



Em colaboração com a



Universidade do Porto
FEUP Faculdade de
Engenharia

Departamento de Engenharia Química

ESTUDO DA PERMEABILIDADE DE TINTAS AOS CLORETOS

- Relatório de estágio no âmbito do programa *PRODEP III*-

Sónia Isabel da Cunha Paiva

Abril de 2003

66(047.3)
LEQ 2002/PAIs



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação



Em colaboração com a



Universidade do Porto
FEUP Faculdade de Engenharia

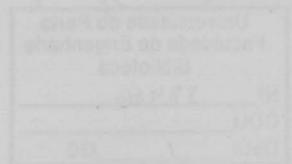
Departamento de Engenharia Química

ESTUDO DA PERMEABILIDADE DE TINTAS AOS CLORETOS

- Relatório de estágio no âmbito do programa *PRODEP III*-

Sónia Isabel da Cunha Paiva

Abril de 2003



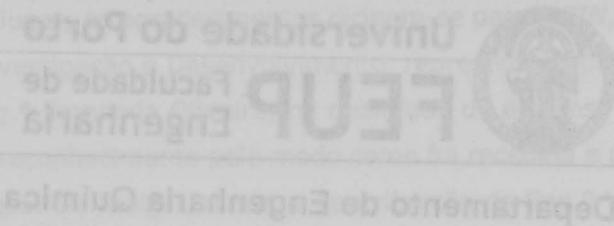
Agradecimentos



O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito do estágio PRO-DEP III e resulta da colaboração com o Departamento de Engenharia de Materiais da FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Todas as experiências acumuladas durante esta contribuição para o crescimento a nível pessoal como parte integrante do processo de aprendizagem em colaboração com os colegas e colaboradores com quem trabalhei durante este período, são aqui expressamente reconhecidas e agradeço a todos os que me ajudaram e apoiaram durante este período.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, o Eng.º António F. Gomes, pela orientação, apoio e incentivo durante este período. Também agradeço ao Eng.º António F. Gomes, pela orientação, apoio e incentivo durante este período. Também agradeço ao Eng.º António F. Gomes, pela orientação, apoio e incentivo durante este período.



No âmbito do estágio PRO-DEP III, agradeço ao Eng.º António F. Gomes, pela orientação, apoio e incentivo durante este período.

As atividades desenvolvidas durante este período foram muito produtivas e contribuíram para o crescimento a nível pessoal e profissional.

Finalmente, agradeço aos meus familiares e amigos pelo apoio e incentivo durante este período.

- Relatório de estágio no âmbito do programa PRO-DEP III -

66(047.3)/LEQ 2002/PAi3

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	88436
CDU	
Data	/ /20

Sónia Isabel da Cunha Paiva
Abril de 2003

Agradecimentos

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito do programa de estágios *PRO-DEP III* e resulta da cooperação entre a *CIN – Corporação Industrial do Norte S.A.* e a *FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*.

Todas as experiências acumuladas durante esta fase contribuíram para o crescimento a nível pessoal como para a formação profissional. Tais experiências resultaram da relação e colaboração com várias pessoas, de quem adquiri conhecimentos inerentes às suas vivências profissionais e a quem gostaria de agradecer pelo apoio fornecido.

Em primeiro lugar, os agradecimentos dirigem-se para a *CIN*, nomeadamente ao departamento de Investigação e Desenvolvimento, representado pelos Eng.º Nogueira, Dr. José Alves e Eng.ª Fernanda Oliveira, na qualidade de empresa receptora do estágio. Quero deixar o reconhecimento pelo modo como fui recebida e pelo apoio prestado no decorrer do estágio. De realçar, ainda, a contribuição do Eng.º Vasco Lopes no que concerne à aplicação das tintas e no esclarecimento de algumas dúvidas inerentes à determinação de permeabilidades face ao seus conhecimentos nesta área.

No domínio da *FEUP*, começaria por reconhecer a importância do Eng.º Adélio Mendes, como orientador do estágio, pela condução do trabalho e apoio fornecido.

Aos meus pais que, em tempo de recessão, suportaram os custos associados ao estágio. Para eles, um carinho especial e uma palavra de esperança no sentido de virem a ser recompensados pelo esforço despendido.

Finalmente, a todos os que possam ter contribuído, de forma directa ou indirecta, no desempenho do trabalho e que, não estando discriminados na lista, não pressupõe que o seu contributo seja esquecido e menos importante que os restantes.

Resumo

A evolução da construção civil determinou a necessidade de desenvolvimento de meios de protecção para o betão armado, que evitasse a degradação das estruturas, nomeadamente por corrosão das armaduras. Neste sentido, capacitou-se as tintas de uma função protectora em associação com o seu papel a nível estético. Na base da nova funcionalidade encontram-se características ligadas à permeabilidade das tintas a diversos compostos, entre os quais, os cloretos e o dióxido de carbono. Desta forma, com a formulação de tintas de baixa permeabilidade a agentes que desencadeiem os processos corrosivos, torna-se possível retardar a degradação das estruturas de betão armado.

O presente trabalho apresenta por objectivo o projecto duma unidade de determinação da permeabilidade de tintas aos cloretos com base numa já existente no *LNEC* – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, que permita à *CIN* – Corporação Industrial do Norte, S. A. a avaliação deste parâmetro antes de certificar as suas tintas pelo referido laboratório.

Para isso, desenvolveu-se a referida célula, procedeu-se à aquisição de um condutivímetro e eléctrodo de condutividade para aquisição de dados, desenvolvendo-se ainda o software destinado à monitorização dos dados experimentais e determinação da permeabilidade.

Os resultados obtidos com a célula de permeação dos cloretos encontram-se muito próximos dos obtidos pelo *LNEC*, nomeadamente no que concerne à tinta *Novaqua*. Sendo assim, o trabalho revelou-se bastante benéfico, na medida em que se atingiu o objectivo a que nos propusemos.

V Volume (m^3)

ΔV Diferença de potencial eléctrico

V_1 Volume da câmara superior da célula de permeação de cloretos (m^3)

V_2 Volume da câmara inferior da célula de permeação de cloretos (m^3)

x Posição no meio de permeação (m)

Nomenclatura

A	Área de permeação (m^2)	1
C	Concentração (M)	1
C_I'	Concentração de cloretos na câmara superior (M)	11
C_I''	Concentração de cloretos na câmara inferior (M)	11
C_{10}'	Concentração de cloretos na câmara superior no instante inicial (M)	11
C_{10}''	Concentração de cloretos na câmara inferior no instante inicial (M)	11
D	Difusividade	1
H	Constante de solubilidade	1
I	Intensidade de corrente eléctrica	1
l ou l_f	Espessura da película de tinta (m)	3
l_c	Espessura do provete (suporte + tinta) (m)	4
l_s	Espessura do suporte (m)	4
L_e	Coefficiente de permeabilidade efectivo (m^2/s)	5
L_c	Coefficiente de permeabilidade do provete (m^2/s)	6
L_f	Coefficiente de permeabilidade da película de tinta (m^2/s)	6
L_s	Coefficiente de permeabilidade do suporte (m^2/s)	11
N_i	Fluxo do componente i ($mol/m^2.s$)	12
R	Resistência eléctrica	12
t	Tempo (s)	13
T	Temperatura ($^{\circ}C$)	14
V	Volume (m^3)	14
ΔV	Diferença de potencial eléctrico	17
V'	Volume da câmara superior da célula de permeação de cloretos (m^3)	20
V''	Volume da câmara inferior da célula de permeação de cloretos (m^3)	20
Z	Posição no meio de permeação (m)	21
	ANEXO A - EXECUÇÃO EXPERIMENTAL	21
	ANEXO B - EXEMPLO DE CÁLCULO DA PERMEABILIDADE	22
	ANEXO C - PROGRAMA DE AQUISIÇÃO	24
	REFERÊNCIAS	25

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
NOMENCLATURA	III
ÍNDICE	IV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. NECESSIDADE DE PROTECÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL	1
1.2. AS TINTAS	3
1.2.1. Constituição das tintas	3
1.2.2. Aplicações das tintas.....	4
2. MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	6
2.1. TRANSPORTE IÓNICO	6
3. MÉTODOS DE ESTUDO DA PERMEABILIDADE AOS CLORETOS	11
3.1. MÉTODO DA CÉLULA DE PERMEACÃO AOS CLORETOS	11
4. PERMEABILIDADE AOS CLORETOS	13
4.1. ANÁLISE DA EFICÁCIA DA CÉLULA	14
4.1.1. Alterações da configuração	14
4.1.2. Selecção do suporte.....	15
4.2. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	17
5. CONCLUSÕES	20
ANEXO A – EXECUÇÃO EXPERIMENTAL	21
ANEXO B – EXEMPLO DE CÁLCULO DA PERMEABILIDADE	22
ANEXO C – PROGRAMA DE AQUISIÇÃO	24
REFERÊNCIAS	25

1. Introdução

1.1. Necessidade de protecção na construção civil

A inovação que constituiu a utilização do betão armado no domínio da construção civil trouxe consigo o reverso da medalha que se verificou ser a corrosão das armaduras de ferro. A prevenção neste campo é de extrema importância face à segurança pública e às despesas que acarreta.

