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (31)$$

A partir da equação (27) é possível definir o coeficiente de permeabilidade efectivo. Assumindo que se trata de um gás ideal

$$L_e = \frac{cRT}{f_r p} = \frac{N}{\Delta p/l} \quad (32)$$

Esta equação é equivalente à equação determinada através do mecanismo solução – difusão, já que o termo $\frac{R \cdot T}{f_r}$ corresponde ao coeficiente de difusão efectivo e $\frac{c}{p}$ traduz a solubilidade do gás na membrana.

1.5. Métodos de análise

1.5.1. Permeabilidade aos iões cloreto

O método de análise da resistência de um filme de tinta à permeabilidade dos iões cloreto envolve a utilização de uma célula de permeabilidade constituída por duas câmaras (Figura 7) cuja descrição do procedimento experimental se encontra no Apêndice B. A célula de permeação estabelece um fluxo iónico entre as duas faces do provete, provocado por um gradiente de concentração de iões cloreto. Na câmara superior encontra-se a solução de cloreto de sódio a 2.5 M e na inferior água destilada. De modo a garantir a homogeneização da solução na câmara inferior, utiliza-se uma barra magnética, de forma a promover a sua agitação.

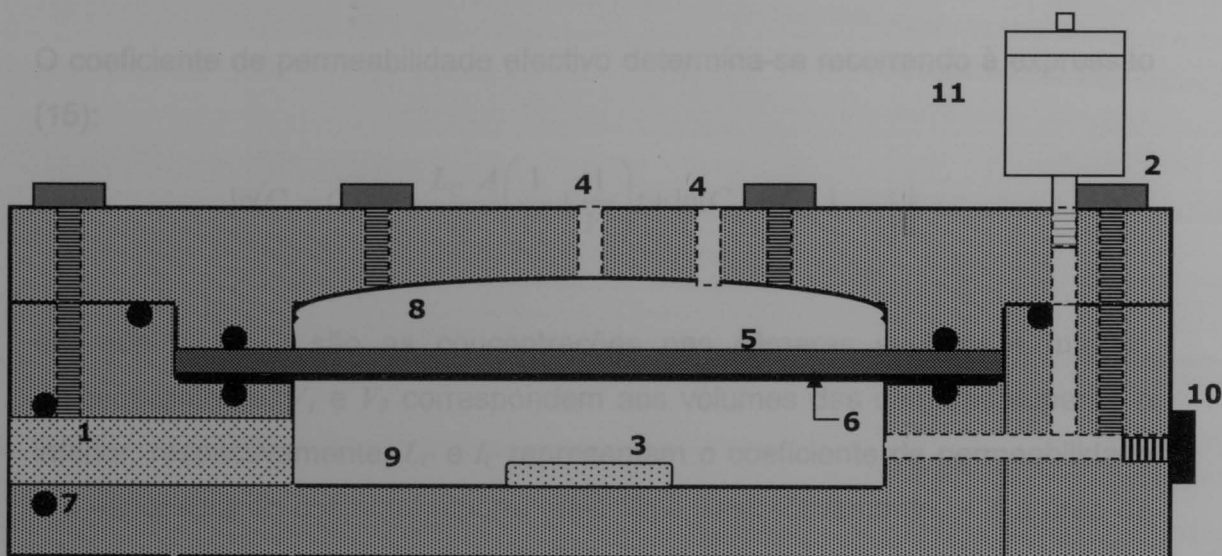


Figura 7 – Representação esquemática da célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos iões cloretos 1 – localização do eléctrodo; 2 – parafusos; 3 – barra magnética; 4 – respiros; 5 – anel de acrílico; 6 – suporte (papel Kraft) + filme de tinta; 7 – o-rings; 8 – solução salina; 9 – água destilada; 10 – orifício lateral para alimentação da câmara inferior; 11 – reservatório de água destilada.

No decorrer do ensaio é registada a condutividade da solução da câmara inferior através de uma eléctrodo de condutividade. À medida que os iões cloreto atravessam o filme de tinta a concentração da câmara inferior vai aumentando.

Para se proceder ao tratamento dos dados obtidos nas experiências é necessária uma curva de calibração. A relação existente entre a condutividade e a concentração não é linear para toda a gama de concentrações, mas, se se considerarem concentrações baixas (inferiores a 0.25 M) esta variação é linear, Figura 8.

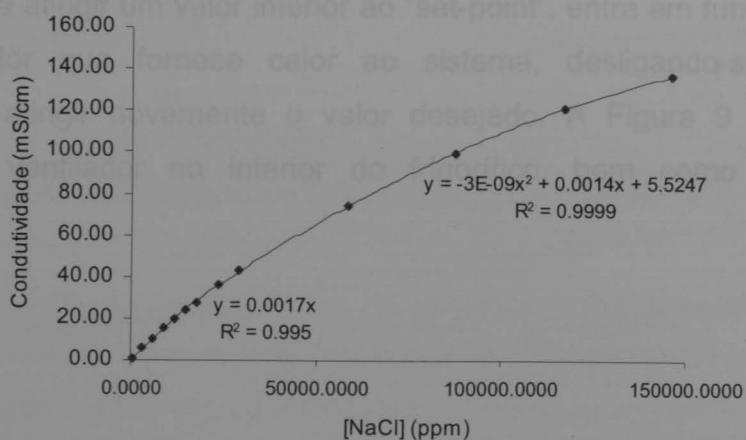


Figura 8 – Curva de calibração do eléctrodo de condutividade.

O coeficiente de permeabilidade efectivo determina-se recorrendo à expressão (15):

$$\ln(C_1 - C_2) = -\frac{L_c}{l_c} A \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) t + \ln(C_{1_0} - C_{2_0}) \quad (15)$$

em que C_1 e C_2 são as concentrações nas câmaras superior e inferior, respectivamente, V_1 e V_2 correspondem aos volumes das câmaras superior e inferior, respectivamente, L_c e l_c representam o coeficiente de permeabilidade e a espessura do conjunto suporte mais filme, respectivamente, A é a área de permeação e t corresponde ao tempo.

Uma tinta considera-se impermeável aos iões cloreto se a sua permeabilidade a este iões for inferior a $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

Uma vez que a condutividade é fortemente afectada pela temperatura, o que conduz a alterações no valor da permeabilidade, é conveniente manter-se a temperatura constante.

Controlo da temperatura

Como foi referido, o controlo da temperatura é muito importante para o sistema uma vez que a permeabilidade varia com a temperatura. Para que tal seja possível, procedeu-se à realização de uma estufa que consiste num frigorífico, com um termoventilador no seu interior, munido de um sistema de controlo que permite que a temperatura se mantenha constante ao longo do tempo. Quando a temperatura atingir um valor inferior ao "set-point", entra em funcionamento o termoventilador que fornece calor ao sistema, desligando-se quando a temperatura atingir novamente o valor desejado. A Figura 9 demonstra a posição do ventilador no interior do frigorífico, bem como a caixa do controlador.



Figura 9 – Sistema de controlo da temperatura.

Para o controlo da temperatura adquiriu-se um controlador *Eurotherm 2216L* que é responsável pelo envio do sinal para o termoventilador. A incorporação do controlador no sistema permite obter variações de temperatura inferiores a $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ na região controlada, relativamente ao *set-point*. O controlador foi inserido numa caixa, preparada para o efeito, que também serve de “fonte de alimentação” ao termoventilador. Para tal, foi necessário modificar alguns aspectos do mesmo, nomeadamente no que diz respeito à separação do funcionamento da ventoinha e da resistência responsável pelo aquecimento. Assim, o funcionamento da ventoinha é contínuo e independente da resistência, que só opera quando recebe o sinal do controlador. Este modo de operar evita que a resistência se danifique por sobreaquecimento. Podia ter-se optado pelo funcionamento descontínuo e sincronizado dos dois elementos, mas, esta alternativa oferece menos riscos. Face a isto, a zona do frigorífico circundante do termoventilador apresenta uma temperatura ligeiramente inferior à lida pelo termopar, mas, para o objectivo do sistema não é prejudicial, pois o importante é o controlo da temperatura junto da célula de permeação.

A temperatura do frigorífico é medida, como já foi referido, por um termopar, sendo o valor medido enviado para o controlador, que o compara com o *set-point* definido pelo operador. Caso a temperatura seja inferior ao *set-point*, o controlador envia um sinal ao relé (que funciona como um interruptor) para que a resistência entre em funcionamento; se a temperatura lida for superior ao *set-point*, o sinal é interrompido e a resistência desliga-se.

As figuras seguintes reportam-se a fotografias do controlador, com referência de cada um dos componentes externos da caixa.

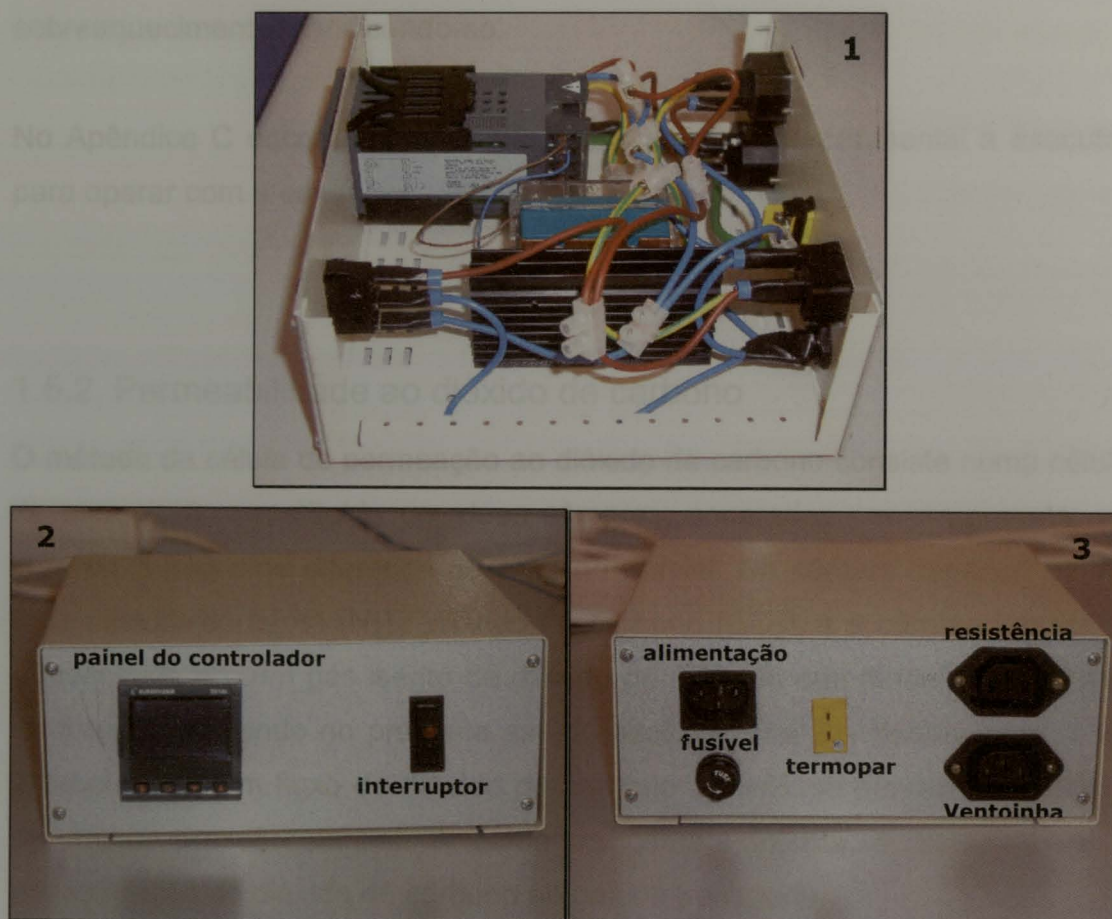


Figura 10 – Controlador de temperatura da unidade de determinação da permeabilidade aos cloretos (1 – interior da caixa; 2 – painel frontal; 3 – painel traseiro).

