

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Estudo do mecanismo de transporte de agentes corrosivos em revestimentos de protecção de betão***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

**Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial**

Mário Pedro Botelho Garrido



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia

**FEUP**

Departamento de Engenharia  
Química



CIN

Orientador na FEUP: **Prof. Adélio Mendes**

Orientador na empresa: **Eng. Catarina Carneiro**

**Julho de 2009**

## Agradecimentos

Aqui agradeço a todos os que durante a realização da minha tese me ajudaram e contribuíram para que esta fosse possível:

Ao meu orientador na faculdade, Professor Adélio Mendes, por todo esclarecimento de dúvidas, ideias propostas, conselhos, tempo investido e toda a confiança depositada em mim.

À minha orientadora na CIN, Engenheira Catarina Carneiro, por toda a paciência demonstrada, tempo disponibilizado e por me encaminhar em todas as necessidades dentro da CIN.

À Engenheira Diana Dias pela amizade, suporte e ajuda indispensável na concretização das actividades experimentais dentro da CIN.

Ao meu colega Marinho Santos por ter sido um companheiro nesta jornada.

À Doutora Etelvina Veludo por toda a atenção e disponibilidade demonstrada sempre que precisei da sua ajuda.

À empresa *Emílio e Azevedo Campos, SA* pela medição da concentração de glicose das amostras fornecidas.

À minha família que me apoiou em todos os momentos.

A todos os meus amigos que não foram mencionados mas que, directa ou indirectamente, me ajudaram na realização desta tese.

---

*“Escolhe o trabalho de que gostas e não  
terás de trabalhar um único dia da tua  
vida”*

*Confúcio*

---

## Resumo

Quando as estruturas de betão armado surgiram, considerava-se que a elevada alcalinidade do betão as protegeria por um tempo ilimitado. O elevado pH do betão ( $\approx 12$ ) permite a formação de uma película à base de óxidos metálicos, estável, em torno das armaduras de aço que as protege contra fenómenos corrosivos - camada passivante. O betão é hoje em dia considerado a melhor protecção das armaduras de aço, no entanto, o dióxido de carbono e os sais de cloro, nomeadamente o cloreto de sódio, são exemplos de agentes corrosivos presentes na atmosfera que, ao penetrarem através do betão, podem destruir esta camada passivante. Com a destruição desta camada, as armaduras de aço ficam sujeitas a reacções de oxidação que levam à formação de ferrugem, o aumento de volume de ferro causado pela formação de ferrugem combinada com a fraca capacidade do betão de resistir à tracção origina a sua fissuração.

Normalmente, para a protecção do betão são utilizados revestimentos por pintura de base solvente, no entanto, a aplicação destes produtos é actualmente regulada por legislação ambiental que restringe muito a sua utilização e que previsivelmente deverá impedir o seu uso. Surge então a necessidade de criar tintas de base aquosa (produtos menos poluentes) que sejam também capazes de proteger, com a mesma eficácia, o betão de agentes corrosivos. Uma tinta tem de cumprir diversos requisitos para ser considerada para protecção de betão, apesar disso, o requisito que tem causado maiores dificuldades na criação dos produtos aquosos é a permeabilidade aos sais de cloro. Em Portugal, o valor limite de permeabilidade ao cloreto de sódio para que uma tinta seja considerada de protecção para o betão é de  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , este valor é estipulado pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).

A presente tese descreve o estudo do mecanismo que controla o transporte dos sais de cloro em tintas aquosas para protecção de betão, através de métodos normalmente utilizados na caracterização de membranas de permeação. A partir do método *Time-lag* é calculada a permeabilidade das películas de tinta aos gases hélio, azoto e árgon que posteriormente permite o cálculo do raio médio de poros destas películas. O método *Time-lag* é também usado para determinar a permeabilidade das tintas aquosas de protecção de betão aos sais de cloro. Foram ainda avaliadas nesta tese as características das tintas para protecção de betão que afectam a permeabilidade ao cloreto de sódio.

Concluiu-se que para as tintas de protecção de betão estudadas se forma uma camada de catiões sobre a película de tinta, sendo a permeabilidade da tinta controlada pelo ião do sal de maior raio hidratado, normalmente o catião. Verificou-se também que a razão entre a concentração volumétrica do pigmento (PVC) e concentração crítica volumétrica do pigmento (CPVC) afectam o desempenho a nível de protecção do betão de sais de cloro das tintas estudadas.