A camada de betão funciona como meio de protecção da corrosão das armaduras, no entanto não é totalmente eficiente devido à sua estrutura porosa, que facilita o acesso do oxigénio e da humidade do ar, agentes agressivos e promotores da corrosão. O grau de protecção conferido pelo betão baseia-se no elevado pH da solução presente nos seus poros (cerca de 12,5), que é rica em $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Estas condições passivam o aço, por formação de uma fina camada de óxido, protegendo-o da corrosão, uma vez que os valores de pH/potencial de eléctrodo se situam na zona de passivação do ferro, como se pode verificar pelo diagrama de Pourbaix do ferro, apresentado na figura seguinte.

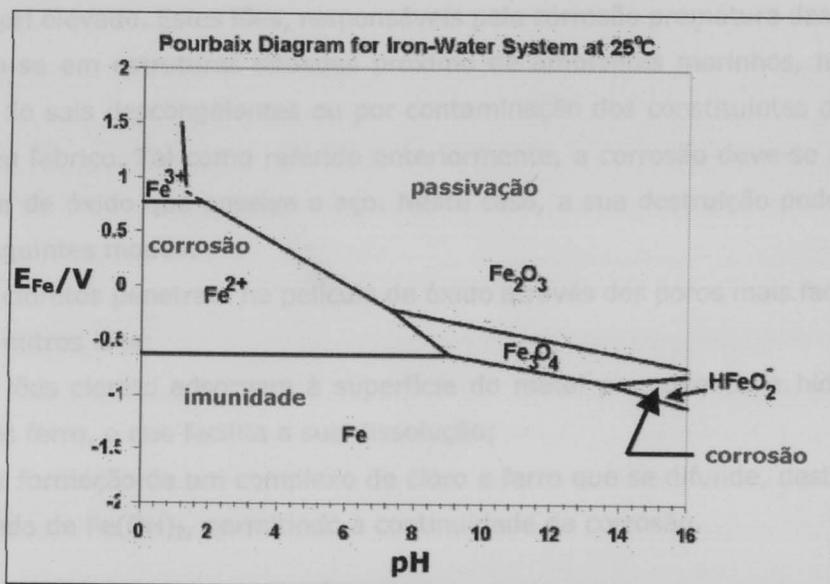


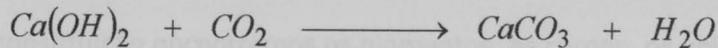
Figura 1.1. Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro - água ($T = 25^\circ\text{C}$)

Assim, perante condições básicas ($\text{pH} > 9,5$), as armaduras do betão armado, não sofrem corrosão pois encontram-se protegidas por passivação devido à presença de uma camada de óxido de ferro à superfície. Para valores de pH inferiores a 9, a película de óxido dissolve-se, pelo que as armaduras deixam de estar protegidas, iniciando-se as reacções de corrosão perante condições favoráveis como presença de oxigénio e água.

A destruição da camada protectora que leva à corrosão das armaduras, pode dever-se a:

- fissuração do betão e consequente exposição directa das armaduras ao meio ambiente com ocorrência de carbonatação;
- redução do pH da solução presente nos poros do betão ou presença de iões cloreto.

A carbonatação do betão ocorre naturalmente devido à reacção do CO_2 existente no ar com hidróxido de cálcio, formado a partir da hidratação do cimento:



A velocidade de carbonatação depende da velocidade de difusão do CO_2 no interior do betão, e consequentemente do grau de porosidade do betão e da sua qualidade. Contudo, factores como a temperatura e a humidade também condicionam a velocidade de carbonatação.

Em presença de iões cloreto, a corrosão das armaduras ocorre mesmo sob condições de pH elevado. Estes iões, responsáveis pela corrosão prematura das armaduras, encontram-se em estruturas situadas próximo de ambientes marinhos, nos casos de utilização de sais descongelantes ou por contaminação dos constituintes do betão durante o seu fabrico. Tal como referido anteriormente, a corrosão deve-se à destruição da camada de óxido que passiva o aço. Neste caso, a sua destruição pode dar-se por um dos seguintes modos:

- os cloretos penetram na película de óxido através dos poros mais facilmente que os outros iões;
- os iões cloreto adsorvem à superfície do metal promovendo a hidratação dos iões ferro, o que facilita a sua dissolução;
- por formação de um complexo de cloro e ferro que se difunde, destruindo a camada de Fe(OH)_2 , permitindo a continuidade da corrosão.

Face aos aspectos mencionados, deve ser assegurada a durabilidade das estruturas de betão armado. Assim, são normalmente usados os revestimentos por pintura (tintas) como produtos de protecção superficial do betão. As tintas, para além do efeito decorativo, actuam como barreira protectora contra os agentes agressivos, quer por impermeabilização da superfície em relação à água ou humidade, como por impedimento ou redução da penetração desses agentes. Desta forma, são impedidos ou reduzidos os efeitos de carbonatação e da penetração dos iões cloreto, bem como os efeitos provocados pela erosão. Depois de aplicados, os revestimentos devem possuir características químicas e físicas de acordo com o objectivo pretendido.

1.2. As tintas

Pode-se definir uma **tinta** como sendo uma mistura pigmentada que, quando aplicada sobre uma superfície, pelas suas propriedades, se converte numa película sólida e opaca, capaz de decorar e proteger as superfícies.

De uma maneira geral, as tintas podem ser utilizadas para diversos fins, desde a escrita, à decoração e à protecção de superfícies.

1.2.1. Constituição das tintas

Na sua constituição encontramos os pigmentos, as cargas, os veículos (fixo e volátil) e aditivos. A proporção em que cada um destes constituintes se encontra na tinta, depende da qualidade pretendida, da finalidade a que esta se destina e dos inevitáveis factores económicos.

Os **pigmentos** são partículas finamente divididas responsáveis pela opacidade e cor da tinta. Consoante a sua natureza podem-se distinguir:

- os pigmentos *orgânicos* e os *inorgânicos* (como o dióxido de titânio), que conferem à tinta uma boa resistência à luz e às variações climatéricas, e um bom poder de cobertura;
- os pigmentos *anticorrosivos*, (p.e. óxido de ferro, alumínio, cromato de zinco,...) cujo objectivo principal é contrariarem o efeito provocado pela corrosão electroquímica através da inibição da reacção catódica e da formação de sabões, por reacção do pigmento com produtos de natureza ácida, que inibem a corrosão.

As **cargas** são partículas que têm como finalidade alterar algumas propriedades das tintas. Devido à sua granulometria, permitem melhorar a qualidade e a durabilidade de uma tinta, aumentar a impermeabilidade da película, a resistência à abrasão, a viscosidade e o comportamento anticorrosivo. Exemplos de cargas são o carbonato de cálcio, o sulfato de bário, entre outros.

As cargas, em associação com os pigmentos, assumem um papel importante ao nível da protecção, pois encontram-se associados à resistência que a tinta oferece à passagem de iões através da película, sendo que a sua presença contribui para a redução da permeabilidade por aumento da tortuosidade do meio de permeação.