As ligações eléctricas no interior da caixa respeitam o seguinte “código de cores”:

Castanho – neutro;

Azul – fase;

Verde/amarelo – ground.

Existe um fio verde adicional, que liga a ficha do termopar ao controlador. Esse fio é o indicado para as ligações de termopares.

Como se pode constatar pelas fotografias, a caixa do controlador possui os seguintes elementos: uma ligação para a ficha de alimentação da corrente eléctrica, um fusível, um interruptor, uma ligação para a ventoinha e outra para a resistência do termoventilador e a ficha para o termopar (tipo K). De realçar, o

cuidado a ter com as ligações da ventoinha e da resistência, pois a sua troca implicará o funcionamento contínuo da resistência e conseqüentemente o seu sobreaquecimento, danificando-se.

No Apêndice C encontra-se descrito o procedimento experimental a executar para operar com a estufa.

1.5.2. Permeabilidade ao dióxido de carbono

O método da célula de permeação ao dióxido de carbono consiste numa célula de permeação constituída por duas câmaras, separadas por um provete, na qual se impõe uma diferença de pressão parcial. Na câmara superior, passa uma mistura de azoto (N_2) / dióxido de carbono (CO_2), e a câmara inferior, é atravessada por um gás isento de dióxido de carbono que funciona como gás de transporte, sendo no presente estudo azoto, Figura 11. Nestas condições, estabelece-se um fluxo de dióxido de carbono através do provete, no sentido da menor pressão parcial. À saída da câmara inferior, é determinada a concentração de dióxido de carbono no gás de transporte.

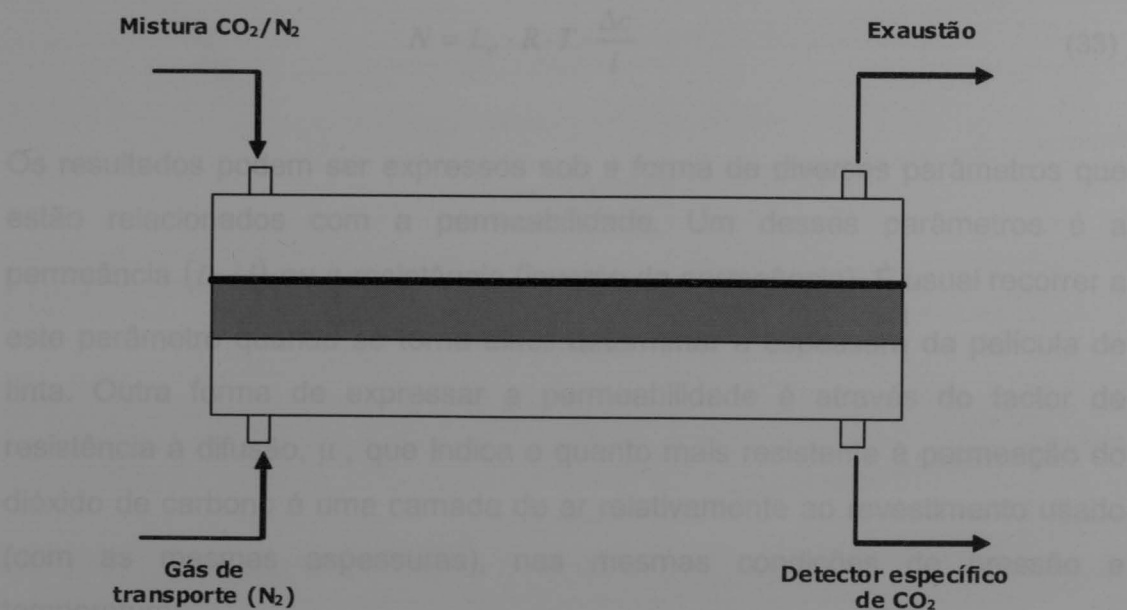


Figura 11 – Representação esquemática da célula de permeação ao dióxido de carbono.

A configuração das entradas e saídas dos gases, associada ao reduzido volume das câmaras, permitem o estabelecimento de condições de agitação perfeita pelo que a concentração no interior das câmaras é homogénea em cada momento.

A medição da concentração de dióxido de carbono no gás de arraste pode ser avaliada de diversas formas: cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho, gravimetria ou com um detector específico de dióxido de carbono. No presente estudo optou-se por esta última hipótese.

Os ensaios permitem calcular o fluxo de dióxido de carbono que atravessa o provete, em estado estacionário, deste modo, determina-se o coeficiente de permeabilidade efectivo L_e por aplicação da expressão (32).

$$L_e = \frac{N}{\Delta p / l} \quad (32)$$

Alternativamente pode explicitar-se a força directriz em termos do gradiente de concentração, assim, aplicando a lei dos gases perfeitos obtém-se o coeficiente de permeação ($L_e RT$), expresso em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$:

$$N = L_e \cdot R \cdot T \cdot \frac{\Delta c}{l} \quad (33)$$

Os resultados podem ser expressos sob a forma de diversos parâmetros que estão relacionados com a permeabilidade. Um desses parâmetros é a permeância (L_e / l) ou a resistência (inverso da permeância). É usual recorrer a este parâmetro quando se torna difícil determinar a espessura da película de tinta. Outra forma de expressar a permeabilidade é através do factor de resistência à difusão, μ , que indica o quanto mais resistente à permeação do dióxido de carbono é uma camada de ar relativamente ao revestimento usado (com as mesmas espessuras), nas mesmas condições de pressão e temperatura:

$$\mu = \frac{\delta_{CO_2}}{D_R} \quad (34)$$

Em que δ_{CO_2} é o coeficiente de permeação do dióxido de carbono no ar, em $m^2 \cdot s^{-1}$ que pode ser estimado pela seguinte expressão:

$$\delta_{CO_2} = 1,395 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,60} \quad (35)$$

D_R é o coeficiente de permeação do dióxido de carbono através do revestimento em $m^2 \cdot s^{-1}$, e pode ser estimado por:

$$D_R = L_e \cdot R \cdot T \quad (36)$$

Outro parâmetro utilizado para exprimir a permeabilidade ao dióxido de carbono é a espessura de camada de ar de difusão equivalente, S_D , que quantifica a espessura da camada de ar estática, que oferece a mesma resistência à difusão do dióxido de carbono que o revestimento, sob as mesmas condições:

$$S_D = \frac{\delta_{CO_2} \cdot |\Delta c|}{N \cdot l} = \mu \cdot l \quad (37)$$

Pode ainda apresentar-se o resultado em termos da camada de betão de difusão equivalente a uma determinada espessura de película de tinta, S_c :

$$S_c = \frac{\mu_{tinta}}{\mu_{betão}} \cdot l_{tinta} \quad (38)$$

em que l_{tinta} traduz a espessura da tinta e $\mu_{betão}$ corresponde ao factor de resistência do betão (cerca de 400 para o betão da classe C25).

Na Europa considera-se que as tintas devem possuir um S_D maior que 50 m (espessura de camada de ar equivalente superior a 50 metros), para se considerarem impermeáveis ao dióxido de carbono.

Esquema da unidade de permeação ao dióxido de carbono

Como referido anteriormente, a unidade projectada apresenta uma célula na qual existem duas câmaras separadas por um suporte onde é aplicado um filme de tinta. Na câmara superior flui uma mistura de dois gases (N_2 e CO_2) e na câmara inferior apenas N_2 . Assim, todo o dióxido de carbono que atravessar o provete será detectado à saída da câmara inferior por medição directa (ou indirecta) da sua concentração. A mistura dos gases da câmara superior é efectuada num tanque segundo teores estipulados (15% de CO_2 e 85% de N_2), sendo o caudal de alimentação de cada um dos gases regulado por válvulas de agulha.

À entrada da célula, os caudais devem ser controlados, uma vez que na câmara superior o caudal da mistura deve ser suficientemente elevado para que a concentração de dióxido de carbono à saída da câmara seja aproximadamente igual à de entrada. No caso do caudal associado à câmara inferior, este deve ser suficientemente baixo para que haja alteração significativa da concentração de dióxido de carbono entre a entrada e a saída. Assim, adquiriu-se dois medidores/controladores de caudal, de duas gamas distintas, um de 0 – 100 ml/min e o outro de 0 – 10 ml/min.

No final de cada ensaio, a célula deve ser regenerada. Para tal, deve cessar-se a alimentação da mistura à câmara superior, entrando unicamente azoto em ambas as câmaras da célula, até que não seja detectado dióxido de carbono à saída. Adicionalmente, deve ser feito vácuo no tanque de modo a limpá-lo, para que se possa proceder a uma nova mistura.

A seguinte Figura ilustra o esquema da unidade de determinação da permeabilidade ao dióxido de carbono.

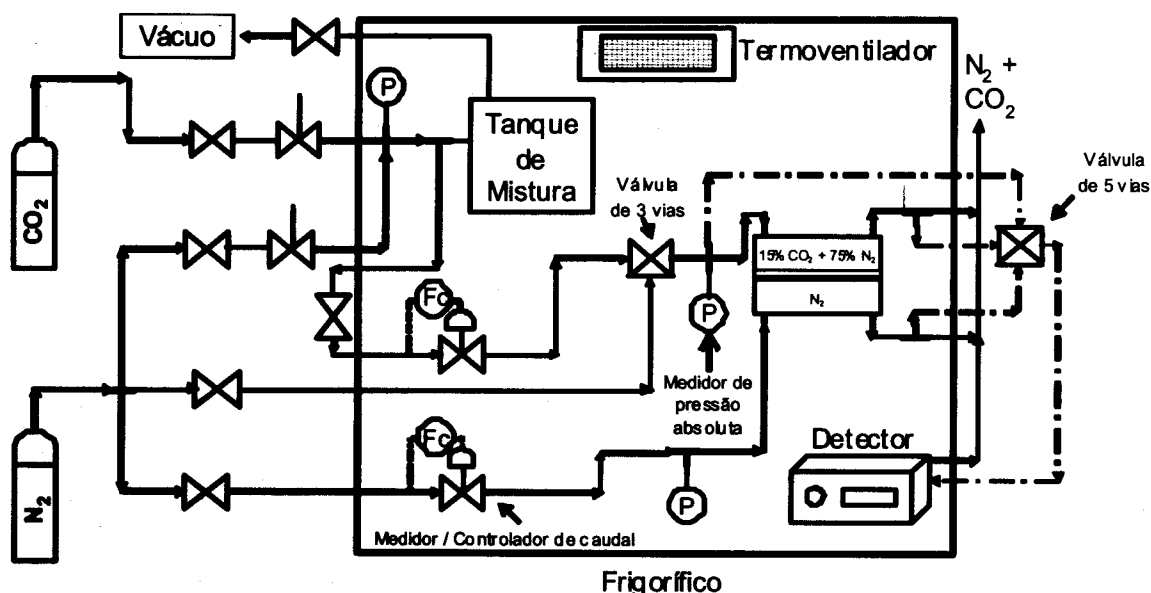


Figura 12 – Esquema proposto para a unidade de determinação da permeabilidade ao dióxido de carbono.

A inclusão de uma válvula de quatro vias a montante do detector de dióxido de carbono tem a ver com o facto de possibilitar a medição da concentração à entrada e à saída da câmara superior, além da medição da concentração de dióxido de carbono apenas à saída da câmara inferior.