**Palavras-chave:** Betão armado; Tinta aquosa; sais de cloro; Permeabilidade.

---

## Abstract

When the reinforced concrete first came upon, its durability was considered to be endless due to the concrete's high alkalinity. The high levels of pH found on the concrete ( $\approx 12$ ) lead to the formation of a stable metal-oxide layer - passivation layer- that covers the concrete's steel reinforcement and hence protecting it against corrosive phenomena. Nowadays, concrete is considered to be the best protector of reinforced steel, however, corrosive agents such as chlorine salts, mostly Sodium Chloride, and carbon dioxide which exist in the atmosphere can destroy the passivation layer once they have penetrated through the concrete. After the layer is destroyed, the reinforced steel is prone to oxidation reactions which inevitably result in the formation of rust. The increase of volume caused by the rust in comparison to the volume of the steel from which it was created combined with the low capacity of concrete to resist traction originates cracks in the concrete.

Normally, solvent based paint coatings are used to ensure the protection of concrete. Nevertheless, these products are highly pollutant, and therefore it is only a question of time until the environmental legislation puts a threshold to its use. Thus the need for creating water based products, which are less pollutant, with the same concrete protection capacities arises. There are several requirements that a paint must accomplish in order to be considered a concrete protection paint, the chlorine salts permeability is the most difficult to abide to, though. In Portugal the value concerning the permeability of sodium chloride ( $NaCl$ ), for concrete protection coatings, is stipulated by the "Laboratório Nacional de Engenharia Civil" (LNEC) and it is  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

This thesis describes the study of the mechanism that controls the permeation of chlorine salts through water based concrete protection paints by using the same techniques as in permeation membranes. Using the *Time-lag* method the permeability of these paints is measured towards the gases: helium, nitrogen and argon. This permeability will, in a further step, permit the estimation of the average pore radius of the paint. The *Time-lag* method is also used to measure the permeability of the concrete protection paints towards the chlorine salts. Within this thesis there were also studies conducted concerning the paints characteristics that were related to the permeability towards sodium chloride.

It was concluded from these studies that a layer of cations is formed upon the paint membrane, hence the paint permeability to chlorine salts relies on the salt's ion which has the bigger hydrated radius normally the cation. Furthermore, it was verified that the ratio between the Pigment Volumetric Concentration ( $PVC$ ) and the Critic Pigment Volumetric Concentration ( $CPVC$ ), affects the protective behavior of the paint towards chlorine salts.

**Keywords:** Reinforced concrete; water based coatings; Permeability Mechanisms; Permeability

---

## Índice

Índice.....	i
Nomenclatura e glossário .....	iii
<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 O betão .....	1
1.2 O fenómeno da corrosão.....	2
1.2.1 Corrosão por sais de cloro .....	3
1.3 Tintas .....	4
1.4 Hipóteses de mecanismos de transporte dos sais de cloro através das películas de tinta .....	5
1.4.1 Exclusão por tamanho de iões.....	5
1.4.2 Formação de uma membrana selectiva de aniões .....	6
1.4.3 Permeabilidade dos sais de cloro por permuta iónica .....	6
1.4.4 Natureza do ligante .....	7
1.5 Organização da tese .....	7
<b>2 Estado de arte.....</b>	<b>8</b>
<b>3 Materiais e métodos .....</b>	<b>9</b>
3.1 Método <i>Time-lag</i> .....	9
3.2 Método <i>Time-lag</i> aplicado na permeabilidade aos gases hélio, azoto e árgon .....	10
3.3 Método <i>Time-lag</i> aplicado na permeabilidade aos sais de cloro .....	13
3.4 Medição do raio médio dos poros.....	15
<b>4 Descrição técnica e discussão de resultados .....</b>	<b>18</b>
4.1 Aplicação de tintas .....	18
4.2 Estudo da exclusão por tamanho de iões e da formação de uma membrana selectiva de aniões.....	19
4.2.1 Determinação da permeabilidade das tintas aos gases: Hélio, Azoto e Árgon .....	19
4.2.2 Determinação do raio médio dos poros das películas de tinta .....	26
4.2.3 Cálculo da permeabilidade das diferentes tintas ao cloreto de sódio .....	32
4.2.4 Cálculo da permeabilidade da <i>tinta A</i> ao cloreto de potássio e cloreto de lítio .....	34

4.3 Estudo do ligante .....	35
4.4 Estudo de permuta iónica .....	35
4.5 Modificação da tinta C e teste do raio médio dos poros da tinta F (Tinta C modificada).....	36
5 Conclusões.....	38
6 Avaliação do trabalho realizado.....	39
6.1 Objectivos realizados .....	39
6.2 Limitações e trabalho futuro .....	39
6.3 Apreciação final .....	39
Referências bibliográficas.....	40
Anexo A.....	41

