



em colaboração com



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Desenvolvimento de uma Unidade de Determinação da Permeabilidade de Películas de Tinta ao CO₂

- Relatório de estágio no âmbito do programa PRODEP III -

Ruben Araújo

Porto, Abril de 2003

54(047.3)
LEQ 2002/ARAr



prodep III

Mais Educação



em colaboração com



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Desenvolvimento de uma Unidade de Determinação da Permeabilidade de Películas de Tinta ao CO₂

- Relatório de estágio no âmbito do programa PRODEP III -

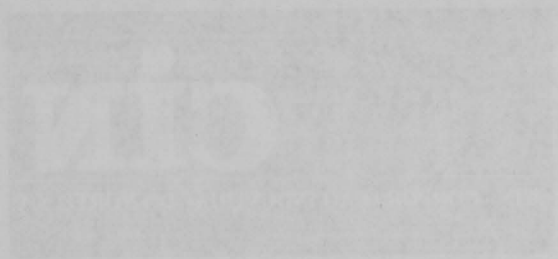
Ruben Araújo
Porto, Abril de 2003



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

54(047.3)/LE9 2002/ARAN

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	88432
CDU	676.017(047.3)
Data	/ /20

Resumo

Os objectivos delineados para o estágio visaram o desenvolvimento de uma unidade destinada à determinação da permeabilidade de películas de tinta ao CO₂. A permeabilidade de tintas ao CO₂ (e outras substâncias) é um dos parâmetros contemplados nas normas que regulam a certificação das tintas, nomeadamente e principalmente para o caso das tintas para exteriores e para a indústria dos transportes. Assim, a unidade assume um papel importante ao nível do "controlo de qualidade" do produto na CIN antes de enviar as tintas para certificação. A importância deste parâmetro deve-se ao facto do CO₂ constituir um agente que promove a corrosão de estruturas, como as armaduras de ferro do betão armado.

Para atingir o objectivo final, o trabalho contemplava o projecto da unidade, a aquisição do equipamento necessário e a implementação do sistema desenvolvido. A unidade proposta baseou-se em sistemas existentes no LEPÆ, que se destinam à determinação de difusividades de gases em membranas, e no método utilizado no LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, que é a entidade responsável pela certificação das tintas em Portugal. Após a avaliação do "projecto", efectuaram-se os contactos necessários para a aquisição do equipamento para posteriormente proceder à montagem do sistema.

A unidade desenvolvida respeita as normas portuguesas e europeias que regulamentam a determinação da permeabilidade ao CO₂ e encontra-se de acordo com o método utilizado no LNEC. Contudo, a nova unidade permite um controlo mais eficiente do caudal de gás através de medidores/controladores de caudal e assegura uma monitorização contínua da concentração de CO₂ na câmara inferior.

- p_{i1} pressão parcial de espécie i (Pa)
- p_{i2} pressão parcial de espécie i em $x=0$ (Pa)
- p_{iL} pressão parcial de espécie i em $x=L$ (Pa)
- K constante dos gases perfeitos
- n espessura de camada de betão equivalente (m)
- n_d espessura de camada de ar de difusão equivalente (m)
- τ coeficiente de sorção da espécie i ($m^3(PTN)/m^3.Pa$)
- T temperatura absoluta (K)
- v velocidade global de transporte por convecção ($m.s^{-1}$)
- v_{di} velocidade de transporte de espécie i por difusão ($m.s^{-1}$)
- V volume (m^3)

Nomenclatura

B'	primeiro coeficiente virial
C'	segundo coeficiente virial
d	diâmetro dos poros (m)
c	concentração de CO ₂ no meio de permeação (m ³ (PTN).m ⁻³)
c_i	concentração da espécie i (mol.dm ⁻³)
$c_{0,i}$	concentração da espécie i na membrana em x=0 (mol.dm ⁻³)
$c_{1,i}$	concentração da espécie i na membrana em x=1 (mol.dm ⁻³)
D	difusividade ou coeficiente de difusão (m ² .s ⁻¹)
D_R	coeficiente de permeação através de películas de tinta (m ² .s ⁻¹)
f_i	fugacidade da espécie i (Pa)
f_r	factor de resistência à permeação (J.s.mol ⁻¹ .m ⁻¹)
J_i	fluxo molar difusivo da espécie i relativo à velocidade de referência u (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
l	espessura da membrana ou película de tinta (m)
L	permeabilidade (m ² .s ⁻¹)
L_e	coeficiente de permeabilidade efectivo ao CO ₂ (m ³ (PTN).m.m ⁻² .Pa ⁻¹)
N_i	fluxo molar da espécie i (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
N_t	fluxo molar global do sistema (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
P	pressão (Pa)
P_i	pressão parcial da espécie i (Pa)
$p_{0,i}$	pressão parcial da espécie i em x=0 (Pa)
$p_{1,i}$	pressão parcial da espécie i em x=1 (bar)
R	constante dos gases perfeitos
S_c	espessura da camada de betão equivalente (m)
S_D	espessura da camada de ar de difusão equivalente (m)
S_i	coeficiente de sorção da espécie i (m ³ (PTN).m ⁻³ .Pa ⁻¹)
T	temperatura absoluta (K)
u	velocidade global de transporte por convecção (m.s ⁻¹)
u_i	velocidade de transporte da espécie i por difusão (m.s ⁻¹)
V	volume (m ³)