1.6. Alteração da configuração para futuras células de permeabilidade aos iões cloreto

Uma vez que se concluiu que o melhor suporte para se determinar a permeabilidade de filmes de tintas aos iões cloreto é o papel *Kraft* e que este apresenta uma espessura muito fina quando comparado com os suportes de vidro sinterizado não é necessário ter, na câmara de permeabilidade, altura entre as câmaras superior e inferior para o suporte ou preenche-se este espaço com um anel de acrílico de modo a dinamizar a célula. A agitação na câmara superior é também desnecessária e até desaconselhável uma vez que a barra magnética, ao girar sempre no mesmo sítio, desgasta o papel nessa zona. Os parafusos utilizados para fechar a célula devem ser substituídos por outros de tamanho superior de modo a atravessarem a célula de um lado ao outro

evitando roscar os parafusos no próprio acrílico, caso contrário, com o uso, o acrílico vai cedendo e a médio/longo prazo a célula acabará por quebrar. Assim, de futuro, as câmaras de permeabilidade deverão ter a seguinte configuração:

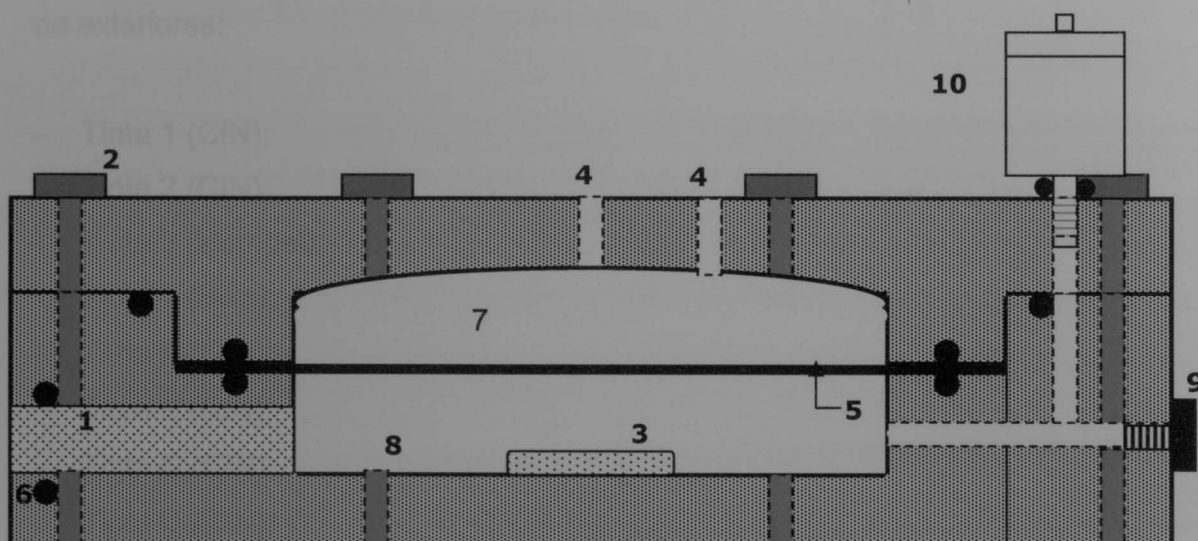


Figura 13 – Representação esquemática da célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos iões cloretos 1 – localização do eléctrodo; 2 – parafusos; 3 – barra magnética; 4 – respiro; 5 – suporte (papel Kraft) + filme de tinta; 6 – o-rings; 7 – solução salina; 8 – água destilada; 9 – orifício lateral para alimentação da câmara inferior; 10 – reservatório de água destilada.

2. Tintas e Produtos Experimentais Analisados

Uma vez que este projecto pretende analisar a permeabilidade de tintas aos iões cloreto e ao dióxido de carbono, com o objectivo de obter uma tinta de protecção anticorrosiva, foram seleccionadas para análise as seguintes tintas de exteriores:

- Tinta 1 (CIN);
- Tinta 2 (CIN);
- Tinta 3 (Hempel);
- Tinta 4 (Sika);
- Tinta A (CIN);
- Tinta B (CIN);
- Tinta C (CIN);
- Tinta D (CIN);
- Tinta E (CIN);
- Tinta F (CIN);
- Tinta G (CIN);
- Tinta H (CIN);
- Tinta I (CIN);
- Primário J (CIN);
- Tinta L (CIN);
- Tinta M (Sotinco);
- Tinta N (Valentine);
- Tinta O (Valentine);
- Tinta P (Valentine);
- Tinta Q (Valentine);
- Tinta R (Concorrência);
- Tinta S (Concorrência);
- Tinta T (Concorrência);
- Tinta U (Concorrência);
- Primário V (Concorrência).

2.1. Tinta 1 (CIN)

A Tinta 1 é um excelente revestimento para protecção do aço, betão e paredes rebocadas com argamassas de cimento, sendo que no betão se destacam as suas propriedades mais relevantes. A sua baixa permeabilidade à água, cloreto de sódio e dióxido de carbono fazem desta tinta uma excelente solução anti-carbonatação do betão e protegem-no dos componentes agressivos da atmosfera que nele podem penetrar na forma de gases ou sais dissolvidos. Por outro lado, a sua boa permeabilidade ao vapor de água garante que o betão possa respirar.

Esta tinta pertence ao grupo das tintas de base solvente.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.2. Tinta 2 (CIN)

A Tinta 2 é um excelente revestimento para protecção de aço e betão. Este produto constitui uma óptima protecção anti-carbonatação do betão e a sua boa permeabilidade ao vapor de água garante que o betão possa respirar. Apresenta, também, uma boa resistência em ambientes marinhos e industriais agressivos.

Esta tinta permite a aplicação de elevadas espessuras por demão.

Esta tinta pertence ao grupo das tintas de base solvente.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.3. Tinta 3 (Concorrência)

O revestimento 3 é uma tinta de secagem física de alta espessura com uma óptima retenção de cor. Este produto baseia-se numa resina acrílica e é recomendado para pintura de betão estrutural em interior e exterior.

Esta tinta pertence ao grupo das tintas de base solvente.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.4. Tinta 4 (Concorrência)

A tinta 4 apresenta uma excelente resistência à intempérie, aos alcalis e ao envelhecimento. Este produto baseia-se em resinas acrílicas e é aplicável sobre betão e fibrocimento.

Esta tinta pertence ao grupo das tintas de base solvente.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.5. Tinta A (CIN)

A tinta A é uma tinta aquosa de dois componentes formulada com resinas epoxi acrílicas, destinadas à pintura de superfícies de betão, reboco de cimento e aço, em interior e exterior.

É uma tinta de fácil aplicação e de secagem rápida. Apresenta um tempo de duração da mistura de cerca de oito horas o que permite a sua aplicação, sem problemas, ao longo de um dia de trabalho. Esta tinta é praticamente inodora.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.6. Tinta B (CIN)

“B” é um esmalte aquoso acetinado utilizado na pintura de paredes de cozinhas, casa de banho, etc., nomeadamente como acabamento de massa de carapas, quando se pretende um acabamento acetinado facilmente lavável, com um produto aquoso com boas características de resistência mecânica e química. Pode, também, ser usada para pintar madeira e metal em interior.

Esta tinta apresenta uma grande facilidade de aplicação, uma secagem rápida e permite repintar esquemas convencionais. Depois de seca é uma tinta lavável.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.7. Tinta C (CIN)

A Tinta C é uma tinta aquosa de secagem rápida formulada à base de copolímeros estireno/acrílicos, especialmente estudada para aplicar em fibrocimento.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.8. Tinta D (CIN)

“D” é uma tinta aquosa para a protecção de fachadas baseada em resina acrílica. Apresenta óptimas características de aplicabilidade, o que se traduz em muito bom espalhamento, reduzida tendência para salpicos e excelente cobertura.

Esta tinta protege eficazmente os rebocos contra a entrada de água, devido à sua elevada impermeabilidade, aliada à baixa absorção.

A excelente durabilidade desta tinta faz com que esta mantenha o seu aspecto inicial ao longo do tempo.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.9. Tinta E (CIN)

“E” é uma tinta aquosa para a protecção de fachadas baseada em resina acrílica. Esta permite obter películas de elevada espessura seca e com grande estabilidade mecânica, o que a torna adequada para superar as micro fissuras estáticas próprias de rebocos novos. A película de tinta é areada fina, reforçada com quartzo, o que proporciona um efeito decorativo único e exclusivo deste produto.

Esta tinta apresenta ainda uma excelente impermeabilidade à água, uma boa permeabilidade ao vapor de água, elevada resistência aos álcalis e uma excelente resistência ao desenvolvimento de fungos e algas.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.10. Tinta F (CIN)

A Tinta F é uma tinta aquosa de secagem rápida formulada à base de copolímeros estireno/acrílicos, especialmente estudada para aplicar em fibrocimento.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.11. Tinta G (CIN)

A Tinta G é uma tinta aquosa para a protecção de fachadas baseada em resina acrílica. Apresenta óptimas características de aplicabilidade, o que se traduz em muito bom espalhamento, reduzida tendência para salpicos e excelente cobertura. Este produto apresenta a vantagem de ser de secagem rápida.

Esta tinta protege eficazmente os rebocos contra a entrada de água, devido à sua elevada impermeabilidade, aliada à baixa absorção.

A excelente durabilidade desta tinta faz com que esta mantenha o seu aspecto inicial ao longo do tempo.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2

2.12. Tinta H (CIN)

A Tinta H é um impermeabilizante elástico, baseado numa dispersão aquosa de resinas acrílicas especiais (com reticulação interna e externa por acção dos raios solares). Este produto visa resolver problemas de estanquidade em exteriores e está especialmente indicado para evitar infiltrações de água em terraços, telhados, entre outros, mesmo quando se trata de superfícies transitáveis.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.13. Tinta I (CIN)

A Tinta I é um impermeabilizante elástico, baseado numa dispersão aquosa de resinas acrílicas especiais (com reticulação interna e externa por acção dos raios solares). Este produto visa resolver problemas de estanquidade em exteriores e está especialmente indicado para evitar infiltrações de água em superfícies verticais.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.14. Primário J (CIN)

O Primário J é um primário acrílico, aquoso, branco para ser aplicado sobre estuque projectado e gesso cartonado. Este possui excelentes propriedades anti alcalinas e de selagem do suporte, apresenta, também, um óptimo poder de cobertura. O Primário J é facilmente sobrepintável com tintas aquosas.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.15. Tinta L (CIN)

O produto “L” é uma tinta aquosa para a protecção de fachadas baseada em resina acrílica. Esta permite obter películas de elevada espessura seca e com grande estabilidade mecânica, o que a torna adequada para superar as microfissuras estáticas próprias de rebocos novos. A película de tinta é areada muito fina, reforçada com quartzo, o que proporciona um efeito decorativo único e exclusivo deste produto.

Esta tinta apresenta ainda uma excelente impermeabilidade à água, uma boa permeabilidade ao vapor de água, elevada resistência aos álcalis e uma excelente resistência ao desenvolvimento de fungos e algas.

Na Tabela 2 encontram-se algumas propriedades físicas deste produto.

2.16. Tinta M (Sotinco)

“M” é um produto baseado numa dispersão aquosa de um copolímero de resinas sintéticas especiais, estudado de modo a obter-se um filme espesso caracterizado por uma boa elasticidade.