## Nomenclatura e glossário

$F$	caudal volúmico	$m^3 \cdot s^{-1}$
$L$	permeabilidade a um dado gás	barrer
		barrer = $(cm^3(PTN) \cdot cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg)$
$\Delta\mu$	força directriz	
$l$	espessura da membrana	m
$A$	área útil da membrana	$m^2$
$P_h$	pressão do gás na câmara de alimentação	Pa
$P_l$	pressão do gás na câmara de permeado	Pa
$N$	fluxo de massa	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$C_u$	concentração do soluto na câmara superior	$mol \cdot L^{-1}$
$C_l$	concentração do soluto na câmara de permeado	$mol \cdot L^{-1}$
$C_{uo}$	concentração do soluto na câmara superior inicial	$mol \cdot L^{-1}$
$C_{lo}$	concentração do soluto na câmara de permeado inicial	$mol \cdot L^{-1}$
$V_u$	volume da câmara superior	$m^3$
$V_l$	volume da câmara inferior	$m^3$
$V_m$	volume molar	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$L_p$	permeabilidade do filme de tinta	$m^2 \cdot s^{-1}$
$L_k$	difusão de <i>Knudsen</i>	barrer
$r_p$	raio médio dos poros	m
$R$	constante dos gases ideais	$m^3 \cdot Pa \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}$
$T$	temperatura	K
$M$	massa molar	$g \cdot mol^{-1}$

### Letras gregas

$\varepsilon$	porosidade da tinta	
$\tau$	factor de tortuosidade da tinta	
$\lambda$	razão entre o PVC e o CPVC da tinta	
$\mu$	viscosidade do gás	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

### Lista de siglas

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

LEPAE - Laboratório de Engenharia de Processos Ambiente e Energia

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

PVC – Concentração volumétrica do pigmento

CPVC – Concentração volumétrica crítica do pigmento

# 1 Introdução

## 1.1 O betão

O betão é utilizado como material de construção há milhares de anos, nessa altura era produzido pela mistura de argila ou argila margosa, areia, cascalho e água. Nas antigas civilizações este material era essencialmente utilizado em pavimentos e paredes.

Os Romanos foram os primeiros a explorar com mestria este material, utilizando-o em diversas obras: casas, templos, pontes e aquedutos. Posteriormente e até ao século XVIII, o betão teve uma utilização reduzida, estando esta praticamente limitada às fundações e ao interior de paredes de alvenaria.

O desenvolvimento de produção e estudo das propriedades do cimento realizadas por Smeaton, 1758; James Parker, 1976; Louis Vicat, 1818 culminou com a aprovação do cimento Portland (nome dado devido à cor do cimento ser parecida com a da rocha de *Portland*, UK) apresentada por Joseph Aspdin no ano 1824 em Leeds. Esta sucessão de acontecimentos veio dar origem ao grande desenvolvimento na aplicação do betão nas construções. Por volta de 1830 surgiram as primeiras construções em betão armado, sendo por essa altura este constituído por areia, cimento, água e eventuais aditivos. [1]

Inicialmente considerava-se que as estruturas em betão armado estavam protegidas pela elevada alcalinidade do betão e portanto que a sua duração seria praticamente infindável. Estudos posteriores concluíram, no entanto, que o betão armado interage com o meio ambiente no qual está inserido e que, não sendo convenientemente protegido a sua degradação será significativa e o seu tempo de vida útil limitado. Ainda assim, o betão é actualmente o melhor método de protecção das armaduras de aço. Este não só cria um efeito barreira que protege o aço de corrosão por agentes físicos (vento, chuva, temperatura, etc.) como também permite a formação de uma camada passivante que o protege contra agentes químicos corrosivos. [2] Na Figura 1 apresenta-se um esquema ilustrativo de como o betão protege o aço.



Figura 1 – Esquema de betão armado (adaptado de [2])

## 1.2 O fenómeno da corrosão

A corrosão num conceito alargado pode ser definida como sendo a degradação de quaisquer materiais (metálicos ou não metálicos) por acções químicas e/ou mecânicas resultantes da sua interacção com o meio ambiente. [1]

O dióxido de carbono e os sais de cloro, nomeadamente o cloreto de sódio, são exemplos de agentes químicos corrosivos existentes na atmosfera que podem causar a degradação do betão, estes difundem-se através do betão e destroem a camada passivante que este forma sobre as estruturas de aço.

O diagrama de *Pourbaix* do ferro em água relaciona o potencial de oxidação do ferro com o pH da solução com a qual entra em contacto. Na Figura 2 destacam-se as regiões de passividade, imunidade e corrosão. Deste modo, na região de passividade, as reacções termodinamicamente possíveis de ocorrer conduzem à formação de uma película de óxidos ou hidróxidos de metal sobre a superfície do aço (camada passivante), que protege o metal contra a corrosão, mesmo na presença de oxigénio e humidade. Na região de corrosão as reacções termodinâmicas permitem a corrosão do metal por oxidação. Por último, na região de imunidade as reacções não são termodinamicamente favoráveis não havendo por isso corrosão. [3]