x_i	fracção molar da espécie i
z	coeficiente de compressibilidade
z	coordenada segundo a direcção perpendicular à película de tinta (m)
Δc	diferença de concentração de CO_2 no meio de permeação ($\text{m}^3(\text{PTN})\cdot\text{m}^{-3}$)
ΔE	diferença de potencial eléctrico (V)
Δp	diferença de pressão parcial (Pa)
ΔT	diferença de temperatura (K)
$\nabla\mu_i$	gradiente de potencial químico ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
δ_{CO_2}	coeficiente de permeação do CO_2 no ar ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
ϕ_i	coeficiente de fugacidade da espécie i
μ	factor de resistência à difusão
μ_i	potencial químico da espécie i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

3. MÉTODOS DE ESTUDO DA PERMEABILIDADE	10
3.1. Método da célula de transporte ao CO_2	10
4. PROJETO DA UNIDADE DE MEDIÇÃO DA PERMEABILIDADE AO CO_2	13
4.1. Projeto do sistema de unidade	13
4.2. Seleção do equipamento de medição	17
4.3. Controla de temperatura	17
5. CONCLUSÕES	20
REFERÊNCIAS	21

Índice

	Pág.
RESUMO	I
NOMENCLATURA.....	II
ÍNDICE	IV
1. INTRODUÇÃO	1
2. MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	3
2.1. TRANSPORTE DE GASES EM MEIOS NÃO POROSOS	5
2.1.1. Sorção – difusão	6
2.1.2. Fricção.....	7
3. MÉTODOS DE ESTUDO DA PERMEABILIDADE.....	10
3.1. MÉTODO DA CÉLULA DE PERMEACÃO AO CO ₂	10
4. PROJECTO DA UNIDADE DE MEDIÇÃO DA PERMEABILIDADE AO CO₂ ...	13
4.1. PROPOSTA DE ESQUEMA DA UNIDADE	13
4.2. SELECÇÃO DO EQUIPAMENTO DE DETECÇÃO	17
4.3. CONTROLO DA TEMPERATURA	17
5. CONCLUSÕES.....	20
REFERÊNCIAS.....	21

1. Introdução

As tintas podem ser definidas como sendo misturas pigmentadas cujas propriedades permitem que se convertam em películas sólidas e opacas, com poder de decoração e protecção das superfícies onde forem aplicadas. A sua constituição engloba várias substâncias que possuem diferentes funções na determinação das características finais da tinta. Podem-se discriminar os seguintes constituintes: pigmentos, veículo fixo (ou ligante) e volátil (solvente e/ou diluente), cargas e aditivos. A proporção de cada um destes constituintes na tinta depende da qualidade final, da finalidade do produto e dos inevitáveis factores económicos.

Os **pigmentos** são partículas responsáveis pela opacidade e pela cor da tinta. Pode-se recorrer a substâncias de natureza diversa como os pigmentos orgânicos (compostos azo-, p.e.) ou inorgânicos (p.e., o dióxido de titânio), que conferem à tinta um bom poder de cobertura e uma boa resistência à luz e às variações climáticas, e os pigmentos anticorrosivos (p.e. óxido de ferro ou alumínio) cuja finalidade é evitar a corrosão electroquímica por inibição da reacção catódica.

Os **ligantes** são os constituintes da tinta responsáveis pela formação de uma película sólida e pela sua aderência à superfície em que é aplicada. Podem consistir em diversas substâncias poliméricas, desde as naturais até às sintéticas, passando pelas artificiais. Estão relacionados com características da película seca como a permeabilidade, brilho, elasticidade e dureza.

Os **veículos voláteis** compreendem os líquidos (orgânicos ou água) que se evaporam durante o processo de secagem e que são responsáveis pela obtenção das características reológicas desejadas para as tintas. Podem distinguir-se os solventes e os diluentes. Os solventes têm por finalidade a dissolução e dispersão do ligante, enquanto os diluentes, que podem ser adicionados durante o processo de fabrico ou antes da aplicação, reduzem a viscosidade da tinta.

A introdução das **cargas** na formulação das tintas tem por objectivo alterar algumas das suas propriedades, como a durabilidade da tinta, a impermeabilidade, o comportamento anti-corrosivo e a resistência à abrasão. Algumas das cargas mais utilizadas são o sulfato de bário e o carbonato de cálcio.

Os **aditivos** são substâncias presentes em pequenas quantidades que melhoram as condições de aplicação e as características da película seca. Podem contribuir para o aumento da resistência da película à radiação UV, a fungos ou algas, facilitar o processo de secagem e reduzir a formação de espuma durante a aplicação.

A aplicação de tintas sobre as superfícies pode assumir diversas finalidades, como a decoração, a limpeza, iluminação e protecção, entre outras.