Esta tinta impermeabiliza os suportes porosos e possui uma boa capacidade de alongação.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.17. Tinta N (Valentine)

“N” é uma tinta plástica, acrílica, mate de elevada qualidade para a protecção e decoração de superfícies exteriores e interiores. Esta tinta apresenta um elevado poder de cobertura, uma grande resistência à luz solar e às condições atmosféricas, possui grande aderência, é permeável ao vapor de água e impermeável à água. Possui, ainda, um odor agradável e é uma tinta de secagem rápida.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.18. Tinta O (Valentine)

A Tinta O é uma tinta plástica, acrílica, acetinada, de grande qualidade, para a protecção de superfícies exteriores e interiores. Esta tinta possui um elevado poder de cobertura assim com uma elevada brancura, é muito resistente à luz solar, agentes atmosféricos e ao amarelecimento, apresentando assim uma elevada durabilidade. A Tinta O apresenta uma aderência perfeita, é permeável ao vapor de água e impermeável à água, tem um odor agradável, é uma tinta de secagem rápida e é facilmente lavável.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.19. Tinta P (Valentine)

A tinta P é um revestimento de grande qualidade, com acabamento mate e ligeiramente texturada, para a protecção e decoração de fachadas.

Este produto apresenta boa resistência aos alcalis, à luz solar e a agentes atmosféricos. Possui um bom poder de cobertura e de aderência, apresenta uma grande dureza, é transpirável, evita o desenvolvimento de fungos e é uma tinta de secagem rápida.

Na Tabela 2 encontram-se algumas propriedades físicas deste produto.

2.20. Tinta Q (Valentine)

“Q” é um revestimento elástico indicado para impermeabilizar superfícies. Este produto é flexível mesmo a baixas temperaturas (-20 °C), apresenta uma excelente resistência à água e à intempérie, é de fácil aplicação e não retém a sujidade.

Este revestimento é indicado para terraços, telhados e também para a protecção de espuma de poliuretano projectada.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.21. Tinta R (Concorrência)

“R” é uma tinta à base de resinas acrílicas em dispersão aquosa monocomponente, de protecção e decoração de fachadas, com propriedades anti-carbonatação. Esta tinta é permeável ao vapor de água, permitindo que o suporte transpire, e impermeável à água. Tem fraca permeabilidade ao dióxido de carbono, reduzindo a velocidade de carbonatação, possui elevada resistência à intempérie e ao envelhecimento, é fácil de aplicar e tem boa aderência.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.22. Tinta S (Concorrência)

“S” é uma tinta elástica de decoração e, principalmente, de protecção de fachadas contra a carbonatação. Esta tinta é impermeável à água e permeável ao vapor de água, protege as fachadas contra gases, como o dióxido de carbono e o dióxido de enxofre, e contra os iões cloreto. Possui, ainda, uma grande resistência aos raios UV e à intempérie, tem uma aderência excelente e tem uma excelente elasticidade, capaz de suportar movimentos de fissuras mesmo a -10 °C.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.23. Tinta T (Concorrência)

“T” é uma tinta baseada numa dispersão acrílica de base aquosa. Produz um revestimento brilhante, possui fraca retenção de sujidade, boa resistência contra a intempérie e elevada retenção de brilho. Esta tinta aplica-se em suportes exteriores e interiores quando em contacto com ambientes pouco a moderadamente corrosivos. Para a utilização em edifícios deve ter-se em conta a sua resistência relativamente elevada à difusão de vapor de água e de dióxido de carbono.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.24. Tinta U (Concorrência)

“U” é uma tinta de protecção plástico-eslástica à base duma dispersão acrílica com a propriedade de recobrir fissuras com uma camada que se mantém elástica, mesmo a temperaturas negativas. Este produto apresenta alta resistência à difusão do dióxido de carbono, à intempérie e ao envelhecimento,

é permeável ao vapor de água, não fixa a sujidade e não é agressivo para o ambiente.

Esta tinta está indicada para a pintura decorativa de betão, particularmente no caso de fachadas fissuradas.

As propriedades físicas relevantes para este estudo encontram-se na Tabela 2.

2.25. Primário V (Concorrência)

“V” é um primário baseado numa dispersão de acrilato. Este primário deve ser aplicado quando se pretende um revestimento espesso para betão muito fissurado, em que a tinta de acabamento deve ser U, e na manutenção sobre antigas pinturas-dispersões.

Na Tabela 2 encontram-se algumas propriedades físicas deste produto.

Tabela 2 – Propriedades físicas das tintas analisadas.

	Tintas	Massa Volúmica	Sólidos em	Rendimento
		Teórica (kg/l)	Volume Teóricos (%)	Por demão (m ² /l)
Tintas de Base Solvente	1	1.181	41.06	5.25 (80 µm secos) 3.5 (120 µm secos)
	2	1.20	42	5.25 (80 µm secos) 3.5 (120 µm secos)
	3	1.20	42	8.4 (50 µm secos)
	4	1.4	45	6 – 7
Tintas de Base Aquosa	A	1.271	44.88	9 (50 µm secos) 15 (30 µm secos)
	B	1.310	41.29	7
	C	1.301	40.98	10.3 – 13.7
	D	1.338	34.61	10 – 14
	E	1.498	50.99	5 – 6
	F	1.256	40.49	10 (40 µm secos)
	G	1.397	38.18	16
	H	1.34	51.54	2.8 (175 µm secos)
	I	1.359	51.07	3.4 (150 µm secos)
	Primário J	1.300	35.40	9 – 11
	L	1.497	50.91	5 – 6
	M	1.055	45.23	3 – 4.5
	N	1.368	36.43	12 – 15
	O	1.268	33.26	12 – 15
	P	1.65	44	10 – 12
	Q	1.40	54	1.4
	R	1.34	45	6.7 (60 µm secos)
	S	1.41		5.6 – 9.4
	T	1.2	44	5.9 (75 µm secos)
	U	1.34	53	4.5 – 5.5
	V	1.02	20	10

3. Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais

3.1. Permeabilidade aos iões cloreto

Como foi acima referido, o requisito que uma tinta tem de cumprir para ser considerada impermeável aos iões cloreto é ter uma permeabilidade a estes iões inferior a $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

A passagem dos valores de condutividade para concentração faz-se, como já foi referido, através da recta de calibração.

Uma vez que é de extrema importância, para a determinação da permeabilidade aos iões cloreto, a espessura média de filme de tinta seco, esta foi determinada recorrendo a um micrómetro da *Mitutoyo Corporation*.

No Apêndice D pode visualizar-se um exemplo de cálculo para a permeabilidade de tintas a estes iões.

Nas Tabelas seguintes são apresentados os valores experimentais obtidos para a permeabilidade das tintas analisadas aos iões cloreto.

Tabela 3 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade aos iões cloreto de tintas de base solvente.

	Tintas	EFS (μm)	Lf (m^2/s)	Lf suporte (m^2/s)
GRUPO CIN	1	70.37	5.24×10^{-16}	5.25×10^{-16}
		96.75	6.91×10^{-16}	6.90×10^{-16}
		121.0	4.21×10^{-16}	4.21×10^{-16}
	2	179.8	6.08×10^{-16}	6.07×10^{-16}
		180.6	4.47×10^{-16}	4.47×10^{-16}
CONCORRÊNCIA	3	71.00	4.43×10^{-16}	4.42×10^{-16}
		71.63	5.49×10^{-16}	5.48×10^{-16}
	4	128.8	2.37×10^{-14}	2.38×10^{-14}
		123.9	6.58×10^{-14}	6.67×10^{-14}

----- CUMPRE requisito ----- QUASE Cumpre requisito ----- NÃO Cumpre requisito

Tabela 4 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade aos íons cloreto de tintas de base aquosa.

		Tintas	EFS (μm)	Lf (m^2/s)	Lf suporte (m^2/s)
GRUPO CIN	A		104.1	2.79×10^{-15}	7.21×10^{-15}
			103.6	3.98×10^{-16}	3.98×10^{-16}
	B		158.6	3.27×10^{-12}	7.33×10^{-12}
	C		132.5	1.54×10^{-13}	1.59×10^{-13}
	D		76.37	1.50×10^{-12}	3.16×10^{-12}
	E		318.8	3.59×10^{-12}	5.14×10^{-12}
	F				
	G		70	1.44×10^{-12}	3.21×10^{-12}
			96.8	1.75×10^{-12}	3.40×10^{-12}
	H		471.3	8.91×10^{-13}	9.41×10^{-13}
			459.4	6.38×10^{-13}	6.60×10^{-13}
	I				
	J		71.87	1.95×10^{-12}	7.04×10^{-12}
	L		238.8	1.12×10^{-12}	4.28×10^{-12}
	M		207.6	1.31×10^{-12}	1.58×10^{-12}
	N		74.5	9.34×10^{-13}	1.09×10^{-12}
	O		83.8	7.03×10^{-13}	9.06×10^{-13}
	P		114.8	1.52×10^{-11}	**
	Q		366.3	4.33×10^{-12}	6.33×10^{-12}
CONCORRÊNCIA	R		376.7	4.25×10^{-12}	6.08×10^{-12}
			536	4.02×10^{-12}	5.06×10^{-12}
			520.1	3.83×10^{-12}	4.75×10^{-12}
	S		217.1	2.74×10^{-12}	4.12×10^{-12}
	T		132.9	2.55×10^{-14}	2.55×10^{-14}
	U		121.5	6.65×10^{-13}	7.79×10^{-13}
	V + U		102.5	4.28×10^{-13}	4.82×10^{-13}

----- CUMPRE requisito ----- QUASE Cumpre requisito ----- NÃO Cumpre requisito

** Este produto é mais permeável que o próprio suporte.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados valores da permeabilidade aos iões cloreto considerando que o suporte é desprezável (L_f) – expressão (15) – e contabilizando o valor da permeabilidade do suporte ($L_{f \text{ suporte}}$) – expressão (16). Quando comparados estes dois resultados, constatar-se facilmente que o suporte utilizado pode ser considerado desprezável relativamente aos produtos mais impermeáveis aos iões cloreto.

Analisando a Tabela 3 verifica-se que as tintas 1 e 2 (CIN) cumprem o requisito estabelecido pelo LNEC no que se refere à permeabilidade aos iões cloreto. Relativamente às tintas da concorrência, o produto 3 cumpre o requisito, mas, o 4 não obtém aprovação relativamente a este critério. No entanto, deve salientar-se que este produto se encontra muito próximo do valor estabelecido. Uma vez que já se tinha conhecimento que a tinta 1 é muito impermeável aos iões cloreto, a análise desta tinta serve apenas para testar o método utilizado e provar a sua veracidade. Ao serem ensaiadas várias espessuras para o mesmo produto pôde comprovar-se que a permeabilidade aos iões cloreto é característica do produto e não da espessura aplicada desse mesmo produto.

Observando a Tabela 4 constata-se que apenas a tinta A cumpre o requisito estabelecido para este teste mas, apesar de passar no teste da permeabilidade aos iões cloreto, este produto apresenta algumas limitações que fazem com que não seja uma boa aposta para o mercado da protecção anticorrosiva do betão. As limitações mais evidentes são o facto de ser um produto brilhante e de dois componentes. A tinta F é um produto de cor cinza que se encontra muito próximo do valor estipulado para a permeabilidade aos iões cloreto, podendo constituir um bom ponto de partida para futuros estudos, de modo, a obter um produto aquoso, branco que cumpra efectivamente o valor estipulado pelo LNEC. No que se refere aos produtos da concorrência apenas o produto T estudado se apresenta perto de cumprir o requisito do teste, no entanto, este é um produto de cor cinza escura e brilhante.

Analisando atentamente a Tabela 4 pode observar-se que para a “A” são apresentados valores com ordens de grandeza diferentes, os escritos a verde correspondem a um ensaio efectuado com apenas 24 horas de secagem. Deste modo, pode concluir-se que o tempo de secagem tem bastante influência

nos resultados experimentais devendo ser no mínimo de 7 dias de modo a minimizar esta influência.

3.2. Permeabilidade ao dióxido de carbono

Como foi acima referido, para uma tinta ser considerada de tinta anti-carbonatação tem de obter como resultado ao teste da permeabilidade ao dióxido de carbono uma espessura de camada de ar equivalente (S_D) maior ou igual a 50 m.