Os **veículos fixos** ou **ligantes** são constituídos por resinas (naturais, fenólicas, alquídicas, etc.) e pelos óleos (secativos, semi-secativos e não secativos), e são responsáveis pela formação da película sólida da tinta e pela aderência desta ao substrato em que é aplicada. As características do ligante, nomeadamente após a secagem da tinta, desempenham uma função relevante, sendo este o constituinte que governa as propriedades da película seca. A sua natureza polimérica faz com que se encontre

dades da película seca. A sua natureza polimérica faz com que se encontre relacionado a propriedades físicas como a permeabilidade, a dureza, o brilho e a elasticidade.

O **veículo volátil** é constituído por solventes e/ou diluentes e tem como principal finalidade a dissolução do veículo fixo, de modo obter características reológicas adequadas à aplicação. Os diluentes podem ser adicionados durante o processo de fabrico ou aquando da aplicação da tinta, de modo a reduzir a sua viscosidade. Os solventes mais utilizados são a água (tintas aquosas), terpenos, solventes oxigenados, etc. Estes constituintes evaporam-se durante o processo de secagem da tinta.

Os **aditivos** estão presentes em baixa percentagem nas tintas e destinam-se a melhorar e desenvolver as condições de aplicação e as propriedades da película seca. Normalmente a sua designação advém da função que desempenham aquando da sua incorporação na tinta, por exemplo, *dispersante* se facilitar a dispersão dos produtos pulverulentos, *espessante* se provocar um aumento da consistência, *anti-espuma* se diminuir ou evitar a formação de espumas indesejáveis, entre outros.

1.2.2. Aplicações das tintas

A aplicação de tintas sobre superfícies pode apresentar como finalidade os mais diversos aspectos:

- decoração;
- limpeza e sanidade;
- iluminação e eficiência;
- visibilidade de segurança;
- protecção.

No área da construção civil nomeadamente no domínio das superfícies interiores, as principais razões para a utilização de revestimentos por pintura são a decoração, limpeza, sanidade e iluminação, para que os ambientes se tornem mais agradáveis e atractivos. A tinta pode ser aplicada sobre qualquer tipo de superfícies e suportes.

Na indústria dos transportes e no caso das estruturas exteriores da construção civil, as tintas, além da função decorativa, desempenham um papel muito importante na protecção das superfícies, pois previne a degradação das estruturas pela acção do meio ambiente (variações climatéricas), do vapor de água, da água salgada em ambientes marítimos, de produtos químicos e erosão. Assim sendo, as tintas devem ser seleccionadas conforme o tipo de estrutura a pintar e as condições a que estará sujeita, de forma a aumentar o tempo de vida das superfícies pintadas.

Os sistemas de protecção apresentam como objectivo a minimização do contacto com o meio ambiente retardando o processo de degradação das superfícies nomeadamente por carbonatação e por penetração de iões cloreto. Assim, para que as tintas

actuem eficazmente contra a corrosão das superfícies, é necessário que estas tenham a capacidade de as impermeabilizar o mais possível em relação aos agentes corrosivos.

Face ao exposto, é necessário avaliar a eficácia dos revestimentos por pintura na protecção dos substratos contra agentes agressivos que conduzam à corrosão, como os cloretos, a água, o CO_2 entre outros. Para tal, é necessário caracterizar esses revestimentos no que concerne às suas propriedades de transporte, como seja a permeabilidade. Neste sentido, foi desenvolvida uma unidade de determinação da permeabilidade de tintas aos cloretos que permite avaliar a resistência oferecida pela tinta à difusão desta substância.

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;
- + difusão superficial;
- + escoamento viscoso.

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.

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/íons 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).

2.1. Transporte iónico

Quando dois meios de concentração iónica diferente se encontram separados por um meio de permeação, como no caso de um filme de tinta (ver Figura 2.1), o fluxo dos íons é dado pela seguinte equação que traduz a 1ª lei de Fick:

2. 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. Os mecanismos de transferência de massa dependem das características do meio, como o caso da porosidade, sendo por isso, necessário avaliar quais os mecanismos que predomina em cada situação.

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 (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 solução - 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;
- difusão superficial;
- escoamento viscoso.

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.

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).

2.1. Transporte iónico

Quando dois meios de concentração iónica diferente se encontram separados por um meio de permeação, como no caso de um filme de tinta (ver Figura 2.1), o fluxo dos iões é dado pela seguinte equação que traduz a 1ª lei de Fick:

$$N = -D \cdot \frac{d}{dz} C \quad (2.1)$$

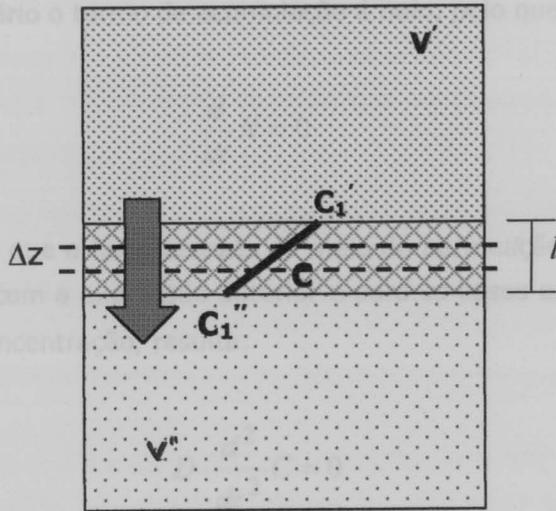


Figura 2.1. Mecanismo de transporte de massa num sistema com duas fases separadas por um meio de permeação.

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

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

$$A \cdot N_z = A \cdot N_{z+dz} + dV \cdot \frac{d}{dt} C \quad (2.2)$$

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

$$dV = A \cdot dz \quad (2.3)$$

então, a equação (2.2) pode ser simplificada para dar origem a:

$$N_z = N_{z+dz} + dz \cdot \frac{d}{dt} C \Rightarrow \frac{N_{z+dz} - N_z}{dz} = -\frac{d}{dt} C \quad (2.4)$$

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

$$\lim_{dz \rightarrow 0} \frac{N_{z+dz} - N_z}{dz} = -\frac{d}{dt}C \Rightarrow \frac{d}{dz}N = -\frac{d}{dt}C \quad (2.5)$$

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

$$\frac{d}{dt}N = 0 \quad (2.6)$$

Atendendo a que o fluxo através do meio de permeação é dado pela expressão (2.1), combinando com a expressão anterior e para os casos em que o coeficiente D é independente da concentração, resulta:

$$D \cdot \frac{d^2}{dz^2}C = 0 \quad (2.7)$$

A integração da equação tendo em consideração as condições fronteira

$$\begin{cases} z = 0; C = H \cdot C_1' \\ z = l; C = H \cdot C_1'' \end{cases} \quad (2.12)$$

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

$$C = H \cdot C_1' + H \cdot (C_1'' - C_1') \cdot \frac{z}{l} \quad (2.8)$$

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 (2.1):

$$N = \frac{D \cdot H}{l} \cdot (C_1' - C_1'') \quad (2.9)$$

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:

$$I = \frac{\Delta V}{R} \quad (2.10)$$

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 (2.9) passa a ser representada por:

$$N = \frac{(C_1' - C_1'')}{\frac{l_f}{L_f} + \frac{l_s}{L_s}} \quad (2.11)$$

A equação (2.11) não 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:

$$N = -\frac{V'}{A} \frac{d}{dt} C_1' = \frac{V''}{A} \frac{d}{dt} C_1'' \quad (2.12)$$

Por manipulação algébrica

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} C_1' &= -\frac{N \cdot A}{V'} \\ \frac{d}{dt} C_1'' &= \frac{N \cdot A}{V''} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d}{dt} (C_1' - C_1'') = -N \cdot A \cdot \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) \quad (2.13)$$

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 (2.9) para traduzir o fluxo, resultando assim,

$$\frac{d}{dt} (C_1' - C_1'') = \frac{L_e \cdot A}{l} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) \cdot (C_1' - C_1''). \quad (2.14)$$