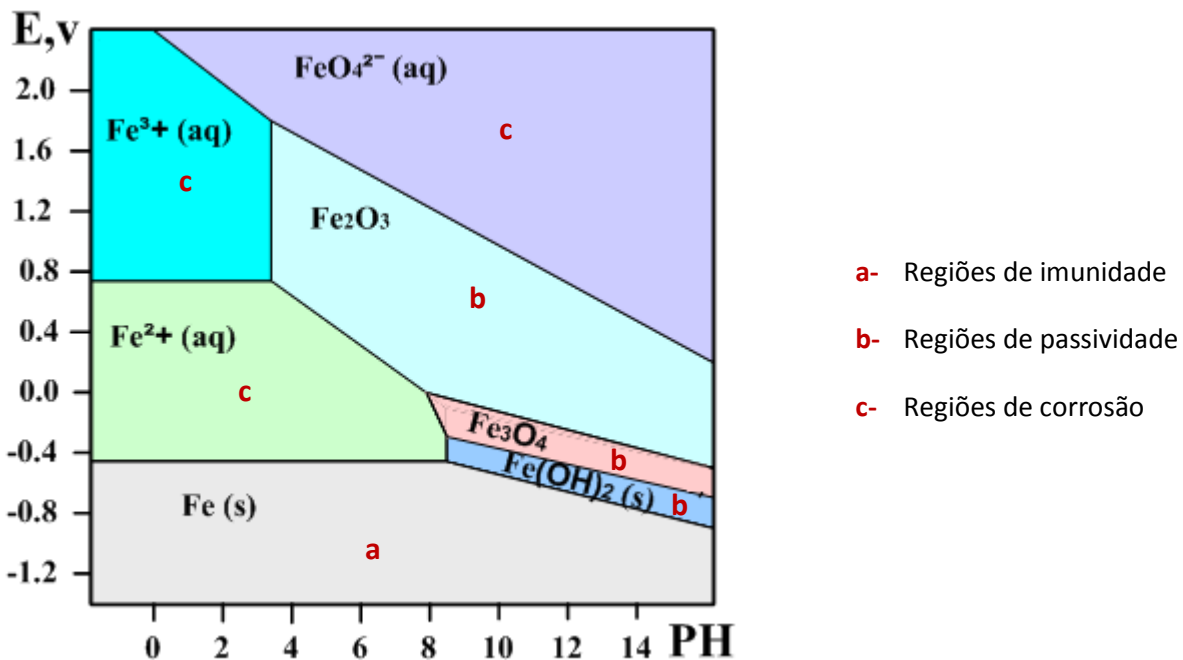


Figura 2 – Diagrama de Pourbaix ferro-água à temperatura de 25° C e à pressão de 1 atm (adaptado de [4])

### 1.2.1 Corrosão por sais de cloro

A corrosão por sais de cloro é o tema principal desta tese, esta corrosão, ao contrário da carbonatação que provoca um decréscimo gradual do pH do betão originando uma corrosão generalizada das armaduras, induz corrosão por picadas nas armaduras mesmo quando o pH do betão é elevado. O ião cloreto difunde-se sobre o betão, dissolvido em água, atacando a camada passivante formada em torno das estruturas de aço e destruindo-a, como se pode observar na Figura 3. [5]

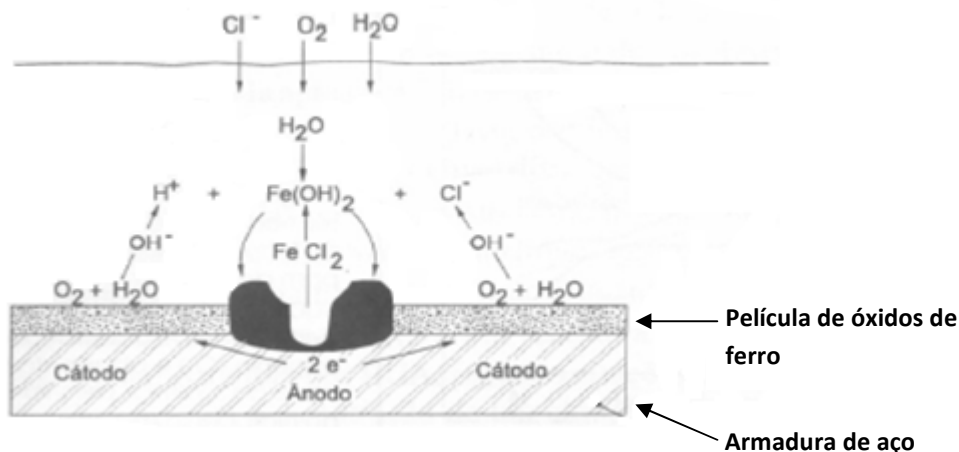


Figura 3 - Corrosão da camada passivante do betão (adaptado de [6])

Uma vez destruída a camada passivante, existe uma forte possibilidade da oxidação do ferro presente no aço, esta oxidação produz ferrugem cujo volume é superior ao da camada passivante. Este aumento de volume combinado com a fraca resistência à tracção do betão conduz à formação de fissuras.