Uma vez que é de extrema importância, para a determinação da permeabilidade ao dióxido de carbono, a espessura média de filme de tinta seco, esta foi determinada recorrendo a um micrómetro da *Mitutoyo Corporation*.

No Apêndice G pode visualizar-se um exemplo de cálculo para a permeabilidade de tintas a este gás.

Nas Tabelas seguintes são apresentados os valores experimentais obtidos para a permeabilidade das tintas analisadas ao dióxido de carbono.

Tabela 5 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade ao dióxido de carbono de tintas de base solvente.

	Tintas	EFS (μm)	μ	S_D (m)
GRUPO CIN	1	187.1	6.47×10^6	1210.27
		173.5	6.21×10^6	1078.12
	2	180.4	8.50×10^6	1534.27
		180.9	7.29×10^6	1319.46
CONCORRÊNCIA	3	70.50	2.73×10^7	1997.52
		70.62	2.44×10^7	1725.20
	4	127.5	6.02×10^6	767.07
		128.0	4.75×10^6	607.91

----- CUMPRE requisito ----- QUASE Cumpre requisito ----- NÃO Cumpre requisito

Tabela 6 – Resultados experimentais obtidos para a permeabilidade ao dióxido de carbono de tintas de base aquosa.

		Tintas	EFS (μm)	μ	Sd (m)
GRUPO CIN	H		343.0	6.59 x 10 ⁵	226.11
			423.4	6.16 x 10 ⁵	260.63
			448.6	6.55 x 10 ⁵	298.87
	I		435.0	5.70 x 10 ⁵	247.78
			445.0	5.79 x 10 ⁵	257.51
	C		112.0	4.17 x 10 ⁵	466.50
			113.4	3.87 x 10 ⁵	438.81
	D		70.8	3.56 x 10 ⁵	251.90
			69.87	3.64 x 10 ⁵	254.09
	A		100.3	1.23 x 10 ⁷	1239.78
			82.0	1.09 x 10 ⁷	896.86
	F		85.75	4.31 x 10 ⁶	369.41
		89.00	3.88 x 10 ⁶	344.92	
	Q		429.8	3.16 x 10 ⁵	135.96
CONCORRÊNCIA	R		501.0	7.37 x 10 ⁵	369.13
			503.3	6.59 x 10 ⁵	331.44
	S		316.0	2.78 x 10 ⁵	87.72
	T		135.5	2.09 x 10 ⁶	282.67
			131.9	2.12 x 10 ⁶	279.00
	U		121.3	7.31 x 10 ⁵	82.04
			118.3	7.48 x 10 ⁵	88.44
	Esquema: V + U		101.0	2.82 x 10 ⁶	284.65
			106.8	2.64 x 10 ⁶	281.91

----- CUMPRE requisito ----- QUASE Cumpre requisito ----- NÃO Cumpre requisito

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os resultados experimentais para a permeabilidade ao dióxido de carbono dos produtos analisados. Todos estes produtos podem ser considerados de anti-carbonatação uma vez que cumprem

o requisito estabelecido pela prEN 1504-2 para este teste. Deve, no entanto, referir-se que os produtos de base solvente constituem uma barreira mais forte à carbonatação que os produtos aquosos.

Uma vez que a unidade de determinação da permeabilidade ao dióxido de carbono não estava concluída aquando do início deste estágio houve necessidade de a terminar, de modo a que pudesse ficar operacional. Este processo envolveu várias etapas:

1. Levantamento do trabalho realizado até então;
2. Selecção do equipamento a adquirir e do respectivo fornecedor;
3. Montagem desse equipamento;
4. Verificação do estado final da unidade;
5. Elaboração de um programa em LabView para a aquisição de dados;
6. Teste da unidade de permeabilidade ao dióxido de carbono.

Uma vez que todo este processo envolve alguns meses de trabalho, não foi possível determinar a repetibilidade e reprodutibilidade desta unidade.

Até à data de conclusão do estágio não foi possível analisar todos os produtos aquosos pretendidos.

4. Conclusões

O presente estudo permite concluir que os produtos de base solvente analisados, pertencentes ao Grupo CIN, cumprem os requisitos estabelecidos pelo LNEC e pelo prEN 1504-2 relativamente à permeabilidade aos iões cloreto e ao dióxido de carbono. Deste modo, estes produtos asseguram a protecção de betão, evitando a sua corrosão precoce. Relativamente aos produtos da concorrência estudados, de base solvente, estes também constituem uma barreira à corrosão do betão pois, com a excepção da tinta 4, cumprem os requisitos estabelecidos.

Em relação aos produtos de base aquosa estudados pode concluir-se que apenas a tinta A cumpre o requisito para a permeabilidade aos iões cloreto. O produto F encontra-se muito próximo de atingir o valor pretendido para este teste pelo que deverá ser alvo de um estudo mais minucioso. Quanto aos restantes produtos analisados (Grupo CIN e concorrência) nenhum cumpre o critério estipulado pelo LNEC, não podendo por isso serem considerados capazes de fazer uma boa protecção do betão no que se refere a permeabilidade aos iões cloreto. Relativamente à permeabilidade ao dióxido de carbono todos os produtos aquosos cumprem o prEN 1504-2, podendo ser então classificados de produtos de anti-carbonatação do betão.

5. Trabalho Futuro

O presente estágio permitiu caracterizar produtos já existentes no Grupo CIN. Uma vez que um dos objectivos propostos era o de obter um produto aquoso que cumprisse com os requisitos estabelecidos para a permeabilidade aos iões cloreto e ao dióxido de carbono, este trabalho terá de ter continuação. Deste modo, uma vez que se encontrou um produto que está muito próximo de cumprir os requisitos já citados, num futuro próximo, pretende-se optimizá-lo de modo a poder ser considerado um produto de protecção de betão, isto é, que cumpra a norma prEN 1504-2 e os cadernos de encargos apresentados pelas várias entidades construtoras. O desenvolvimento de novos produtos e de esquemas de pintura serão, também, alvo de um estudo pormenorizado.

6. Referências Bibliográficas

“Manual de construção civil e decoração”, CIN

Salta, Maria Manuela S. Ribeiro L – “Comportamento electroquímico do aço no betão – Influência da qualidade do betão”, LNEC, Lisboa, 1990.

Rodrigues, Maria Paula – “Durabilidade de revestimentos por pintura para protecção do betão armado”, Tese de doutoramento, FEUP, 1998.

Paiva, Sónia – “Estudo da permeabilidade de tintas aos cloretos”, Relatório de estágio *Prodep III*, FEUP/CIN, 2003.

Araújo, Ruben – “Desenvolvimento de uma unidade de determinação da permeabilidade de películas de tinta ao CO₂”, Relatório de estágio *Prodep III*, FEUP/CIN, 2003.

Rodrigues, Maria Paula – “Caracterização de tinta para protecção do betão – Apreciação da “Tinta 1 54-410” de cor branca”, LNEC, Lisboa, 2002.

Apêndice A – Recta de calibração do eléctrodo de condutividade

O eléctrodo foi calibrado recorrendo a várias soluções de cloreto de sódio (NaCl) de distintas concentrações que variaram desde 0.01 M até 2.5 M como se pode ver na Tabela seguinte.

Tabela 7 – Concentrações das soluções de NaCl para a recta de calibração e as massas necessárias deste sal para as suas preparações.

[NaCl] (M) (tórica)	m (NaCl) (g) (teórica)	m (NaCl) (g) (prática)	[NaCl] (M) (prática)	[NaCl] (ppm) (prática)	Condutividade (mS/cm)
0.01	0.0584	0.0585	0.010	585.00	1.24
0.05	0.2922	0.2923	0.050	2923.00	5.7
0.10	0.5844	0.5845	0.100	5845.00	10.72
0.15	0.8766	0.8766	0.150	8766.00	15.42
0.20	1.1688	1.1688	0.200	11688.00	20.1
0.25	1.4610	1.4611	0.250	14611.00	24.2
0.30	1.7532	1.7533	0.300	17533.00	28.1
0.40	2.3376	2.3378	0.400	23378.00	35.9
0.50	2.9220	2.9223	0.500	29223.00	43.2
1.00	5.8440	5.8444	1.000	58444.00	74.7
1.50	8.7660	8.7663	1.500	87663.00	99.6
2.00	11.6880	11.6881	2.000	116881.00	121.3
2.50	14.6100	14.6104	2.500	146104.00	136.7

Fazendo uma representação gráfica da condutividade das várias soluções em função da sua concentração (Figura 14) verifica-se que esta variação apenas é linear para baixas concentrações (inferiores a 0.25 M).

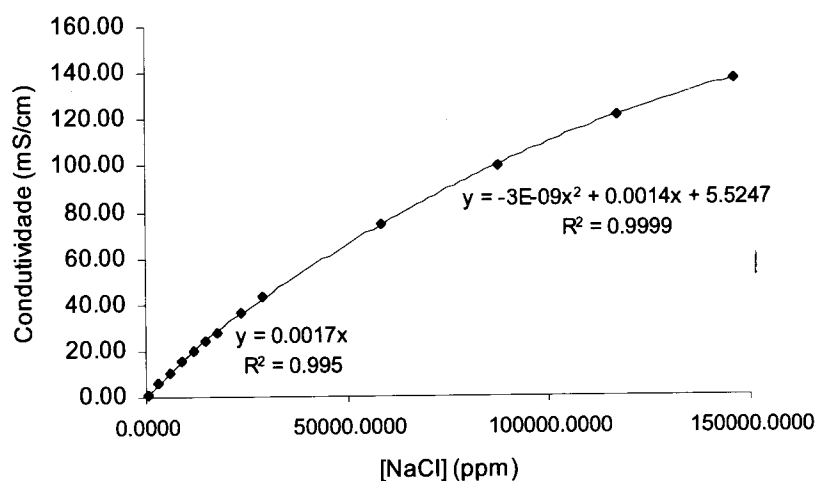


Figura 14 – Representação gráfica da condutividade em função da concentração e curva de calibração do eléctrodo de condutividade.

A Figura seguinte mostra uma ampliação da zona de baixas concentrações onde a variação da condutividade com a concentração é linear, como já foi referido.

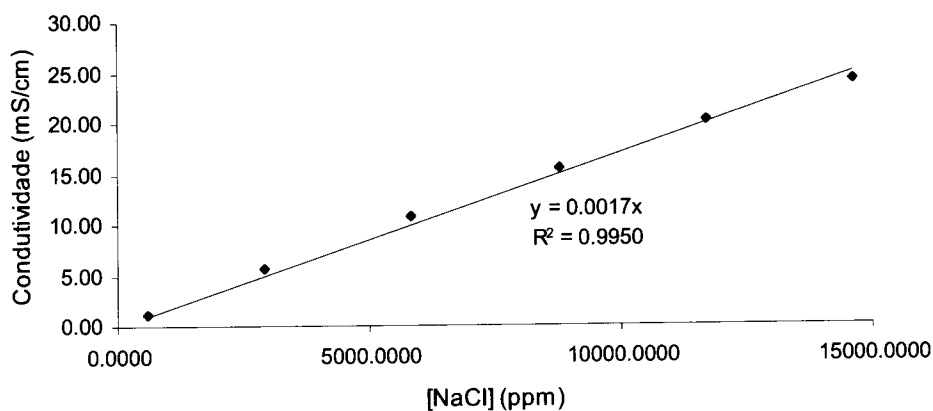


Figura 15 – Ampliação da zona de baixas concentrações da Figura anterior e recta de calibração do eléctrodo para esta gama de valores.