A integração da equação com recurso à condição fronteira

3. Métodos de estudo da permeabilidade aos cloretos

conduz à seguinte equação

$$\ln(C_1' - C_1'') = -\frac{L_e \cdot A}{l} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) \cdot t + \ln(C_{10}' - C_{10}'') \quad (2.15)$$

Esta equação permite calcular o coeficiente de permeabilidade efectivo através da regressão linear. No caso de se utilizar suporte para aplicação do revestimento por pintura, 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

3.1. Método da célula de permeação aos cloretos

$$\frac{l_c}{L_c} = \frac{l_f}{L_f} + \frac{l_s}{L_s} \Rightarrow L_f = l_f \frac{1}{\frac{l_c}{L_c} - \frac{l_s}{L_s}} \quad (2.16)$$

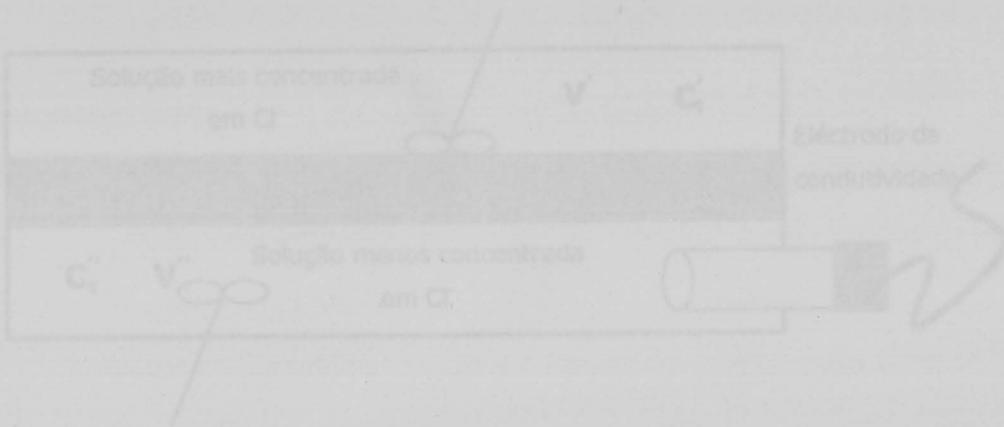


Figura 3.1. Representação esquemática da célula de permeação.

Para determinação da permeabilidade das tintas aos cloretos, é necessária a aplicação da tinta num suporte poroso (vidro sinterizado ou azulejo cerâmico não vidrado), o que constitui o meio de permeação (provete). O método consiste numa célula constituída por duas câmaras separadas pelo provete cuja permeabilidade se pretende determinar. Na câmara superior é colocada uma solução de NaCl e na câmara inferior água destilada.

3. Métodos de estudo da permeabilidade aos cloretos

Para estudo das permeabilidades aos cloretos, usou-se o método da célula de permeação, descrito abaixo, sendo este o método usado no *LNEC*. No entanto, existem outros métodos, nomeadamente o método da exposição. Neste, a permeabilidade aos cloretos, pode ser determinada colocando os provetes (de betão, p.e.) em ambientes com um alto teor de cloretos e posteriormente determina-se a quantidade de cloretos que penetrou a diferentes profundidades. Este método permite avaliar a eficácia da protecção dos revestimentos por pintura, por comparação dos resultados entre betão pintado e não pintado sob as mesmas condições de exposição.

3.1. Método da célula de permeação aos cloretos

A avaliação da resistência das tintas à penetração dos iões cloreto, pelo método da célula de permeação, é efectuada estabelecendo um fluxo iónico no meio de permeação, provocado por um gradiente de concentração ou por combinação deste com um gradiente de potencial electrostático. Para que o gradiente de concentração seja constante ao longo de toda a superfície da película de tinta, promove-se a agitação em cada uma das câmaras através de agitadores magnéticos. A figura seguinte apresenta um esquema da célula de permeação usada.

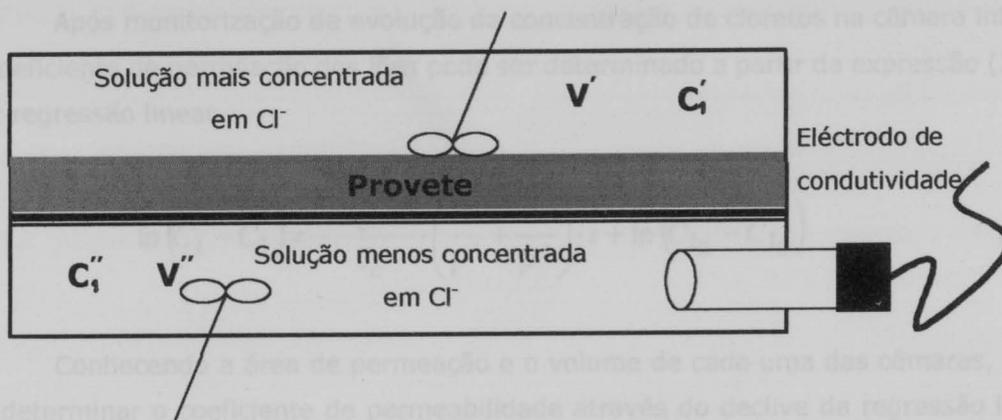


Figura 3.1. Representação esquemática da célula de permeação.

Para determinação da permeabilidade das tintas aos cloretos, é necessária a aplicação da tinta num suporte poroso (vidro sinterizado ou azulejo cerâmico não vidrado), o que constitui o meio de permeação (provete). O método consiste numa célula constituída por duas câmaras separadas pelo provete cuja permeabilidade se pretende determinar. Na câmara superior é colocada uma solução de NaCl e na câmara inferior água destilada.

No decorrer do ensaio é registada a variação da condutividade, provocada pelo aumento da concentração de cloretos devido ao transporte de iões através do provete, recorrendo a um eléctrodo colocado na câmara inferior. A relação entre condutividade e concentração não é linear (ver figura seguinte) mas pode considerar-se linear na gama das baixas concentrações (inferior a 0,2 M, aproximadamente, para os cloretos).

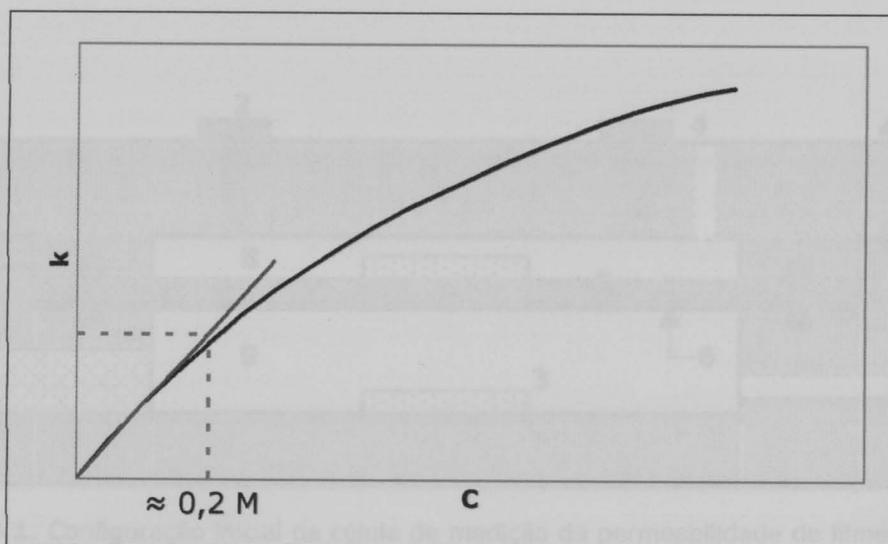


Figura 3.2. Relação entre condutividade e concentração.

Para concentrações mais elevadas será necessário recorrer a uma curva de calibração, que apresentará a forma apresentada na figura anterior.