A função protectora das tintas é muito importante, nomeadamente no caso de estruturas metálicas ou de betão armado, ao nível da prevenção da degradação de estruturas por acção do meio ambiente, do vapor de água, de produtos químicos e outros agentes agressivos. Um dos agentes agressivos é o CO_2 , que é responsável pela destruição da película protectora que inibe a estrutura metálica em relação ao fenómenos de corrosão. A aplicação das tintas tem por objectivo impedir que o CO_2 atinja as armaduras do betão armado e consequentemente destrua a película protectora. Assim, é necessário avaliar a resistência que a tinta oferece à passagem do CO_2 através de ensaios de permeabilidade da tinta.



Figura 2.1. Representação esquemática de dois meios separados por uma membrana.

No estudo da transferência de massa pode discriminar-se os meios de permeação não porosos (ou densos) e os porosos. De realçar que a utilização do termo "não poroso" não significa que o meio seja totalmente denso, pois existem meios de densidade moderada que permitem o transporte das substâncias. A distinção entre os dois casos baseia-se no diâmetro dos seus poros em relação ao meio. Assim, consideram-se que os meios densos possuem porosidade caracterizada por diâmetros inferiores a 2 nm enquanto os meios porosos encontram-se definidos por meios ($2 < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm).

Nos casos em que os meios não são porosos ou densos, a transferência de massa é função de natureza química e de estrutura molecular do soluto e das propriedades das moléculas transportadas. Para películas de tinta pode con-

2. Mecanismo de transferência de massa

A capacidade de protecção proporcionada pelas películas de tinta está intimamente relacionada com as propriedades da transferência de massa através da tinta. Os mecanismos de transferência de massa, por sua vez, dependem das características físicas da película, como o caso da porosidade, sendo por isso, necessário avaliar quais os mecanismos que regem o transporte.

A transferência de massa através de um meio sólido resulta da imposição de uma força directriz baseada numa diferença de potencial químico, caracterizada por um gradiente de pressão, concentração, temperatura ou potencial eléctrico (Figura 2.1). A geração de uma força directriz conduz a um transporte de massa por difusão ou convecção. O processo de difusão consiste na mistura espontânea das moléculas, iões ou outras partículas de pequenas dimensões, por movimento 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 processo de difusão (convecção livre).

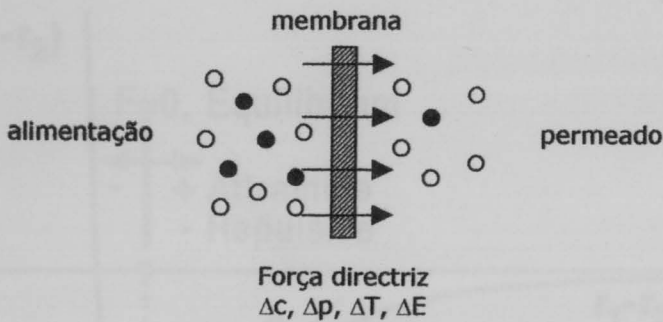


Figura 2.1. Representação esquemática de dois meios separados por uma membrana.

No estudo da transferência de massa pode discriminar-se os meios de permeação não porosos (ou densos) e os porosos. De realçar que a utilização do termo "não poroso" não significa que o meio seja totalmente denso, pois existem poros de dimensões moleculares que permitem o transporte das substâncias. A distinção entre os dois casos baseia-se no diâmetro dos poros existentes no meio. Assim, considera-se que os meios densos possuem microporos caracterizados por diâmetros inferiores a 2 nm enquanto os meios porosos encontram-se definidos por meso ($2 < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm).

Nos casos em que 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 pode con-

siderar-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.

Para meios porosos, como o betão, os mecanismos de transferência de massa depende da dimensão e distribuição de poros, da intensidade da força directriz e da interacção meio de permeação/substância permeante. Assim, podem distinguir-se 4 tipos de mecanismos:

- difusão molecular;
- difusão de Knudsen;
- escoamento viscoso;
- difusão superficial.

Os mecanismos que se desenvolvem em cada tipo de membrana podem perceber-se por análise das curvas de potencial de Lennard-Jones. Quando as moléculas se encontram junto da superfície de um adsorvente ou de outra molécula, sofrem um abaixamento do seu potencial de Lennard-Jones (Figura 2.2), sendo este o motivo pelo qual as moléculas sofrem adsorção.

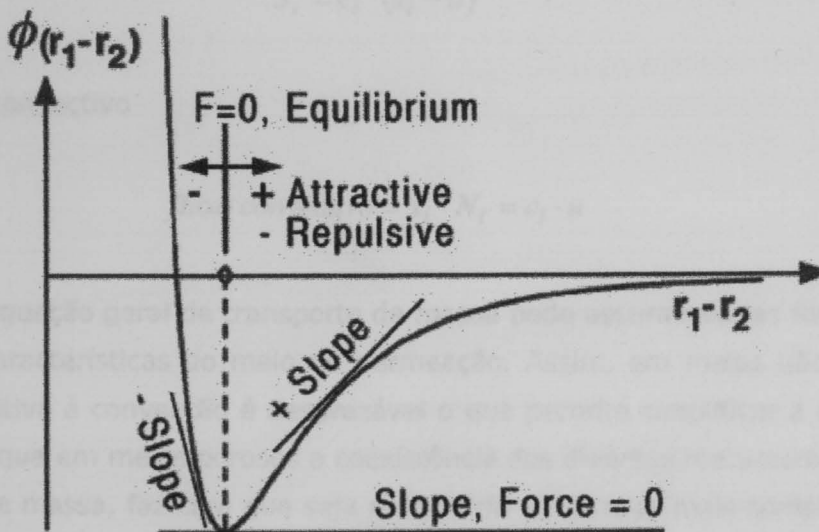


Figura 2.2. Curvas de potencial de Lennard-Jones.