Actualmente, 50% dos custos de construção estão relacionados com a reconstrução e reabilitação de estruturas, é por isso importante evitar ao máximo a degradação destas [5]. Esta é a razão pela qual existe uma grande importância em evitar a penetração do ião cloreto, que provoca uma corrosão localizada extremamente perigosa, já que cria caminhos preferenciais à continuação da corrosão. Apresenta-se, na Figura 4, um esquema que representa os dois tipos de corrosão, generalizada e localizada. A presença de sais de cloro no betão, sobretudo de cloreto de sódio, pode ocorrer durante a sua preparação ou dever-se a factores externos, como no caso de zonas costeiras (ambientes salinos).

A qualidade do betão influencia a permeabilidade a agentes corrosivos, no entanto, a aplicação de um revestimento de protecção (tinta) pode diminuir ou até mesmo eliminar esta influência.

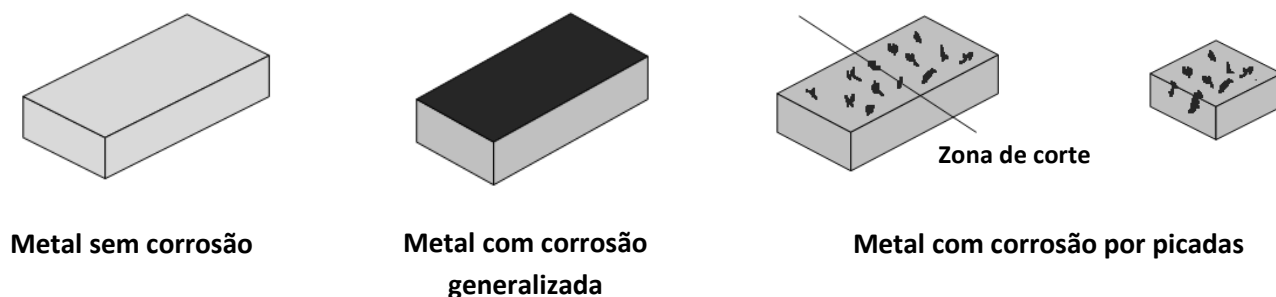


Figura 4 - Exemplo de corrosão generalizada e localizada

### 1.3 Tintas

Existem hoje em dia diversos produtos de base solvente que apresentam bons desempenhos na área da protecção de betão cumprindo os requisitos estabelecidos pela norma EN 1504-2 <sup>[7]</sup> (Produtos e sistemas para a protecção e reparação de estruturas de betão). No entanto, a evaporação dos solventes utilizados nestes produtos para o meio ambiente constitui uma ameaça ambiental e portanto são penalizados pela legislação ambiental.

Surge então a necessidade de criar produtos de base aquosa, e por isso menos poluentes, capazes de cumprir os requisitos de protecção de betão armado. Apesar de a norma EN 1504-2 apresentar várias características que uma tinta deve apresentar para se considerar um revestimento de protecção de betão (permeabilidade à água, ao dióxido de carbono, etc.), esta norma não estipula qualquer requisito mínimo de permeabilidade aos sais de cloro, deixando por isso esse valor ao critério de cada país. O valor de permeabilidade aos sais de cloro é então definido em Portugal pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) e, segundo este laboratório esse valor não deverá ser superior a  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

O mecanismo de progressão dos sais de cloro em tintas aquosas, é então estudado neste projecto, com o intuito de compreender o mecanismo de transporte de sais de cloro através de películas de tinta e facilitar a produção de produtos de base aquosa.

## 1.4 Hipóteses de mecanismos de transporte dos sais de cloro através das películas de tinta

Apesar de já ser conhecida a forma como os sais de cloro se propagam no betão, o mecanismo que controla a passagem destes através das películas de tinta é ainda um campo pouco conhecido. Como tal, e tendo em conta que as películas de tinta são, no fundo, membranas, recorreu-se a testes normalmente aplicados na caracterização da permeação de membranas, com o intuito de determinar qual/quais os factores que afectavam a permeabilidade das tintas a sais de cloro. Relacionadas com os testes realizados estão hipóteses de mecanismos de transporte, e por sua vez, cada hipótese a ser testada está relacionada com características diferentes da tinta.