Após monitorização da evolução da concentração de cloretos na câmara inferior, o coeficiente de permeação dos iões pode ser determinado a partir da expressão (2.15), por regressão linear.

$$\ln(C_1' - C_1'') = -\frac{L_c \cdot A}{l_c} \cdot \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) \cdot t + \ln(C_{10}' - C_{10}'') \quad (2.15)$$

Conhecendo a área de permeação e o volume de cada uma das câmaras, pode-se determinar o coeficiente de permeabilidade através do declive da regressão linear. Dado que se utiliza o suporte poroso para aplicação da tinta, o coeficiente obtido traduzirá a resistência total oferecida pelo provete. Assim, para determinar a coeficiente de permeabilidade efectivo da película de tinta é necessário efectuar previamente um ensaio com vista à determinação da permeabilidade do suporte poroso e posteriormente recorrer à equação (2.16):

$$L_f = l_f \frac{1}{\frac{l_c}{L_c} - \frac{l_s}{L_s}} \quad (2.16)$$

4. Permeabilidade aos cloretos

A célula de permeação desenvolvida para determinação da permeabilidade aos cloretos, baseou-se numa já existente do *LNEC*. Na figura seguinte, encontra-se esquematizada a referida célula.

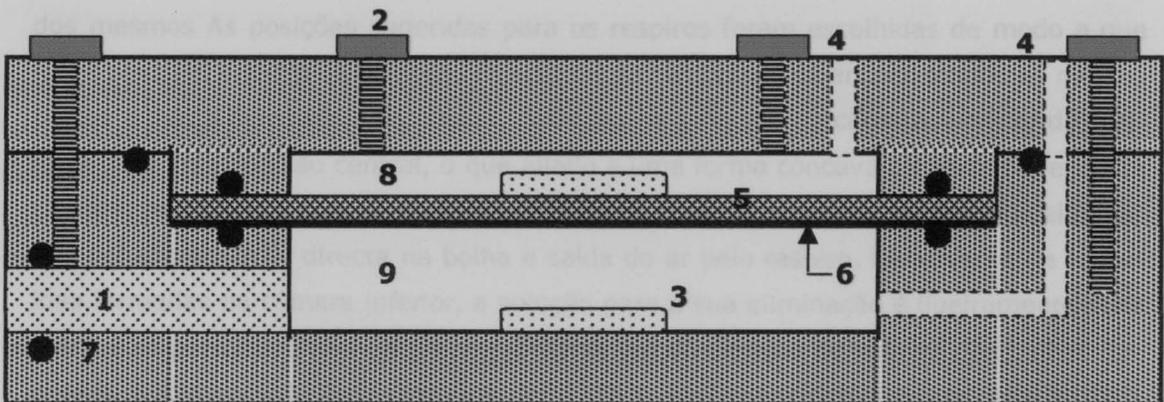


Figura 4.1. Configuração inicial da célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos cloretos: 1 – localização do eléctrodo; 2 – parafusos; 3 – barra magnética; 4 – respiros; 5 – suporte; 6 – filme de tinta; 7 – o-rings; 8 – solução salina; 9 – água.

Relativamente à célula de permeação existente no *LNEC*, as principais diferenças verificam-se no posicionamento da célula e do suporte e na aquisição dos dados. Assim, na célula desenvolvida, a disposição das câmaras e do suporte é na horizontal, ao contrário da célula de permeação do *LNEC*, na qual se encontram na vertical. Como já foi referido anteriormente, a aquisição de dados efectua-se de modo contínuo através de um eléctrodo de condutividade que se encontra ligado ao computador, diminuindo-se assim o tempo de realização dos ensaios. No caso do *LNEC*, são retiradas pequenas amostras em intervalos de tempo pré-definidos, determinando-se a partir dessas amostras a concentração de cloretos que permeou através do provete.

A célula desenvolvida foi testada de forma a avaliar a sua eficácia, com vista a possíveis alterações da configuração original para supressão de eventuais deficiências detectadas. Para isso, foram realizados alguns ensaios, com uma solução de *NaCl*. A realização destes ensaios preliminares permitiu ainda consolidar o método experimental.

Figura 4.2. Alterações implementadas na célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos cloretos: 1 – localização do eléctrodo; 2 – parafusos; 3 – barra magnética; 4 – respiros; 5 – suporte; 6 – filme de tinta; 7 – o-rings; 8 – solução salina; 9 – água; 10 – orifício lateral para alimentação da câmara inferior.

4.1. Análise da eficácia da célula

4.1.1. Alterações da configuração

Durante as experiências efectuadas constatou-se a formação de bolhas de ar em ambas as câmaras da célula. Suspeitou-se que tal facto se devia à posição dos respiros, que também servem de alimentação das soluções, pelo que se decidiu alterar a posição dos mesmos. As posições sugeridas para os respiros foram escolhidas de modo a que fosse possível injectar as soluções directamente nas bolhas de ar, permitindo ao mesmo tempo a purga pelos respiros. Assim, deslocou-se o respiro da câmara superior da periferia para uma posição central, o que aliado a uma forma côncava da parte superior da câmara, permitiria a concentração das bolhas no centro e posteriormente a sua eliminação por alimentação directa na bolha e saída do ar pelo respiro. Relativamente às bolhas formadas na câmara inferior, a solução para a sua eliminação é ligeiramente mais difícil e só permitiu a atenuação do problema por diminuição do volume das bolhas formadas. A alimentação da câmara inferior é efectuada, numa primeira fase, com a célula aberta até que o volume esteja praticamente preenchido. Após o enchimento da câmara coloca-se o provete e fecha-se a célula, verificando-se então a formação de bolhas. Dado que na configuração inicial da célula o respiro se situa na face superior, a eliminação da bolha torna-se difícil pelo que se decidiu em efectuar um orifício lateral que permitisse a alimentação directa na bolha de ar, com uma ligeira inclinação da célula. Nas figuras seguintes pode-se encontrar um esquema da célula após as referidas alterações, bem como fotografias para uma melhor visualização da célula de permeação.

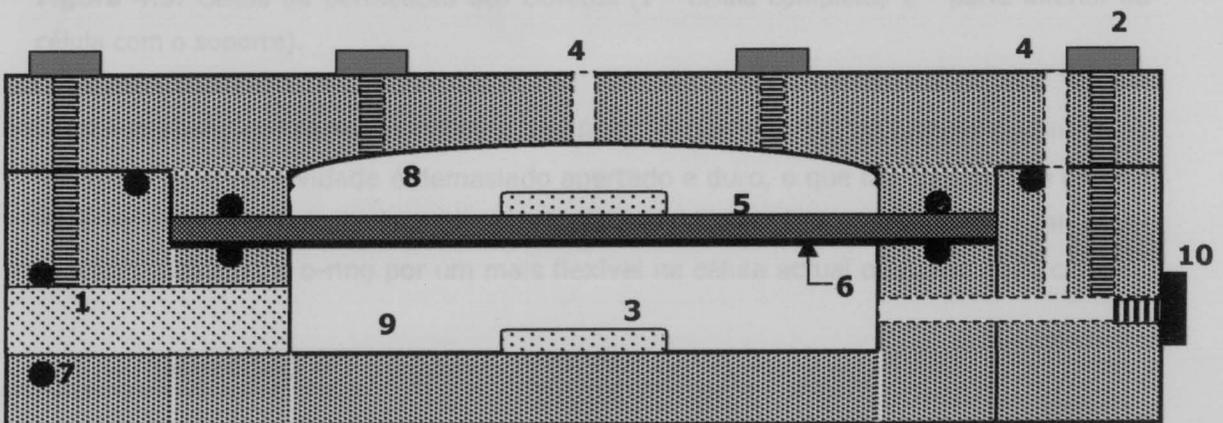


Figura 4.2. Alterações implementadas na célula de medição da permeabilidade de filmes de tinta aos cloretos: 1 – localização do eléctrodo; 2 – parafusos; 3 – barra magnética; 4 – respiros; 5 – suporte; 6 – filme de tinta; 7 – o-rings; 8 – solução salina; 9 – água; 10 – orifício lateral para alimentação da câmara inferior.