Na presença de meso ou macroporos, o potencial de Lennard-Jones das partículas não é influenciado pela distância entre as paredes dos poros, pelo que existem partículas que podem apresentar potencial nulo e como tal não sofrem adsorção. No entanto, haverá outras que se encontrando mais próximas das paredes apresentarão potencial negativo e são adsorvidas. Assim no caso de meios porosos,

verifica-se o transporte de massa por qualquer um dos mecanismos referidos anteriormente.

Na presença de microporos, a distância entre as paredes é pequena o que faz com que as moléculas se encontrem junto a estas. Nesta situação, o potencial de Lennard-Jones é influenciado pelas paredes, não se anulando. Assim, as moléculas possuirão sempre potencial negativo, ocorrendo adsorção. Este é o processo que se verifica nos meios não porosos, devido ao diâmetro diminuto dos poros existentes, pelo que as substâncias permeadas (gás, vapor ou líquido) são transportadas na forma adsorvida, sendo o mecanismo de transporte o da difusão superficial.

No caso geral, o fluxo molar total da espécie i através duma membrana que separa duas fases é dado pela soma dos fluxos difusivo e convectivo:

$$N_i = c_i \cdot u_i = c_i \cdot (u_i - u) + c_i \cdot u = J_i + x_i \cdot N_t \quad (2.1)$$

sendo o fluxo difusivo, J_i , dado por

$$J_i = c_i \cdot (u_i - u) \quad (2.2)$$

e o fluxo convectivo

$$\text{fluxo convectivo} = x_i \cdot N_t = c_i \cdot u \quad (2.3)$$

A equação geral de transporte de massa pode assumir várias formas consoante as características do meio de permeação. Assim, em meios não porosos, o termo relativo à convecção é desprezável o que permite simplificar a equação 2.1 enquanto que em meios porosos a coexistência dos diversos mecanismos de transferência de massa, faz com que seja necessário um estudo mais complexo. De seguida, analisa-se o transporte de massa em meios não porosos, já que as características das películas secas de tinta permitem classificá-la como não porosa.

2.1. Transporte de gases em meios não porosos

Como se referiu anteriormente, as películas de tintas podem considerar-se como meios de permeação não porosos, pelo que o mecanismo de massa predominante é 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 do mecanismo de difusão pode ser efectuada segundo duas "teorias": sorção – difusão e fricção.

2.1.1. Sorção – difusão

O transporte por difusão de gases ideais através de membranas pode ser descrito em termos dum 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

$$c_i = S_i \cdot p_i \quad (2.4)$$

A descrição mais simples do processo de difusão de gases através de uma estrutura não porosa é a denominada 1ª lei de Fick

$$J_i = -D \cdot \frac{dc}{dz} \quad (2.5)$$

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).

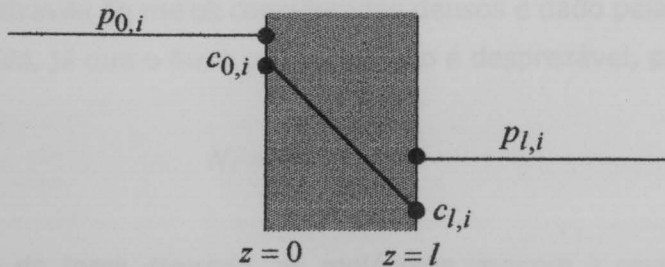


Figura 2.3. Transferência de massa através de uma membrana não porosa (estado estacionário).

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

$$J_i = D_i \cdot \frac{(c_{0,i} - c_{l,i})}{l} \quad (2.6)$$

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

$$J_i = D_i \cdot S_i \cdot \frac{(p_{0,i} - p_{l,i})}{l} \quad (2.7)$$

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

$$\text{Permeabilidade } (L) = \text{coeficiente de sorção } (S) \times \text{Difusividade } (D) \quad (2.8)$$

então a equação (2.7) reduz-se a

$$J_i = L_e \cdot \frac{(p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = L_e \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (2.9)$$

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

2.1.2. 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 expressão (2.2), sendo que u é nulo, já que o fluxo por convecção é desprezável, pelo que

$$N_i = c_i \cdot u_i \quad (2.10)$$

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

$$u_i = -\frac{1}{f_r} \cdot \nabla \mu_i \quad (2.11)$$

pelo que, combinando com (2.10), resulta

$$N_i = -\frac{c_i}{f_r} \cdot \nabla \mu_i \quad (2.12)$$

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln f_i \quad (2.13)$$

Combinando as duas expressões anteriores, após derivação da expressão 2.13 e considerando que o fluxo se efectua unicamente segundo o eixo dos z , obtém-se

$$N_i = -\frac{c_i RT}{f_r f_i} \cdot \frac{d f_i}{d z} \quad (2.14)$$

Para o transporte de gases considerados ideais, a fugacidade pode assumir-se igual à pressão parcial. Contudo, para gases não ideais (como o CO_2) a diferença entre a fugacidade e a pressão parcial não pode ser desprezada sendo necessário determinar a fugacidade através de

$$f_i = \phi_i \cdot p_i \quad (2.15)$$

em que ϕ é o coeficiente de fugacidade.