Apêndice B – Procedimento experimental para funcionamento da unidade de permeação aos iões cloreto

1. Determinar a recta de calibração para o eléctrodo, com soluções de cloreto de sódio (NaCl) de diferentes concentrações, desde 0.01 M até 2.5 M. (Este procedimento não se efectua sempre que se utiliza a célula de permeabilidade aos iões cloreto)
2. Aplicar o produto a ensaiar sobre papel *Kraft*, com o auxílio de um aplicador de barra, em duas demãos cruzadas. O período de secagem entre demãos é o recomendado no boletim técnico, salvo acordo contrário entre as partes interessadas. A espessura a aplicar dever ser tal que permita obter em seco a espessura recomendada no boletim técnico para o respectivo produto. Durante a aplicação o suporte deve estar fixo por meio de uma placa de sucção plana (mesa de vácuo).
3. Deixar a tinta secar, a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % de humidade, pelo período mínimo de 7 dias.
4. Cortar o papel *Kraft* de acordo com as dimensões da célula de permeação (9 cm de diâmetro).
5. Determinar a espessura da película de tinta com o micrómetro: medir a espessura do papel, medir a espessura do conjunto, e por diferença determinar a espessura da película seca de tinta.
6. Colocar na câmara inferior o eléctrodo e a barra magnética.
7. Colocar o provete na célula de permeação com a superfície pintada voltada para a câmara inferior. Fixá-lo devidamente com o anel de acrílico.
8. Colocar a câmara superior sobre a inferior e fechar convenientemente a célula de permeação.
9. Encher a seringa com água destilada e pesar.
10. Encher a câmara inferior. Ter o cuidado de não deixar nenhuma bolha de ar no seu interior.
11. Pesar a seringa. Determinar o volume da câmara inferior.
12. Encher a seringa com água destilada e pesar.
13. Encher o reservatório de água.

14. Pesar a seringa. Determinar o volume do reservatório de água.
15. Encher a seringa com a solução de cloreto de sódio a 2.5 M (dissolver 146.100 g de NaCl em 1000.00 ml de água destilada) e pesar.
16. Encher a câmara superior.
17. Pesar a seringa. Determinar o volume da câmara superior.
18. Colocar a célula no agitador magnético.
19. Ligar o eléctrodo ao condutivímetro e ligar este último.
20. Na pasta *cloretos*, no computador pertencente a esta unidade, abrir o programa *Aplicação*. Iniciar a gravação dos dados num ficheiro (atribuir nome ao ficheiro) com o intervalo de tempo de gravação pretendido (seleccionar no programa o valor pretendido). O Ensaio deverá decorrer pelo menos uma semana (se, passadas 48 horas, o equilíbrio já tiver sido atingido, pode dar-se o ensaio por terminado).
21. Terminado o ensaio, lavar convenientemente a célula e deixar o eléctrodo mergulhado em água destilada.

A Figura seguinte ilustra um esquema da célula de cloretos.

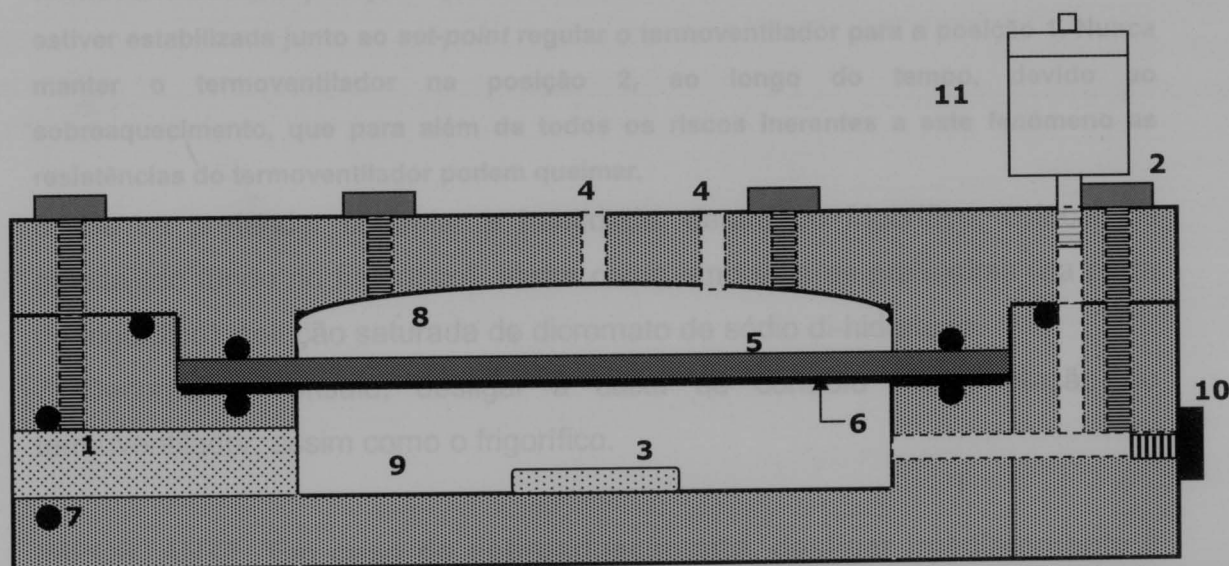


Figura 16 – Representação esquemática da célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos iões cloretos 1 – localização do eléctrodo; 2 – parafusos; 3 – barra magnética; 4 – respiro; 5 – anel de acrílico; 6 – suporte (papel Kraft) + filme de tinta; 7 – o-rings; 8 – solução salina; 9 – água destilada; 10 – orifício lateral para alimentação da câmara inferior; 11 – reservatório de água destilada.

Apêndice C – Procedimento experimental para funcionamento da estufa da unidade de permeação aos iões cloreto

Todas as fichas, tomadas e ligações estão devidamente identificadas, com etiquetas, de modo a que não surjam dúvidas.

1. Ligar o frigorífico e regulá-lo para a posição 3 (temperatura intermédia).
2. Verificar todas as ligações à caixa de controlo (principalmente a da ventoinha e da resistência do termoventilador).
3. Ligar a caixa de controlo / alimentação do termoventilador.
4. Definir, no controlador, o valor do *set-point*, que no presente estudo é 23 °C.
5. Se a temperatura lida pelo termopar for muito inferior à definida no controlador, ligar as duas resistências do termoventilador (colocar o termoventilador na posição 2); Se a temperatura lida pelo termopar foi próxima do *set-point*, ligar apenas uma resistência do termoventilador (colocar o termoventilador na posição 1). **NOTA:** Quando a temperatura no interior do frigorífico estiver estabilizada junto ao *set-point* regular o termoventilador para a posição 1. Nunca manter o termoventilador na posição 2, ao longo do tempo, devido ao sobreaquecimento, que para além de todos os riscos inerentes a este fenómeno as resistências do termoventilador podem queimar.
6. Se se pretender controlar a humidade, dentro do frigorífico, colocar na gaveta (do fundo do frigorífico), assim como em todas as prateleiras (da porta do frigorífico), solução saturada de dicromato de sódio di-hidratado.
7. Decorrido o ensaio, desligar a caixa de controlo / alimentação do termoventilador, assim como o frigorífico.

IMPORTANTE: Em caso de sobreaquecimento, desligar imediatamente a caixa de controlo / alimentação do termoventilador. Manter o frigorífico ligado até que a temperatura baixe. Quando se atingir uma temperatura próxima dos 20 °C desligar o frigorífico e apurar as causas do sobreaquecimento. Em caso de sobreaquecimento, desligar imediatamente a caixa de controlo da temperatura, verificar a ligação das

resistências do termoventilador à caixa de controlo e abrir o frigorífico para averiguar qual o estado das resistências do termoventilador.

Não voltar a utilizar o sistema enquanto o problema não estiver solucionado.

Apêndice D – Exemplo de cálculo para a determinação da permeabilidade de tintas aos íons cloreto

O programa permite-nos adquirir os seguintes dados: tempo, em segundos; condutividade, em mS/cm; temperatura, em °C. Estes dados são gravados num ficheiro de texto e, posteriormente, tratados numa folha de *Excel*.

Como o tempo começa a decorrer mal se abra o programa, e esse valor não corresponde forçosamente ao primeiro valor que nos interessa, é necessário “zerar” o tempo, ou seja, descontar o valor da primeira célula do tempo a todas as outras.

Com as colunas obtidas até este momento, estamos em condições de fazer os gráficos da variação da temperatura e condutividade em função do tempo. O primeiro interessa para ver qual a variação sofrida pela temperatura, que no presente estudo deve manter-se constante. O segundo serve para ver qual a evolução da condutividade no decorrer do ensaio. A seguinte Figura mostra um exemplo de gráfico obtido para este ensaio.

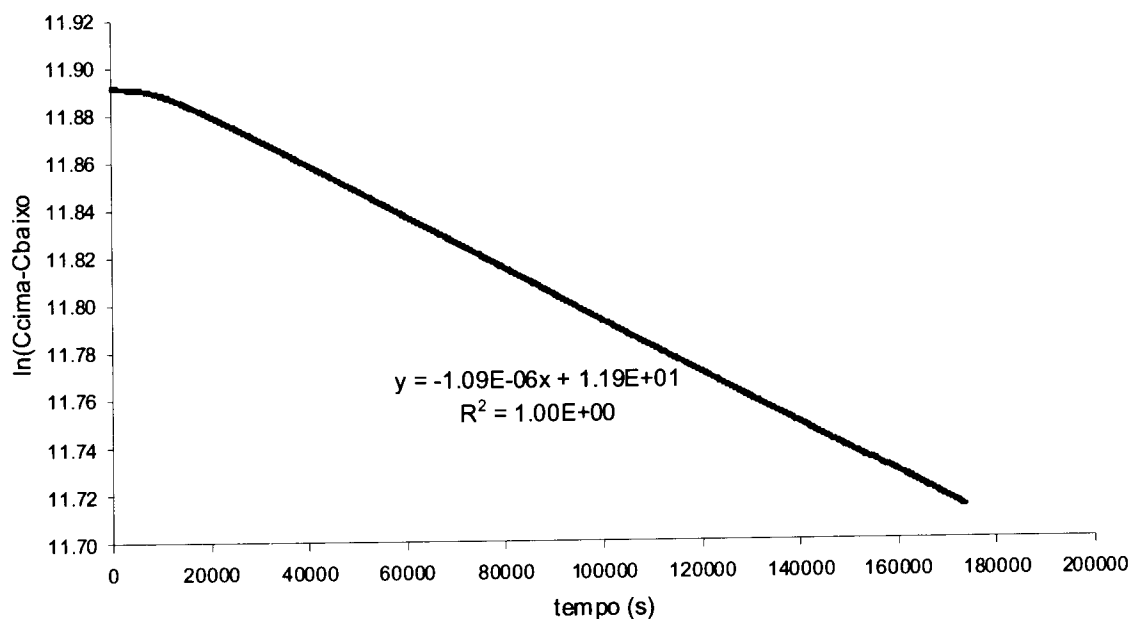


Figura 17 – Representação gráfica de $\ln(C_{\text{cima}} - C_{\text{baixo}})$ em função do tempo e respectivo ajuste, na zona linear, para a tinta R com 536.0 μm de espessura seca.