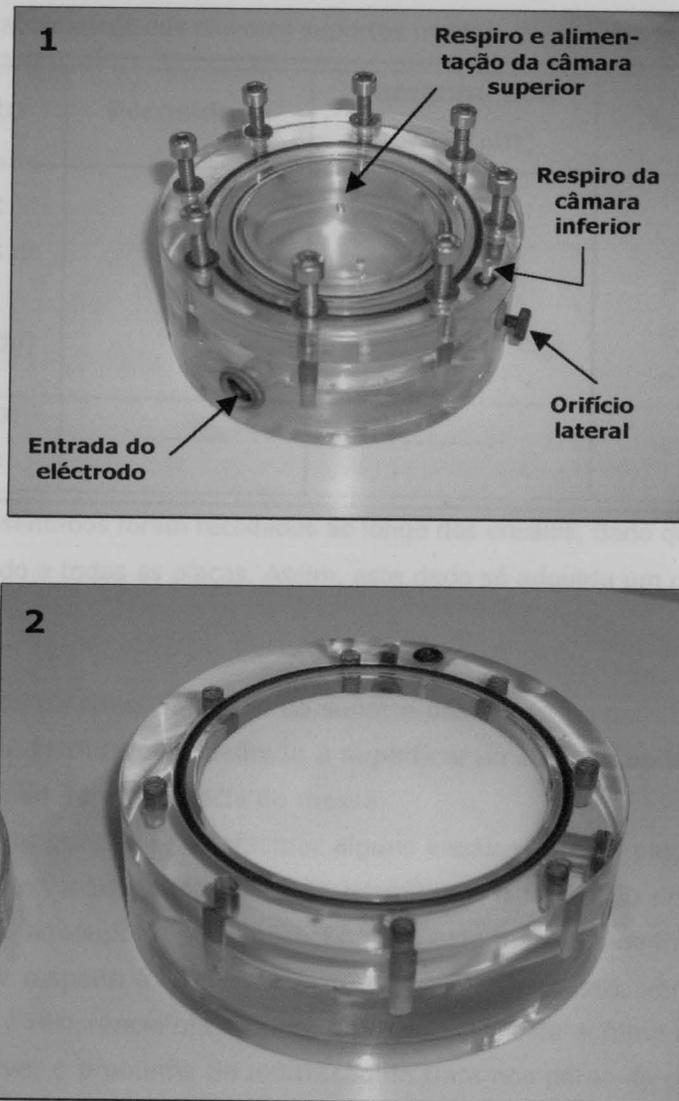


Figura 4.3. Célula de permeação dos cloretos (1 - célula completa; 2 - parte inferior da célula com o suporte).

Durante os ensaios realizados, verificou-se que o o-ring do orifício destinado ao eléctrodo de condutividade é demasiado apertado e duro, o que faz com que se corra o risco de partir o eléctrodo quando este é colocado ou retirado da célula. Para tal, é necessário substituir o o-ring por um mais flexível na célula actual ou numa nova célula.

4.1.2. Selecção do suporte

Os suportes disponíveis para aplicação do filme de tinta, consistiam em placas filtrantes de vidro sinterizado da *Schott*, de diâmetro igual a 9 mm, sendo a célula projectada para estas placas. Posteriormente, optou-se por realizar um ensaio com um azulejo cerâmico não vidrado, de modo a comparar os resultados obtidos para cada tipo de suporte. Na tabela seguinte encontram-se as características dos suportes de vidro sinterizado e do azulejo usados:

Tabela 4.1. Características dos diversos suportes usados.

Suporte	Porosidade	Tamanho dos poros (μm)	L_s^* (m^2/s)
Schott (suportes de vidro sinterizado)	0	160 - 200	$\approx 2 \times 10^{-6}$
	1	100 - 160	-----
	2	40 - 100	$\approx 5 \times 10^{-8}$
	3	16 - 40	$\approx 5 \times 10^{-9}$
	4	10 - 16	$\approx 2 \times 10^{-9}$
Azulejo cerâmico	-----	-----	$\approx 3 \times 10^{-10}$

* Os valores apresentados foram recolhidos ao longo dos ensaios, dado que não era possível elaborar um estudo a todas as placas. Assim, este dado só adquiriu um carácter selectivo à posteriori.

A avaliação da adequabilidade do suporte baseou-se na possibilidade de se formar uma película de tinta bem definida à superfície do suporte após a aplicação, e a resistência oferecida à transferência de massa.

Inicialmente optou-se por efectuar alguns ensaios com as placas de porosidade 0, que se revelaram inadequadas por não permitirem a formação de uma película de tinta bem definida aquando da sua aplicação, pois esta infiltrava-se imediatamente nos poros. No que diz respeito à resistência à transferência de massa, verificou-se que era desprezável face à resistência obtida para o provete (suporte + filme de tinta).

Para resolver o problema da infiltração da tinta nos poros da placa, realizaram-se ensaios com os suportes de porosidade 4 uma vez que possui um tamanho de poros menor. Neste caso, a aplicação de tinta não apresentava problemas, verificando-se a formação de uma película bem definida. Contudo, como a análise da adequação das placas também tinha que levar em conta a resistência oferecida à transferência de massa, comparou-se a resistência da placa com a resistência total, o que indicou que era desprezável, apesar de ser superior à da placa de porosidade 0, como seria de esperar.

Realizaram-se ainda alguns ensaios com os suportes de porosidade 2 e 3, de forma a avaliar placas com características intermédias às anteriores. Verificou-se que com a placa de porosidade 2 não se conseguia obter uma película de tinta bem definida aquando da sua aplicação, pois havia alguma tinta que se infiltrava nos poros da placa, impedindo assim uma correcta determinação da sua espessura. Quanto à placa de porosidade 3, os ensaios efectuados permitiram verificar que tal como a placa de porosidade 4, era possível obter uma película de tinta bem definida e que a resistência à transferência de massa era desprezável face à obtida pelo conjunto.

Face a todos estes aspectos, decidiu-se que as placas mais apropriadas para os ensaios, seriam as placas de porosidade 3 e 4 pois para além de permitir a obtenção de

uma película de tinta bem definida, não apresentam uma grande resistência à transferência de massa.

Relativamente ao azulejo usado, verificou-se ser uma boa alternativa aos suportes de vidro sinterizado, uma vez que permitiu obter valores de permeabilidade muito próximos da placa de porosidade 4, apresentando como vantagem o facto de ser menos dispendioso que as placas de vidro sinterizado.

4.2. Apresentação dos resultados

Foram realizados alguns ensaios à tinta *Nováqua*, com as placas de porosidade 3 e 4, de modo a verificar se os resultados obtidos se aproximavam dos valores obtidos no *LNEC*, pois só assim o método implementado teria sucesso na determinação da permeabilidade.

Os valores de permeabilidade apresentados abaixo foram obtidos por medição da condutividade na câmara inferior, a partir da qual se determinou a concentração de cloretos que permeou através do provete. Na figura seguinte pode-se verificar a evolução da condutividade ao longo do tempo num ensaio realizado com o suporte de porosidade 4 para a tinta *Nováqua*.

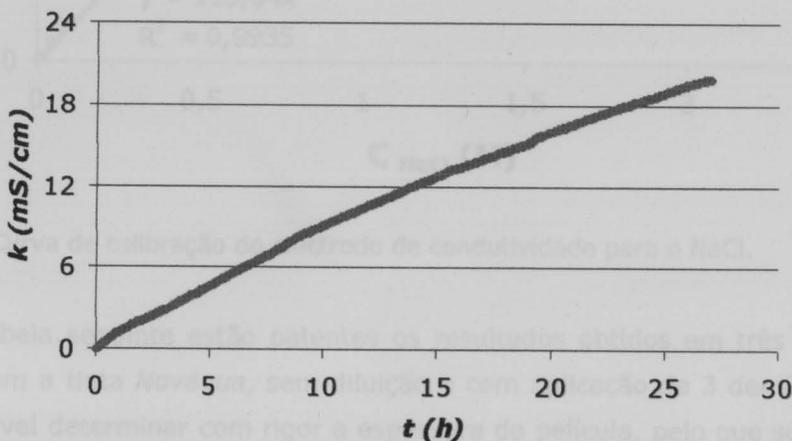


Figura 4.4. Evolução da condutividade ao longo do tempo na câmara inferior

A curva patente na figura anterior é o tipo de curva que se obtém na realização dos ensaios. Como se pode verificar, ao fim de cerca de um dia, já é possível determinar a permeabilidade, uma vez que já se dispões de muitos valores de condutividade.