Na tabela seguinte, apresenta-se a diferença entre a pressão e a fugacidade do CO_2 a 300 K e a várias pressões.

Tabela 2.1. Fugacidade do carbono a 300 K e 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

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \quad (2.16)$$

em que z é o factor de compressibilidade

$$z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (2.17)$$

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

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (2.18)$$

A partir da equação (2.14) é possível definir o coeficiente de permeabilidade efectivo. Assumindo que se trata de um gás ideal

$$L_e = \frac{cRT}{f_r P} = \frac{N}{\Delta p/l} \quad (2.19)$$

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.

3. Métodos de estudo da permeabilidade

A unidade de determinação da permeabilidade ao CO_2 baseia-se no método da célula de permeação, já que é o método utilizado pela entidade nacional responsável pela certificação das tintas, o LNEC. No entanto, a medição da permeabilidade de revestimentos ao CO_2 poderia efectuar-se através do método da carbonatação acelerada, no qual se expõe provetes em ambientes com elevadas concentrações de CO_2 , avaliando posteriormente a ocorrência ou não de carbonatação numa dada secção por pulverização com uma solução de fenolftaleína. As zonas carbonatadas apresentam-se incolores, enquanto que as que não sofreram carbonatação, tornam-se rosadas. A eficácia do revestimento pode ser avaliada por comparação das profundidades a que ocorre a carbonatação, em relação aos dados obtidos para provetes não pintados.

3.1. Método da célula de permeação ao CO_2

Este método 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 N_2/CO_2 , e a câmara inferior, é atravessada por um gás isento de CO_2 que funciona como gás de transporte (N_2) (Figura 3.1). Perante estas condições, estabelece-se um fluxo de CO_2 através do provete, no sentido da menor pressão parcial. À saída da câmara inferior, é determinada a concentração de CO_2 no gás de transporte.

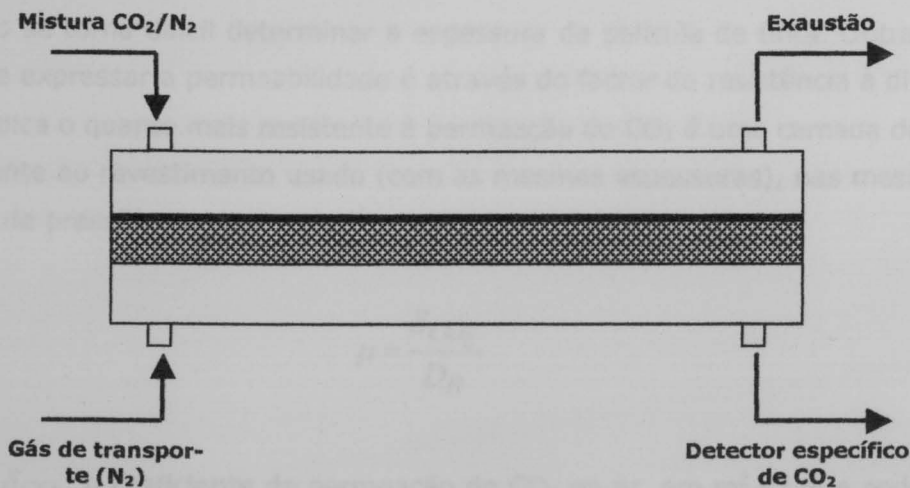


Figura 3.1. Representação esquemática da célula de permeação ao CO_2 .

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 CO_2 no gás de arraste pode ser avaliada de diversas formas, como cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho, gravimetria ou então, como no caso presente, com recurso a um detector específico de CO_2 .

Os ensaios permitem calcular o fluxo de CO_2 que atravessa o provete, em estado estacionário, de modo a que se determine o coeficiente de permeabilidade efectivo L_e por aplicação da expressão (2.19)

$$L_e = \frac{N}{\Delta p / l} \quad (2.19)$$

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

$$N = L_e \cdot R \cdot T \cdot \frac{\Delta c}{l} \quad (3.1)$$

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 das formas de expressar a permeabilidade é através do factor de resistência à difusão, μ , que indica o quanto mais resistente à permeação do CO_2 é uma camada de ar relativamente ao revestimento usado (com as mesmas espessuras), nas mesmas condições de pressão e temperatura:

$$\mu = \frac{\delta_{\text{CO}_2}}{D_R} \quad (3.2)$$

sendo δ_{CO_2} o coeficiente de permeação do CO_2 no ar, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ que pode ser estimado a partir de:

$$\delta_{CO_2} = 1,395 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,60} \quad (3.3)$$

D_R é o coeficiente de permeação do CO_2 através do revestimento em $m^2 \cdot s^{-1}$, dado pela expressão seguinte

$$D_R = L_e \cdot R \cdot T \quad (3.4)$$

Outro parâmetro utilizado para exprimir a permeabilidade ao CO_2 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 CO_2 que o revestimento, sob as mesmas condições:

$$S_D = \frac{\delta_{CO_2} \cdot |\Delta c|}{N \cdot l} = \mu \cdot l \quad (3.5)$$

Há ainda quem opte por apresentar o resultado em termos da camada de betão de difusão equivalente a uma determinada espessura de película de tinta, S_c :

$$S_c = \frac{\mu_{tinta}}{\mu_{betão}} \cdot l_{tinta} \quad (3.6)$$

sendo 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 uma espessura de camada de ar equivalente superior a 50 metros ($S_D > 50$ m).