A condutividade, como já foi referido, lê-se na câmara inferior e vai corresponder aos iões que passaram através do filme de tinta da câmara superior para a inferior. Deste modo, e através da recta de calibração, (39), pode converter-se a condutividade em concentração de NaCl na câmara inferior.

$$\text{Condutividade (mS/cm)} = 1.710 \times 10^{-3} \cdot \text{Concentração (ppm)} \quad (39)$$

Logo,

$$C_{\text{baixo}} = \frac{\text{Condutividade}}{1.71 \times 10^{-3}} \quad (40)$$

Fazendo um balanço material à câmara superior, constata-se que a concentração da solução de NaCl nesta câmara varia, no decorrer do ensaio, do seguinte modo:

$$C_{\text{cima}} = \frac{C_{\text{cima}}^{\text{inicial}} \cdot V_{\text{cima}} - C_{\text{baixo}} \cdot V_{\text{baixo}}}{V_{\text{cima}}} \quad (41)$$

De acordo com a expressão (15), para se obter o valor da permeabilidade é necessário representar graficamente $\ln(C_{\text{cima}} - C_{\text{baixo}})$ em função do tempo.

$$\ln(C_{\text{cima}} - C_{\text{baixo}}) = -\frac{L_e \cdot A}{l} \left(\frac{1}{V_{\text{cima}}} + \frac{1}{V_{\text{baixo}}} \right) \cdot t + \ln(C_{\text{cima}}^{\text{inicial}} - C_{\text{baixo}}^{\text{inicial}}) \quad (15)$$

Como se pode constatar esta é a equação de uma recta, deste modo, ajusta-se uma recta aos valores obtidos. Como são conhecidos todos os parâmetros da equação (15) excepto a permeabilidade é fácil determiná-la.

Sabendo que a área de permeação é de 43.0 cm^2 e a espessura do filme (determinada através de um micrómetro), retira-se então o valor da permeabilidade do conjunto suporte + tinta (L_c) aos iões cloreto,

$$L_c = - \frac{\text{declive} \cdot l}{A \cdot \left(\frac{1}{V_{\text{cima}}} + \frac{1}{V_{\text{baixo}}} \right)} \quad (42)$$

A permeabilidade aos iões cloreto do filme de tinta (L_f) é obtida da seguinte forma:

$$\frac{l_c}{L_c} = \frac{l_f}{L_f} + \frac{l_s}{L_s} \Rightarrow L_f = l_f \frac{1}{\frac{l_c}{L_c} - \frac{l_s}{L_s}} \quad (43)$$

Para avaliar a qualidade do ajuste determinou-se o erro do declive da recta de ajuste. Este erro foi calculado recorrendo a uma análise estatística dos resultados.

As seguintes Figuras representam uma folha de *Excel* onde foram realizados os cálculos para a tinta 1 (70.4 µm de espessura do filme seco).

	A	B	C	D	E	F	G
	Tempo (s)	Condutividade(mS/cm)	Temperatura (°C)	tempo (s)	Cbaixo (ppm)	Ccima (ppm)	ln (Ccima-Cbaixo)
1	621.577026	0.0261	16.1	0	15.26208687	146087.6960	11.8918579
2	636.612976	0.0283	16.200001	15.03595	16.5485463	146086.3217	11.89183969
3	651.625977	0.0305	16.200001	30.048951	17.83500573	146084.9475	11.89182147
4	666.643005	0.032	16.200001	45.065979	18.71213716	146084.0105	11.89180905
5	681.663025	0.0334	16.200001	60.085999	19.53079316	146083.1359	11.89179746
6	696.677979	0.0343	16.200001	75.100953	20.05707202	146082.5737	11.89179001
7	711.69397	0.0352	16.200001	90.116944	20.58335088	146082.0115	11.89178255
8	726.708984	0.0358	16.200001	105.131958	20.93420345	146081.6367	11.89177758
9	741.726013	0.0358	16.200001	120.148987	20.93420345	146081.6367	11.89177758
10	756.742004	0.0357	16.200001	135.164978	20.87572802	146081.6992	11.89177841
11	771.757996	0.036	16.200001	150.18097	21.0511543	146081.5118	11.89177593
12	786.773987	0.036	16.200001	165.196961	21.0511543	146081.5118	11.89177593
13	801.789978	0.0372	16.200001	180.212952	21.75285945	146080.7622	11.89176599
14	816.80603	0.0367	16.200001	195.229004	21.46048231	146081.0745	11.89177013
15	831.822021	0.0366	16.299999	210.244995	21.40200688	146081.1370	11.89177096
16	846.838013	0.0371	16.299999	225.260987	21.69438402	146080.8246	11.89176682
17	861.854004	0.0373	16.299999	240.276978	21.81133488	146080.6997	11.89176516
18	876.870972	0.0361	16.299999	255.293946	21.10962973	146081.4493	11.89177751
19	891.887024	0.0358	16.299999	270.309998	20.93420345	146081.6367	11.89177758
20	906.906006	0.0364	16.299999	285.32898	21.28505602	146081.2619	11.89177262
21	921.921021	0.0368	16.299999	300.343995	21.51895773	146081.0120	11.8917693
22	936.937012	0.0363	16.299999	315.359986	21.22658059	146081.3244	11.89177344
23	951.953003	0.0364	16.299999	330.375977	21.28505602	146081.2619	11.89177262
24	966.968994	0.037	16.299999	345.391968	21.63590859	146080.8871	11.89176765
25	981.984985	0.0365	16.299999	360.407959	21.34353145	146081.1994	11.89177179

Figura 18 – Folha de *Excel* dos cálculos da tinta 1 (70.4 µm de espessura do filme seco).

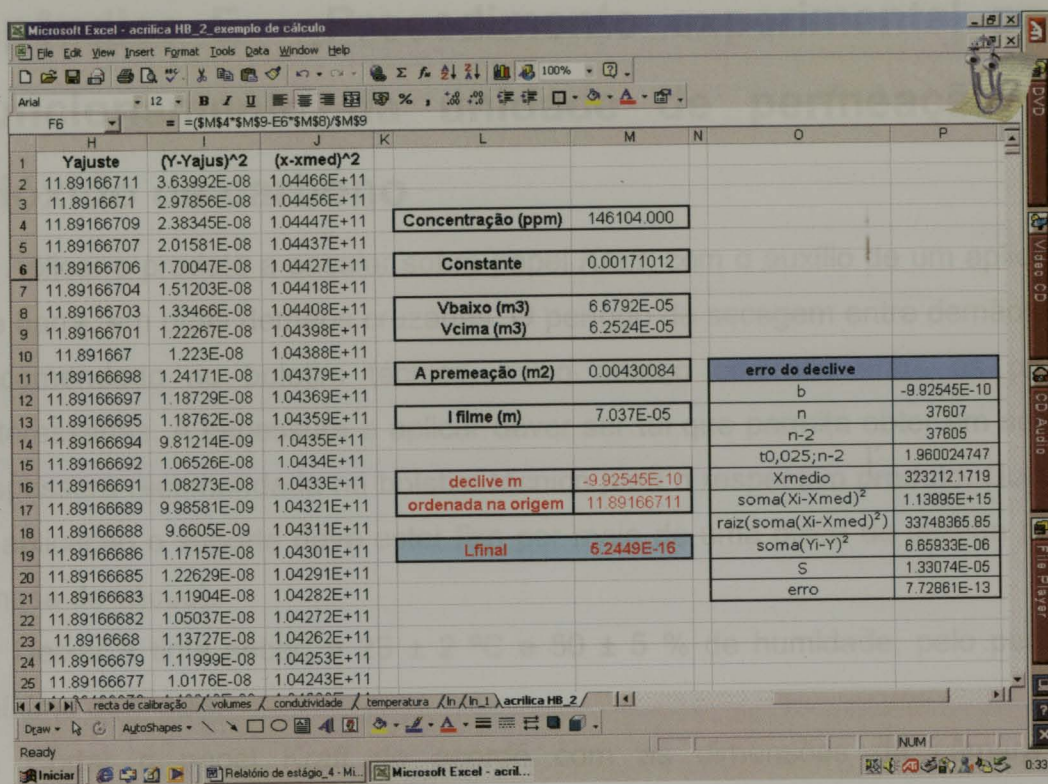


Figura 19 – Folha de Excel dos cálculos da tinta 1 (70.4 μm de espessura do filme seco) e cálculo do erro do ajuste efectuado.

Apêndice E – Procedimento experimental para funcionamento da unidade de permeação ao dióxido de carbono

1. Aplicar o produto a ensaiar sobre papel *Kraft*, com o auxílio de um aplicador de barra, em duas demãos cruzadas. O período de secagem entre demãos é o recomendado no boletim técnico, salvo acordo contrário entre as partes interessadas. A espessura a aplicar deve ser tal que permita obter em seco a espessura recomendada no boletim técnico para o respectivo produto. Durante a aplicação o suporte deve estar fixo por meio de uma placa de sucção plana (mesa de vácuo).
2. Deixar a tinta secar, a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % de humidade, pelo período mínimo de 7 dias.
3. Cortar o papel *Kraft* de acordo com as dimensões da câmara de permeabilidade (9 cm de diâmetro).
4. Determinar a espessura da película de tinta com o micrómetro: medir a espessura do papel, medir a espessura do conjunto, e por diferença determinar a espessura da película seca de tinta.
5. Colocar o provete na célula de permeação com a superfície pintada voltada para a câmara superior. Fixá-lo devidamente com o anel de aço inox.
6. Colocar a câmara superior sobre a inferior e fechar convenientemente a célula de permeação.
7. Fixar a célula de permeação convenientemente na unidade de permeação.
8. Ligar o frigorífico, o controlador de temperatura e as fontes de alimentação dos medidores/controladores de caudal assim como dos sensores de pressão e o detector de dióxido de carbono.
9. Abrir na pasta *Permeabilidade ao CO₂* do computador pertencente a este equipamento, o programa o programa *Permeabilidade ao CO₂*.
10. Limpar a célula fazendo passar azoto em ambas as câmaras (direccionar a válvula de 3 vias para a parede lateral esquerda da unidade).
11. Terminada a limpeza da célula, fazer a mistura de 15 % de CO₂ em N₂ com base nas pressões parciais.

12. Direcção a válvula de 3 vias para a célula de permeação. Seleccionar no programa os caudais aos quais pretende realizar o ensaio. Iniciar a gravação dos dados num ficheiro (atribuir nome ao ficheiro) com o intervalo de tempo de gravação pretendido (seleccionar no programa o valor pretendido). O ensaio deverá decorrer até se atingir o estado estacionário.