Nos ensaios realizados impregnou-se previamente o suporte com a solução de *NaCl* antes de o colocar na célula. Esta operação tem como objectivos principais a eliminação do ar presente nos poros do suporte e obtenção de um valor coerente do volume da câmara superior. É necessário algum cuidado aquando da impregnação de modo a evitar o contacto da película de tinta com a solução de *NaCl*.

O eléctrodo de condutividade, deve ser calibrado periodicamente de modo a verificar se a sua constante se mantém. Esta calibração pode ser efectuada preparando soluções de diferentes concentrações de NaCl e medir a respectiva condutividade. Na Figura 4.5 está representada esquematicamente a curva de calibração do eléctrodo de condutividade $K=1/\text{cm}$. De notar, que tal como já foi mencionado na secção anterior, a constante de proporcionalidade é válida para uma zona de baixas concentrações ($\approx 0,2 \text{ M}$), ou seja até uma condutividade de cerca de 22 mS/cm . Não é necessário efectuar o ensaio até se atingir o equilíbrio, pois a permeabilidade é calculada a partir dos pontos obtidos nessa zona linear.

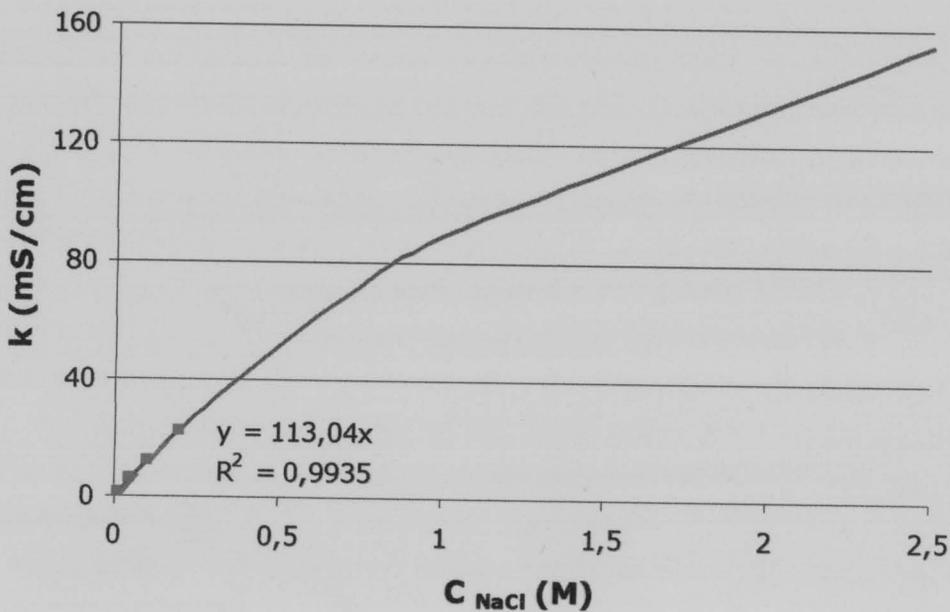


Figura 4.5. Curva de calibração do eléctrodo de condutividade para o NaCl .

Na tabela seguinte estão patentes os resultados obtidos em três dos ensaios realizados com a tinta *Nováqua*, sem diluição e com aplicação de 3 demãos de tinta. Não foi possível determinar com rigor a espessura da película, pelo que se considerou ser de cerca de $90 \mu\text{m}$ uma vez que este seria um valor aceitável para as aplicações de 3 demãos da quela tinta. No Anexo B encontra-se um exemplo de cálculo da permeabilidade.

Tabela 4.2. Resultados da permeabilidade da tinta *Nováqua* aos cloretos.

Ensaio	$L_c \text{ (m}^2/\text{s)}$	$L_f \text{ (m}^2/\text{s)}$
1	$2,809 \times 10^{-11}$	$3,618 \times 10^{-13}$
2	$5,564 \times 10^{-10}$	$9,950 \times 10^{-12}$
3	$1,929 \times 10^{-10}$	$2,744 \times 10^{-12}$

Comparativamente aos resultados obtidos no *LNEC*, fornecidos pela Eng^a Paula Rodrigues, os valores apresentados na tabela acima encontram-se dentro da gama de valores esperada para a permeabilidade da tinta *Nováqua*. No entanto, esta tinta não será aconselhável para protecção de superfícies, uma vez que uma tinta só será aconselhável para aquele fim se apresentar uma permeabilidade inferior a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor foi estipulado pelo *LNEC* após realização de vários ensaios com tintas para protecção.

Sendo os cloretos um dos principais agentes corrosivos, torna-se necessário avaliar o factor de protecção de uma tinta com base na determinação da permeabilidade da tinta a estes. Essa determinação pode ser efectuada através do método da célula de permeação, método esse que é usado no *LNEC*.

Para a determinação da permeabilidade das tintas aos cloretos, os provetes sob teste devem ser preparados de acordo com as condições reais de aplicação da tinta, nomeadamente no que diz respeito ao método de aplicação (trincha, rolo, pistola) e ao número de demãos. Só assim, os resultados obtidos traduzirão o mais próximo possível, o comportamento em condições reais.

Relativamente à tinta estudada (*Nováqua*), os resultados obtidos para a permeabilidade aos cloretos encontram-se muito próximos dos valores fornecidos pelo *LNEC*. Tendo em conta o valor de referência para avaliação da capacidade de protecção de uma tinta aos cloretos, os valores obtidos são superiores aos recomendados, uma vez que o valor máximo é de cerca de $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sendo assim, a tinta estudada não será aconselhável para protecção de superfícies, devendo ser reformulada caso seja esse o fim a que se destina.

Sendo assim, verifica-se que o método implementado é eficaz para determinação do referido parâmetro.

5. Conclusões

1. O efeito de protecção dos filmes de tinta, depende dos mecanismos de transferência de massa através dos filmes, bem como dos mecanismos de degradação desses mesmos filmes. No caso dos cloretos, a transferência de massa nos filmes de tinta ocorre por transporte iónico.

2. Sendo os cloretos um dos principais agentes corrosivos, torna-se necessário avaliar o factor de protecção de uma tinta com base na determinação da permeabilidade da tinta a estes. Essa determinação pode ser efectuada através do método da célula de permeação, método esse que é usado no *LNEC*.

3. Para a determinação da permeabilidade dos filmes de tinta aos cloretos, os protótipos devem ser preparados de acordo com as condições reais de aplicação da tinta, nomeadamente no que diz respeito ao método de aplicação (trincha, rolo, pistola) e ao número de demãos. Só assim, os resultados obtidos traduzirão o mais próximo possível, comportamento em condições reais.

Relativamente à tinta estudada (*Nováqua*), os resultados obtidos para a permeabilidade aos cloretos encontram-se muito próximos dos valores fornecidos pelo *LNEC*. Tendo em conta o valor de referência para avaliação da capacidade de protecção de uma tinta aos cloretos, os valores obtidos são superiores aos recomendados, uma vez que o valor máximo é de cerca de $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sendo assim, a tinta estudada não será aconselhável para protecção de superfícies, devendo ser reformulada caso seja esse o fim a que se destina.

Sendo assim, verifica-se que o método implementado é eficaz para determinação do referido parâmetro.

Anexo A – Execução experimental

1. Num suporte poroso (vidro sinterizado ou azulejo cerâmico não vidrado), aplicar a tinta de acordo com as especificações do produtor (método de aplicação, n.º de demãos, tempo de secagem, ...);
2. Preparar uma solução de NaCl (p.e. 2,5 M) e medir a respectiva condutividade;
3. Colocar o eléctrodo na célula, as barras magnéticas, e encher a câmara inferior com água destilada previamente aquecida;
4. Impregnar o suporte com a solução de NaCl 2,5 M e colocá-lo na célula com o filme de tinta voltado para a câmara inferior. Fechar a célula e completar o volume de água na câmara inferior recorrendo a uma seringa tendo o cuidado de evitar a formação de bolhas de ar.
5. Encher a câmara superior com a solução de NaCl 2,5 M;
6. Iniciar a aquisição dos dados para um ficheiro especificado.