4. Projecto da unidade de medição da permeabilidade ao CO₂

O trabalho contemplou a elaboração completa do sistema de determinação de permeabilidade ao CO₂, incluindo o projecto da unidade. Face aos prazos inerentes à entrega dos equipamentos, não foi possível testar a eficácia da unidade. Assim, de seguida explicita-se o funcionamento do sistema e referem-se alguns aspectos relativos à montagem da unidade.

4.1. Proposta de esquema da unidade

O "projecto" da unidade de determinação da permeabilidade ao CO₂ baseou-se na estrutura das unidades já existentes no LEPÆ e que são utilizadas por alunos de doutoramento para determinação de difusividades de gases através de membranas. A Figura 4.1 apresenta o esquema inicialmente proposto para a unidade.

Como referido anteriormente, a unidade projectada recorre ao método da célula de permeação pelo que 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 (N₂ e CO₂) e na câmara inferior apenas N₂. Assim, todo o CO₂ 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 os teores estipulados (15% de CO₂ e 85% de N₂), 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 CO₂ 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 CO₂ 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-se cessar a alimentação da mistura à câmara superior, entrando unicamente N₂ em ambas as câmaras da célula, até que não seja detectado CO₂ à saída. Adicionalmente, deve ser feito vácuo no tanque de modo a limpá-lo, para que se possa proceder a uma nova mistura.