13. Terminado o ensaio, Fechar todas as válvulas e desligar o equipamento.

IMPORTANTE: Esta unidade possui uma estufa semelhante à da unidade de permeação aos iões cloreto! Ver no Apêndice C como funcionar com a estufa, quais os cuidados a ter e como proceder em situações anómalas.

são armazenados num ficheiro de texto

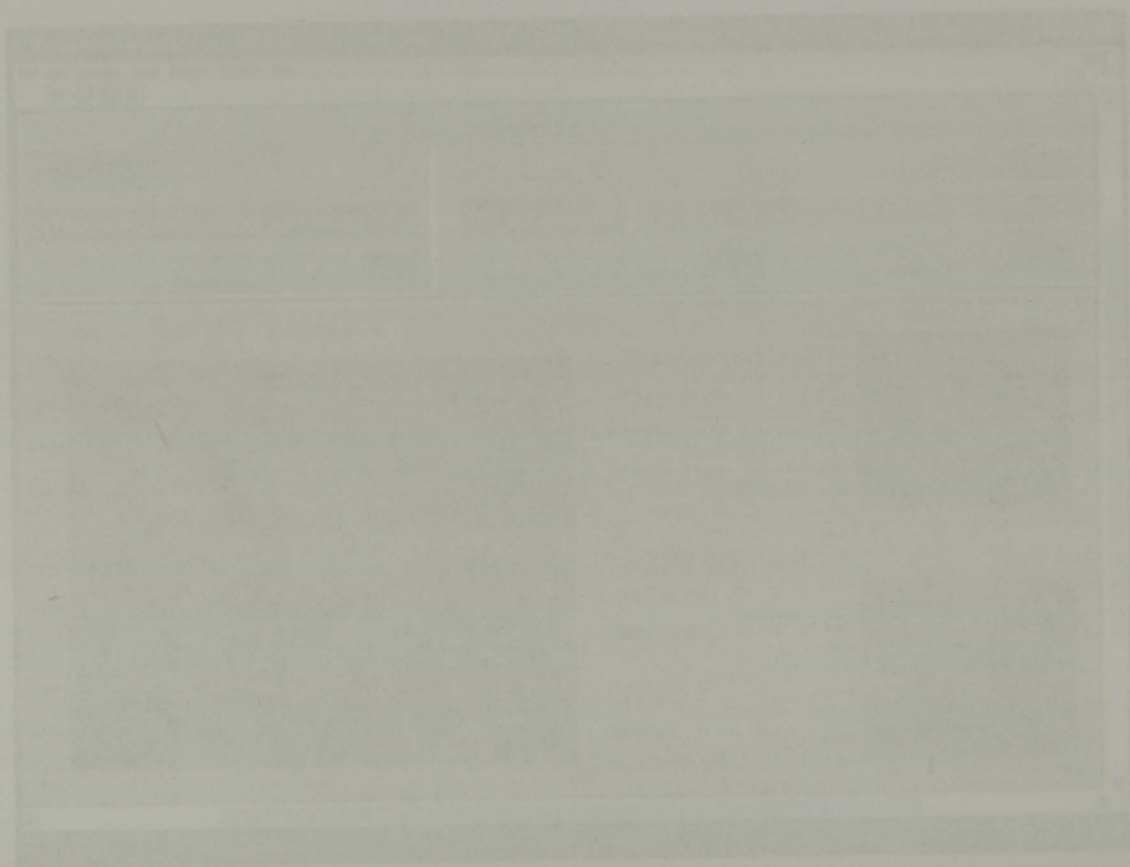


Figura 20 – Programa de aquisição de dados da unidade de permeação ao dióxido de carbono, realizado em LabView.

Apêndice F – Front Page do programa desenvolvido em LabView para a unidade de permeação ao dióxido de carbono

O programa de aquisição de dados foi desenvolvido em *LabView*. Para a determinação da permeabilidade de filme de tinta ao dióxido de carbono é necessário adquirir a concentração de dióxido de carbono na corrente da câmara inferior, a temperatura e pressão da mesma corrente, os caudais das câmaras superior e inferior da célula de permeação assim como as pressões no interior das mesmas câmaras e do tanque de mistura. Os dados recolhidos são armazenados num ficheiro de texto.

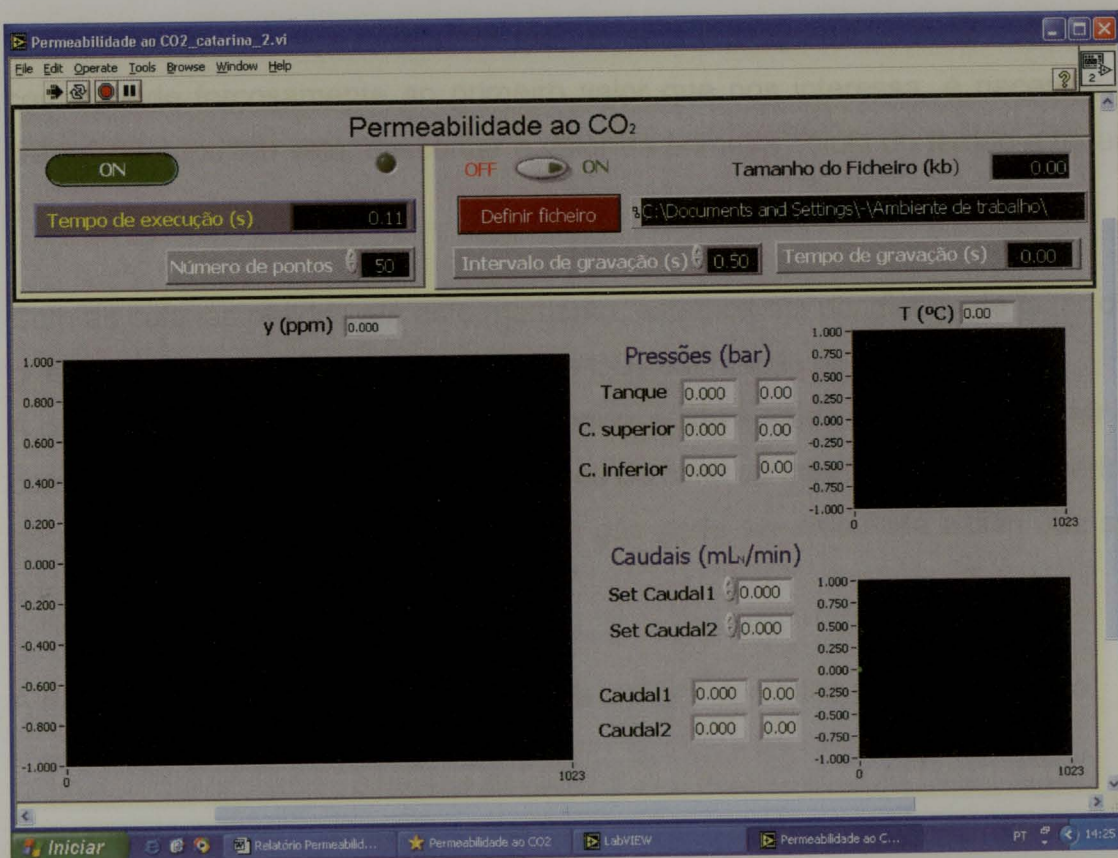


Figura 20 – Programa de aquisição de dados da unidade de permeação ao dióxido de carbono, realizado em *LabView*.

Apêndice G – Exemplo de cálculo para a determinação da permeabilidade de tintas ao dióxido de carbono

O programa permite-nos adquirir os seguintes dados: tempo (t), em segundos; concentração de CO_2 (y), em ppm; temperatura (T), em $^{\circ}\text{C}$; pressão (P), em kPa, na corrente de saída da câmara inferior; pressão, em bar, nas câmaras superior (p_{Sup}) e inferior (p_{Inf}) e no tanque de mistura (p_T); caudal, em mL/min, alimentado às câmaras inferior (Q_{Inf}) e superior (Q_{Sup}). Estes dados são gravados num ficheiro de texto e, posteriormente, tratados numa folha de *Excel*.

Como o tempo começa a decorrer mal se abra o programa, e esse valor não corresponde forçosamente ao primeiro valor que nos interessa, é necessário “zerar” o tempo, ou seja, descontar o valor da primeira célula do tempo a todas as outras.

Com as colunas obtidas até este momento, estamos em condições de fazer os gráficos da variação da concentração de CO_2 em função do tempo.

A concentração de CO_2 , como já foi referido, é lida à saída da câmara inferior e corresponde ao CO_2 que permeou através do filme de tinta, da câmara superior para a inferior. A permeabilidade a este gás pode ser calculada assim que se atinja o estado estacionário.

A Figura seguinte mostra um exemplo de um gráfico obtido para este ensaio:

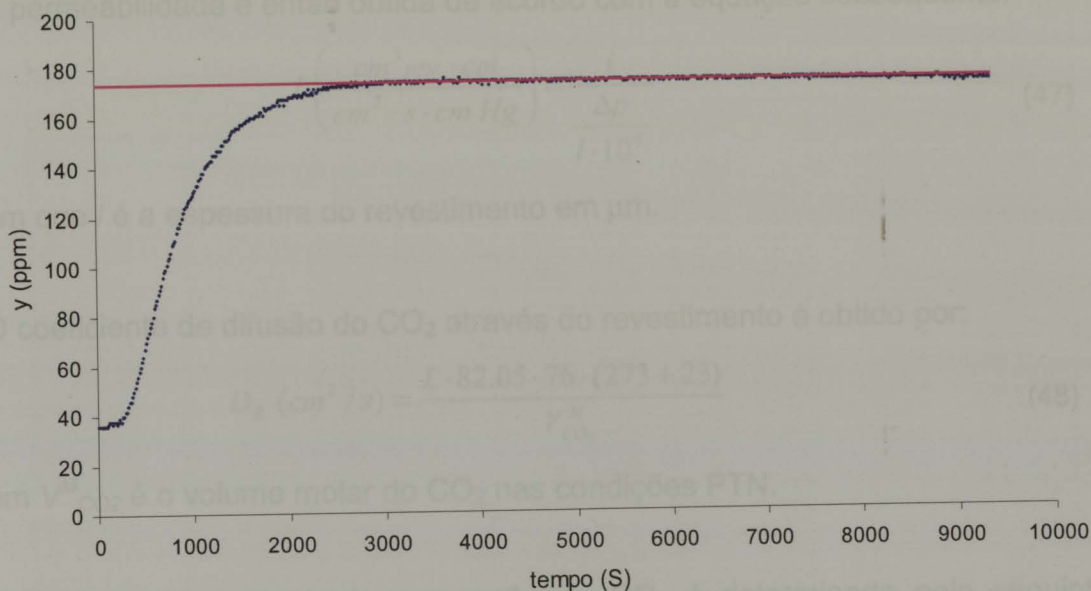


Figura 21 – Representação gráfica da variação da concentração de CO₂ na câmara inferior ao longo do tempo para a tinta C.

O fluxo de CO₂ que atravessa a película de tinta por acção da diferença de concentração estabelecida calcula-se pela seguinte expressão:

$$i \left(\frac{\text{cm}^3_{PTN}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{y_{CO_2} \cdot Q_{Sup} \cdot 273}{10^6 \cdot 60 \cdot (273 + 20) \cdot R} \quad (44)$$

em R é a constante dos gases perfeitos.

Como a diferença de concentração está relacionada com a pressão parcial do gás pela Lei de Henry, pode-se então obter a diferença de pressão parcial pela seguinte equação:

$$\Delta p \text{ (cm Hg)} = \frac{\left(0.15 - \frac{y_{CO_2}}{10^6} \right)}{p_{Inf} \cdot 76} \quad (45)$$

O coeficiente de difusão do CO₂ no ar é determinado através da expressão que se segue:

$$D_{CO_2} \text{ (cm}^2/\text{s)} = 1.395 \cdot 10^{-5} \left(\frac{273 + 23}{273} \right)^{1.6} \cdot 10^4 \quad (46)$$

A permeabilidade é então obtida de acordo com a equação subsequente:

$$L \left(\frac{cm^3_{PTN} \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm Hg} \right) = \frac{i}{\frac{\Delta p}{l \cdot 10^4}} \quad (47)$$

em que l é a espessura do revestimento em μm .

O coeficiente de difusão do CO_2 através do revestimento é obtido por:

$$D_R (cm^2 / s) = \frac{L \cdot 82.05 \cdot 76 \cdot (273 + 23)}{V_{CO_2}^M} \quad (48)$$

em $V_{CO_2}^M$ é o volume molar do CO_2 nas condições PTN.

O factor de resistência à permeação do CO_2 é determinado pela seguinte equação:

$$\mu = \frac{D_{CO_2}}{D_R} \quad (49)$$

A espessura da camada de ar de permeação equivalente pode agora ser obtida:

$$S_D (m) = \mu \cdot l \cdot 10^{-6} \quad (50)$$

O projecto de norma prEN1504-2 refere que a permeabilidade ao CO_2 deve ser expressa em função do μ e S_D .

As seguintes Figuras representam uma folha de Excel onde foram realizados os cálculos para a tinta C.

Figura 22 – Folha de *Excel* dos cálculos da tinta C (113.4 μm secos).

Figura 23 – Folha de *Excel* dos cálculos da tinta C (113.4 μm secos)..



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000088462