NOTA: O objectivo da impregnação do suporte é a eliminação do ar presente nos poros e consequentemente diminuir a resistência oferecida pelo mesmo. Esta impregnação pode ser feita colocando o suporte num vidro de relógio. O contacto entre a solução de NaCl e a película de tinta deve ser evitado.

Nota: O volume da câmara superior corresponde à soma do valor apresentado na tabela com o valor do volume de poros do suporte.

3. Recorrendo à expressão (2.15), representando graficamente $\ln(C_2 - C_1)$ vs. t , a partir do declive é determinado o valor de permeabilidade:

$$L_p = \frac{m \cdot l}{A \cdot (C_2 - C_1) \cdot t} \quad (2.3)$$

Onde:

$$A_{\text{superior}} = 2,01 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$L = 4,5 + 7 \cdot 10^{-3} + 90 \cdot 10^{-3} \text{ (m)}$$

Anexo B – Exemplo de cálculo da permeabilidade

Foram desenvolvidos ensaios na célula de permeação aos cloretos que permitiram testar o método e obter alguns valores para a tintas *Nováqua*. Apresenta-se de seguida os passos a seguir no cálculo da permeabilidade.

1. A partir da constante de condutividade (obtida na calibração do eléctrodo), determinar a concentração de cloretos na câmara inferior pela seguinte relação:

$$C_1'' = \frac{\text{condutividade registada}}{\text{cte proporcionalidade}} \quad (\text{B.1})$$

2. A concentração na câmara superior determina-se por balanço material às duas câmaras e atendendo aos valores apresentados na tabela abaixo:

Tabela B1. Dados referentes à célula e ao suporte.

Volume da câmara superior (mL)	49
Volume da câmara inferior (mL)	71
Volume de poros do suporte (mL)	14

$$C_1' = \frac{C_{1_0}' \cdot V' - C_1'' \cdot V''}{V'} \quad (\text{B.2})$$

Nota: O volume da câmara superior corresponde à soma do valor apresentado na tabela com o valor do volume de poros do suporte.

3. Recorrendo à expressão (2.15), representando graficamente $\ln(C_1' - C_1'')$ vs. t , a partir do declive é determinado o valor da permeabilidade:

$$L_c = - \frac{m \cdot l_c}{A \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right)} \quad (\text{B.3})$$

Onde:

$$A_{\text{permeação}} = 2,01 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$l_c = l_s + l_f = 7 \times 10^{-3} + 90 \times 10^{-6} \text{ (m)}$$

4. Uma vez determinada a permeabilidade do conjunto, determina-se a permeabilidade do filme de tinta a partir da expressão (2.16):

Para monitorizar a evolução da concentração na câmara inferior foi desenvolvido um programa em LabView de aquisição de dados do condutivímetro, através de uma ligação RS 232 do aparelho ao computador. Os resultados obtidos para a seguinte apresentação a inter-
 programa.

$$L_f = l_f \frac{1}{\frac{l_c}{L_c} - \frac{l_s}{L_s}} \quad (2.16)$$

A permeabilidade do suporte deve ser determinada previamente de modo a ser subtraída a resistência oferecida por este. O método a seguir é o mesmo considerando-se apenas a espessura do suporte uma vez que não há aplicação de filme de tinta.

Figura C.1. Painel do programa de aquisição de dados em LabView.

Anexo C – Programa de aquisição

Para monitorizar a evolução da concentração na câmara inferior foi desenvolvido um programa em *LabView* de aquisição dos dados do condutímetro, através de uma ligação *RS 232* do aparelho ao computador. A figura seguinte apresentam a interface do programa.

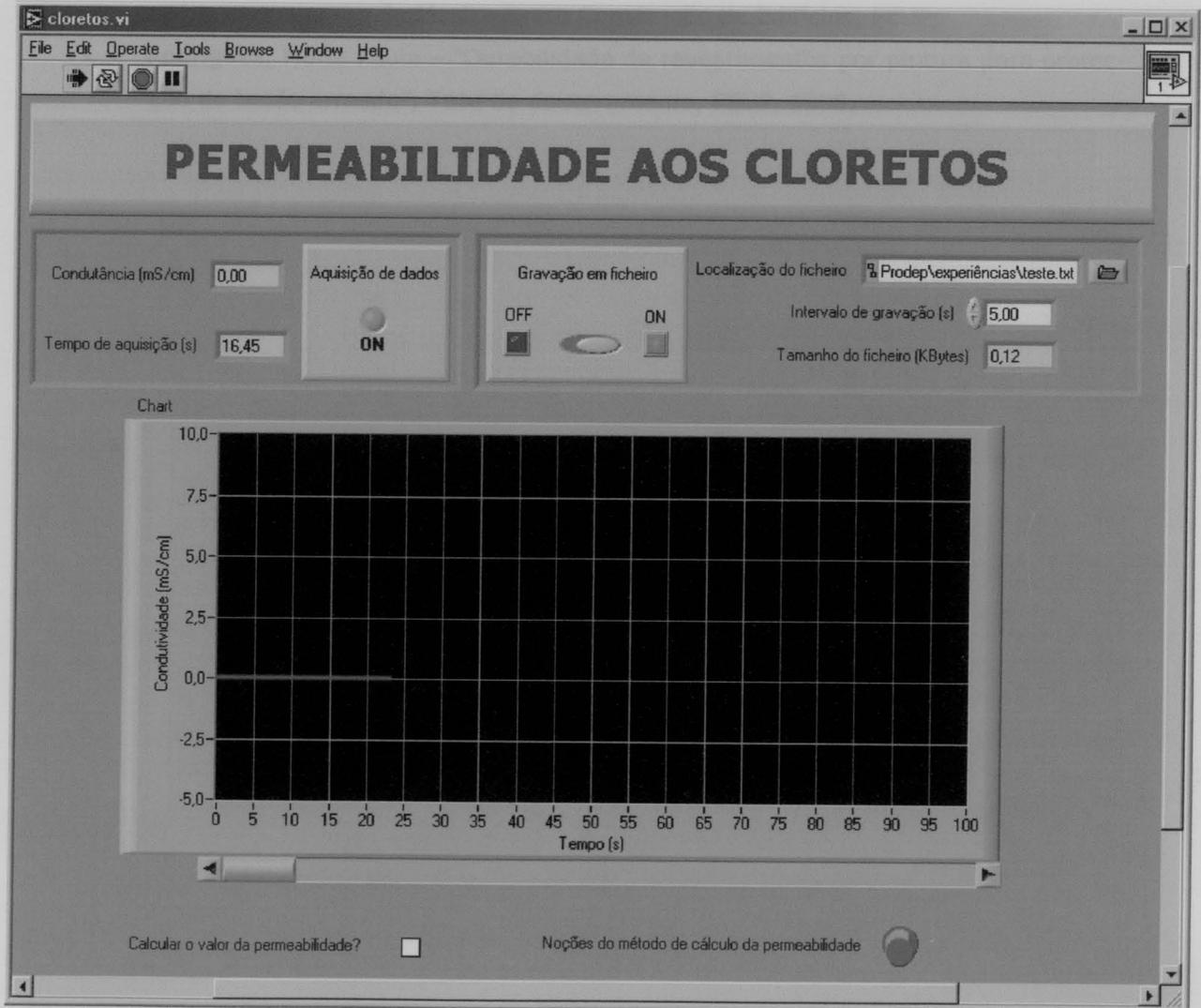


Figura C.1. Painel do programa de aquisição de dados em *LabView*.

Referências

- Jones, Denny A. – “Principles and Prevention of Corrosion”, 2ª edição, Prentice-Hall, 1996;
- Mendes, Adélio M. M. – “Laboratórios de Engenharia Química”, FEUP ^{edições}, 1ª edição, Porto, 2002;
- Nogueira, José Luís – “Nocões 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 proteção do betão armado”, Tese de doutoramento, FEUP, 1998.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000088436