As hipóteses de mecanismos de transporte testadas foram: Exclusão do ião cloreto por tamanho de iões, permeação dos sais de cloro por permuta iónica, formação de uma membrana selectiva de aniões ou natureza do ligante. [9]

### 1.4.1 Exclusão por tamanho de iões

O raio de um ião em solução é diferente do seu raio quando este não se encontra na presença de água. Ao raio que uma espécie adquire em contacto com a água dá-se o nome de raio hidratado, este raio está relacionado com a capacidade de um ião se ligar a moléculas de água. Ao número de moléculas às quais um ião se pode associar numa solução aquosa dá-se o nome de número de hidratação. O raio hidratado e o número de hidratação dependem principalmente do raio iónico (quanto menor for o raio iónico maior é a densidade de carga e portanto maior vai ser a sua capacidade de se ligar a moléculas de água) e da carga desse mesmo ião.

A hipótese de que a permeabilidade das películas de tinta aos sais de cloro está dependente do tamanho das espécies (dos sais) está relacionada com o raio dos iões hidratados, assim como com o raio dos poros da tinta (ver Tabela 1).

**Tabela 1** – Raio iónico e hidratado de algumas espécies iónicas [10]

Ião	Raio iónico (pm)	Raio hidratado (pm)
Cl <sup>-</sup>	190	300
K <sup>+</sup>	160	300
Na <sup>+</sup>	100	450
Li <sup>+</sup>	80	600

O objectivo é determinar se a passagem do ião cloreto é independente do catião, isto é, determinar se a permeabilidade de uma película de tinta ao ião cloreto está relacionada apenas com o tamanho do raio dos poros da tinta e não depende do raio do catião hidratado.

O raio dos poros foi estimado a partir da permeabilidade monocomponente de gases permanentes com massas moleculares diferentes, assumindo-se que o transporte de massa ocorre apenas através da difusão de *Knudsen* e escoamento viscoso. A permeabilidade das películas de tinta aos diferentes gases foi obtida através do método de *Time-lag*. Relativamente à permeabilidade das películas de tinta a vários sais de cloro, esta foi também determinada através do método *Time-lag*.

Conhecendo o raio dos poros e a permeabilidade de uma tinta ao ião cloreto em cada uma das soluções salinas é possível concluir se o fluxo de iões é independente entre cada um dos iões.

#### **1.4.2 Formação de uma membrana selectiva de aniões**

Uma membrana selectiva de aniões tem como objectivo impedir a permeabilidade de catiões. Os catiões dos sais apresentam normalmente raios hidratados maiores do que os aniões (Tabela 1). Este maior raio dificulta a sua passagem nos poros das películas de tinta, já que para poros suficientemente pequenos é necessária uma maior energia para separar as moléculas de água deste ião e permitir a sua passagem nos poros da tinta. Deste modo, para poros demasiado pequenos, dado que o cloreto tem sempre ligado a si o correspondente catião (princípio da electroneutralidade) <sup>[11]</sup>, a permeação do cloreto é determinada pelo ião do sal que apresenta uma menor permeabilidade, habitualmente o catião. Neste caso, cria-se uma barreira de catiões sobre a película de tinta que impossibilita a permeabilidade de qualquer um dos iões, obrigando os aniões a acoplarem-se aos catiões da barreira para formar um par neutro de iões, e posteriormente conduzidos pela força directriz passarem através do poro.

#### **1.4.3 Permeabilidade dos sais de cloro por permuta iónica**

O transporte de sais dissolvidos em água através de membranas pode ocorrer por difusão, ou pode ainda ser facilitado através dum mecanismo de permuta iónica com a membrana, em que ambos os iões se deslocam entre grupos funcionais adjacentes, aniónicos e catiónicos. Para avaliar a existência de permutas iónicas entre os solutos e os componentes da película de tinta, procurou-se um soluto não iónico cujo raio fosse de tamanho semelhante ao do ião cloreto (garantindo assim que diferenças de concentração não pudessem estar relacionadas com o raio das espécies) e mediu-se a sua concentração no permeado de um ensaio relativo à permeabilidade de uma solução salina. A espécie escolhida foi a glicose, por ser um soluto não iónico e se dissolver facilmente na água.

No caso de não existir glicose no lado do permeado poderá assumir-se que o mecanismo controlador da difusão do sal de cloro nas películas de tinta estudadas é a permuta iónica. A concentração

da glicose na solução do permeado determinou-se por espectrofotometria de infravermelhos numa gama de comprimentos de onda de 2100 a 2300 nm.

#### 1.4.4 Natureza do ligante

Uma tinta é constituída por várias matérias-primas, nomeadamente ligantes, pigmentos, cargas e aditivos. O ligante, como o próprio nome indica, tem como objectivo promover a ligação destes componentes.

Nesta tese foram estudadas algumas tintas formuladas com um ligante acrílico modificado com Veova®. Este componente tem propriedades anti-corrosivas, e segundo alguns artigos <sup>[12]</sup> contém uma reacção onde o cloreto é consumido e se liberta nitrito. Desta forma, torna-se fácil entender a baixa permeabilidade aos cloretos apresentadas pelas tintas que contêm Veova®. Para avaliar a veracidade destas informações, mediu-se a concentração de nitritos de uma solução de permeado através de cromatografia iónica.