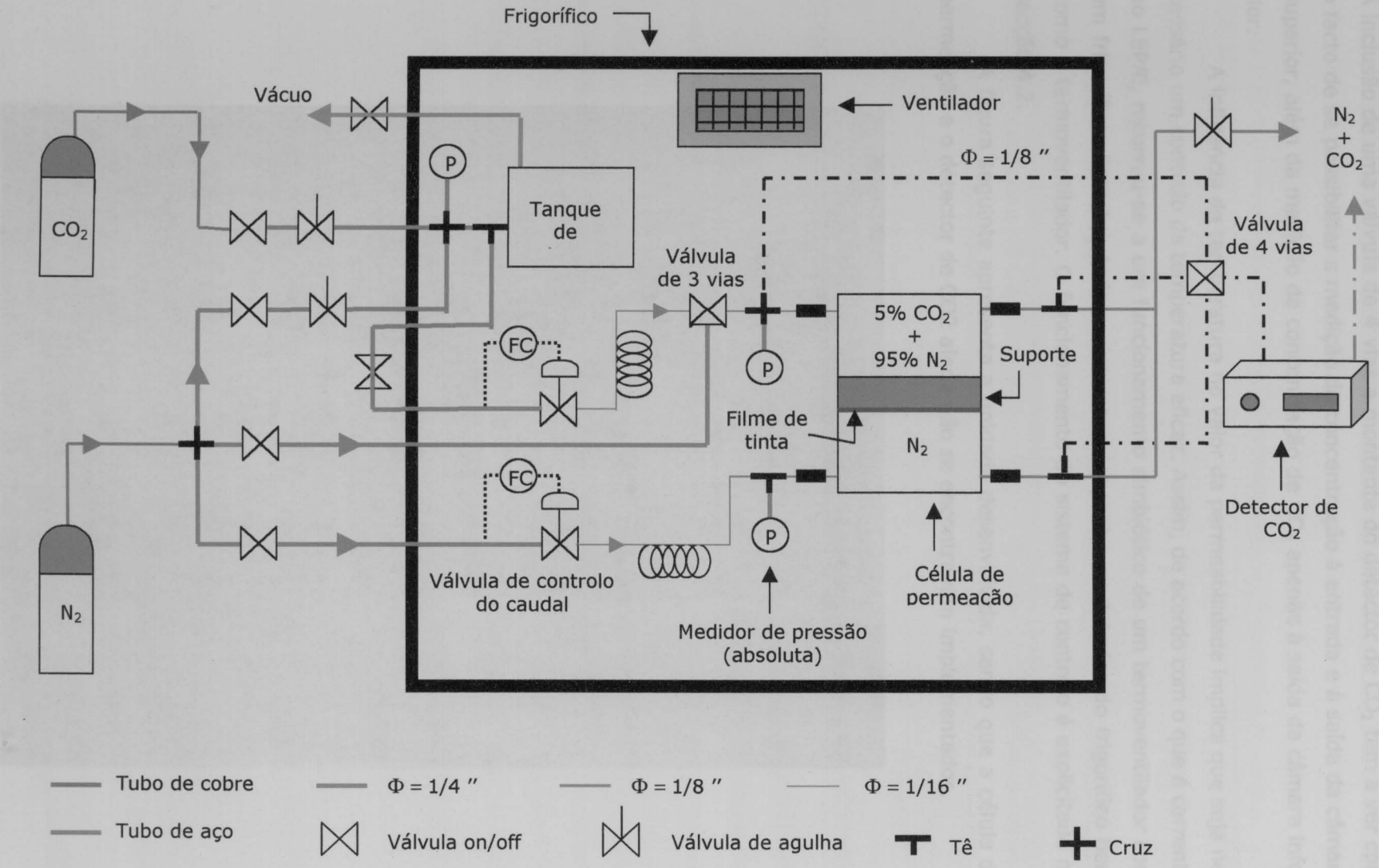


Figura 4.1. Esquema proposto para a unidade de determinação da permeabilidade de Películas de Tinta ao CO₂.

A inclusão de uma válvula de 4 vias a montante do detector de CO₂ tem a ver com o facto de se possibilitar a medição da concentração à entrada e à saída da câmara superior, além da medição da concentração de CO₂ apenas à saída da câmara inferior.

A influência da temperatura no valor da permeabilidade implica que seja necessário um controlo da temperatura eficaz. Assim, de acordo com o que é corrente no LEPÆ, recorreu-se a um funcionamento simbiótico de um termoventilador com um frigorífico. Para tal, todo o sistema se encontra no interior do frigorífico bem como o termoventilador. O funcionamento do sistema de controlo é explicitado na secção 4.2.

A figura seguinte apresenta a unidade desenvolvida, sendo que a célula de permeação e o detector de CO₂ ainda não se encontravam implementados.



Figura 4.2. Unidade de determinação da permeabilidade de tintas ao CO₂.

O equipamento necessário para a implementação da unidade projectada encontra-se discriminado na tabela que a seguir se apresenta.

Tabela 4.1. Material utilizado na unidade de determinação da permeabilidade ao CO₂.

Material	Marca	Fornecedor
Swagelock (válvulas, tubagem, uniões,...)	Swagelock	Paralab
Medidores/controladores de caudal	Bronkhorst	STV
Controlador de temperatura	Eurotherm	Salmon & Ca.
Medidores de pressão	Druck	MRA
Detector de CO ₂	CA-2A	Sable Systems
Frigorífico	Whirpool	Rádio Popular
Termoventilador	Ufesa	Worten
Bomba de vácuo	Edwards	Unicam
Placa de aquisição de dados	Advantech	Tempel
Tanque de mistura e célula de permeação	-----	Neves e Neves

A célula de permeação possui uma configuração que permite a agitação no interior da câmara. Como se verifica na Figura 4.2, a mistura CO₂/N₂ e o gás de transporte entram previamente em duas antecâmaras definidas apenas pelos o-rings sendo depois alimentadas às câmaras correspondentes através de vários orifícios de diâmetro diminuto ($\phi = 1\text{mm}$). Este tipo de alimentação permite que se criem condições de regime turbulento o que aliado ao volume reduzido das câmaras conduz à agitação.

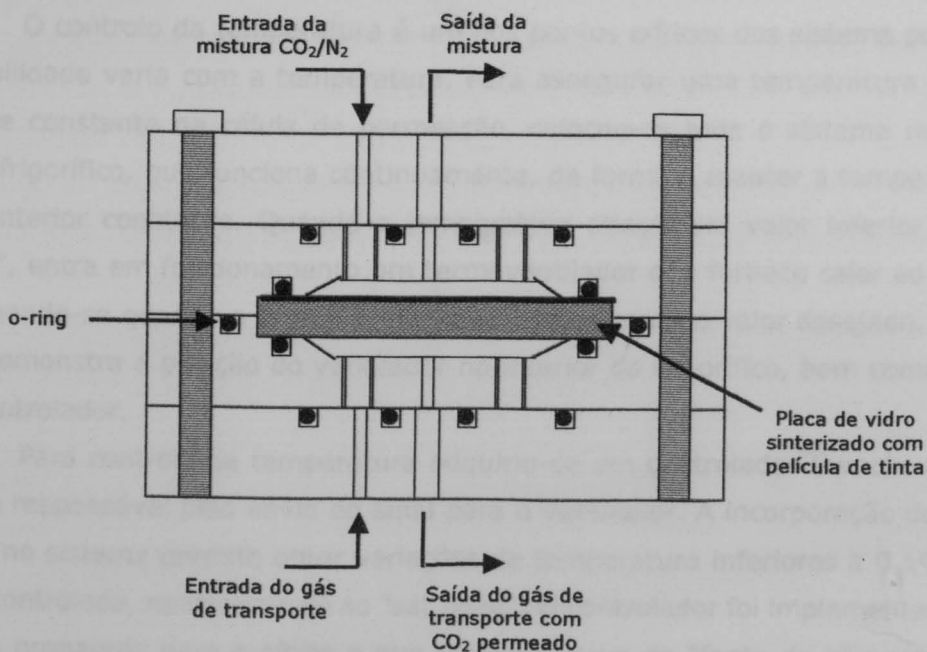


Figura 4.3. Esquema da célula de permeação ao CO₂ desenvolvida.