#### 1.5 Organização da tese

O capítulo 2, Estado de arte, apresenta onde se enquadra a importância deste projecto e quais os estudos anteriores realizados no tópico deste projecto.

Durante a realização deste projecto foram utilizados diferentes métodos experimentais. Estes estão descritos de uma maneira breve e simples no capítulo 3 desta tese.

O capítulo 4 divide-se em subcapítulos, estes por sua vez, são as hipóteses consideradas para o mecanismo de transporte dos sais de cloro em películas de tinta. Em cada um destes subcapítulos são abordados todos os resultados obtidos para cada uma das hipóteses. No final deste capítulo são ainda apresentados os resultados relativos ao teste de uma nova tinta concebida após obtenção dos resultados experimentais, *tinta F*, esta é uma versão modificada da *tinta C* e por isso não é referida nos capítulos anteriores.

No capítulo 5 são descritas as conclusões provenientes dos ensaios experimentais e cálculos realizados.

## 2 Estado de arte

A CIN conduziu anteriormente um estudo relativo à permeabilidade de películas de tinta ao cloreto de sódio, onde o objectivo era compreender quais as características das tintas que afectavam a permeabilidade a este sal <sup>[16]</sup>. Esse estudo, no entanto, baseou-se principalmente na comparação da permeabilidade das tintas ao cloreto de sódio e conclui-se que a permeabilidade das tintas estaria relacionada com o *PVC* da tinta e com a natureza do ligante.

O estudo referido foi baseado apenas em comparações de resultados obtidos entre tintas diferentes, assim, esta tese tem como objectivo fazer um estudo mais aprofundado, baseado em dados experimentais sobre o mecanismo que controla a permeabilidade dos sais de cloro, podendo-se posteriormente determinar quais as características da tinta que afectam esta permeabilidade.

### 3 Materiais e métodos

A presente tese baseou-se no estudo de quatro hipóteses relacionadas com o transporte de sais de cloro em películas de tinta, cada uma delas envolvendo uma série de testes experimentais. Nesta secção vão ser abordados os métodos experimentais e as metodologias de cálculo utilizadas.

#### 3.1 Método *Time-lag*

O método *Time-lag* é normalmente utilizado para determinar a permeabilidade de membranas a gases ou solutos.

Este método é aplicado em sistemas constituídos por duas câmaras divididas por uma membrana e consiste basicamente na aplicação de uma perturbação em degrau na concentração ou pressão numa dessas câmaras, a câmara de permeação, e registo da variação de concentração/pressão ao longo do tempo na outra câmara, a câmara de permeado.

A razão pela qual este método se denomina de *Time-lag* está directamente relacionada com o atraso existente entre a perturbação na pressão/concentração no lado da câmara de permeação e o registo dessa perturbação na análise de variação de pressão/concentração na câmara de permeado. A linha castanha na Figura 5 representa uma resposta típica a um ensaio utilizando o método *Time-lag*.<sup>[13]</sup>

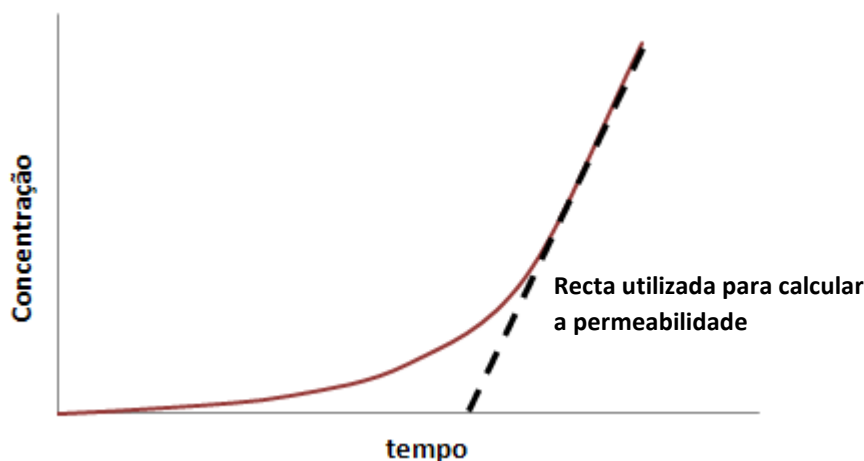


Figura 5 – Resposta típica do método *Time-lag*.