4.2. Selecção do equipamento de detecção

Para efectuar a medição da concentração de CO₂ na câmara inferior, pensou-se em recorrer ao uso de *TCD's* ("Thermal Conductivity Detector") ou a detectores específicos para o CO₂. Assim, para se avaliar cada um dos equipamentos de modo a seleccionar o mais vantajoso, efectuou-se uma pesquisa, por contacto com as empresas fornecedoras. As características mais importantes a ter em conta na aquisição deste equipamento são a gama de detecção, sensibilidade, precisão e caudais de alimentação em conjugação com o seu custo.

Os dados recolhidos permitiram constatar que um detector específico de CO₂ – *CA-2A Carbon Dioxide Analyser* da *Sable Systems* – seria o adequado para o objectivo do trabalho, já que possuía as características necessárias e o custo associado é menor que os *TCD's*, e que os restantes detectores de CO₂ encontrados. Apesar das características dos *TCD's* enquadrarem-se nos requisitos necessários, apresentam a desvantagem num campo sempre importante – factor económico. A desvantagem (ou vantagem, dependendo do ponto de vista) dos analisadores de CO₂ face aos *TCD's* prende-se com o facto de serem específicos para um só gás enquanto que o *TCD* é mais flexível permitindo uma utilização mais extensa. Contudo, dada a especificidade do projecto, o recurso ao analisador é suficiente não compensando um maior investimento na aquisição de *TCD's*.

4.3. Controlo da temperatura

O controlo da temperatura é um dos pontos críticos dos sistema pois a permeabilidade varia com a temperatura. Para assegurar uma temperatura sensivelmente constante na célula de permeação, colocou-se todo o sistema no interior dum frigorífico, que funciona continuamente, de forma a manter a temperatura no seu interior constante. Quando a temperatura atingir um valor inferior ao "set-point", entra em funcionamento um termoventilador que fornece calor ao sistema, desligando-se quando a temperatura atingir novamente o valor desejado. A Figura 4.4 demonstra a posição do ventilador no interior do frigorífico, bem como a caixa do controlador.

Para controlo da temperatura adquiriu-se um controlador *Eurotherm 2216L* que é responsável pelo envio do sinal para o ventilador. A incorporação do controlador no sistema permite obter variações de temperatura inferiores a 0,1°C na região controlada, relativamente ao "set point". O controlador foi implementado numa caixa, preparada para o efeito e que também serve de "fonte de alimentação" ao

ventilador. 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. Poder-se-ia ter optado pelo funcionamento descontínuo e sincronizado dos dois elementos, mas esta alternativa oferece menos riscos. Face a isto, a zona do frigorífico circundante do ventilador 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.



Figura 4.4. Sistema de controlo da temperatura.

A temperatura do frigorífico é medida com recurso a 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 4.5. 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 ventilador e a ficha para o termopar (tipo K).

NOTA: 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 consequentemente o seu sobreaquecimento, danificando-se.

5. Conclusões

O sistema implementado para a determinação da permeabilidade de películas de tinta ao CO₂ foi elaborado com base em sistemas já existentes para a medição de difusividades e no sistema utilizado no LNEC, pelo que a unidade deverá ser eficaz na finalidade a que se destina. Contudo, a realização de testes preliminares à unidade deverão ser conduzidos de modo a que se verifique o correcto funcionamento do equipamento.

Um dos pontos críticos do sistema é o controlo da temperatura. Ensaios efectuados revelaram que o controlador permite obter temperaturas na zona controlada cujos desvios face ao "set-point" são inferiores a 0,1°C. Assim, colocando-se o termopar na zona da célula de permeação, a temperatura mantém-se praticamente estável, não influenciando os dados obtidos.

O trabalho futuro deverá incidir sobre a existência de fugas no sistema, a elaboração de um programa de aquisição de dados e a análise da permeabilidade do suporte ao CO₂. O programa de aquisição de dados deverá permitir a monitorização dos valores dos sensores de pressão e os parâmetros de controlo dos medidores/controladores de caudal, bem como possibilitar a identificação do ponto onde se está a medir a concentração (à saída da câmara inferior, à entrada ou à saída da câmara superior).



Referências

- Mendes, Adélio M. M. – “Laboratórios de Engenharia Química”, Feup^{edições}, Porto, 2002
- Mulder, Marcel – “Basic Principles of Membrane Technology”, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, 1996
- Nogueira, José Luís – “Noções básicas de tintas e vernizes” – Apontamentos elaborados para o curso de Mestrado em Construção de Edifícios, FEUP
- Rodrigues, Maria Paula – “Durabilidade de revestimentos por pintura para protecção do betão armado” – Tese de doutoramento, FEUP, 1998
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. – “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, 5th edition, McGraw-Hill International Editions, 1996



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

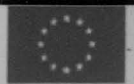
BIBLIOTECA



0000088432

prodep III

More Education



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu

Nome: Ruben Alexandre Pereira Araújo

Curso: Eng. Química

Datas: 9/16/2002 a 3/15/2003

Tema: Desenvolvimento de uma unidade de
determinação da permeabilidade de tintas ao CO₂

Empresa: CIN - Corporação Industrial do Norte, SA

Concurso: 306/012-03 – PRODEPII – Medida 3/Ação 3.2 -
Estágios