Como se pode observar na Figura 5, inicialmente a resposta é não linear. Este fenómeno está relacionado com o tempo que as espécies demoram a atravessar a membrana. Para que o método *Time-lag* seja bem sucedido é necessário que a concentração/pressão na câmara de permeação seja praticamente constante e que a concentração/pressão de permeado varie apenas ligeiramente, (esta variação de concentração não deve exceder 2 % da concentração da câmara de permeação). Desta forma, após algum

tempo de ensaio a transferência de massa torna-se constante, sendo possível descrever uma recta (a tracejado na Figura 5) cujo declive está relacionado com a permeabilidade da membrana.

### 3.2 Método *Time-lag* aplicado na permeabilidade aos gases hélio, azoto e árgon

O método *Time-lag* foi aplicado para determinar a permeabilidade de películas de tinta aos gases hélio, azoto e árgon, bem como para determinar o caudal volúmico destes mesmos gases para três valores de diferença de pressão entre a câmara de permeado e a câmara de permeação.

A permeabilidade duma membrana a um dado gás é definida como sendo a razão entre o fluxo do gás que atravessa a membrana e a força directriz a ele associado, por unidade de espessura desta:

$$L = \frac{F_i/A}{\Delta\mu_i/l} \quad (2.1)$$

No caso da permeação gasosa, a força directriz do transporte de massa é a diferença entre a pressão das câmaras de alimentação e do permeado ( $P_h - P_l$ ), pelo que a permeabilidade para gases puros pode ser escrita como:

$$L = \frac{1}{A} \frac{F}{(P_h - P_l)/l} \quad (2.2)$$

Onde o caudal volúmico ( $F$ ) do gás é calculado pela equação:

$$F = \frac{V_m V}{RT} \frac{dP_l}{dt} \quad (2.3)$$

Inserindo a equação (2.3) na equação (2.2) e considerando a diferença de pressões entre as câmaras de permeação e permeados constantes, obtém-se:

$$L = \frac{V_m V}{RT} \frac{1}{A} \frac{l}{(P_h - P_l)} \frac{dP_l}{dt} \quad (2.4)$$

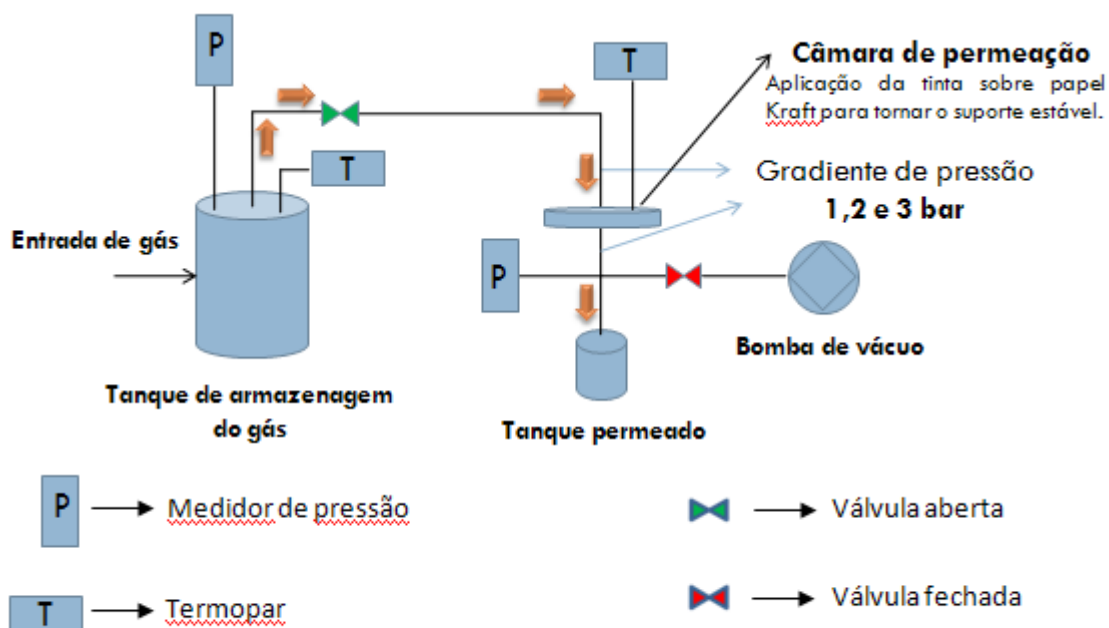
A permeabilidade é então calculada pela equação (2.4), onde  $\frac{dP_l}{dt}$  é o declive da recta da variação de pressão de permeado em função do tempo.

A instalação experimental utilizada para medir a permeabilidade, a partir do método *Time-lag*, está disponível na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) – LEPAE. Na Figura 6 está ilustrada uma imagem desta instalação.



**Figura 6** – Instalação experimental utilizada para medir a permeabilidade de gases.

A Figura 7 representa um esquema simplificado da instalação, assim como a identificação dos componentes da mesma.

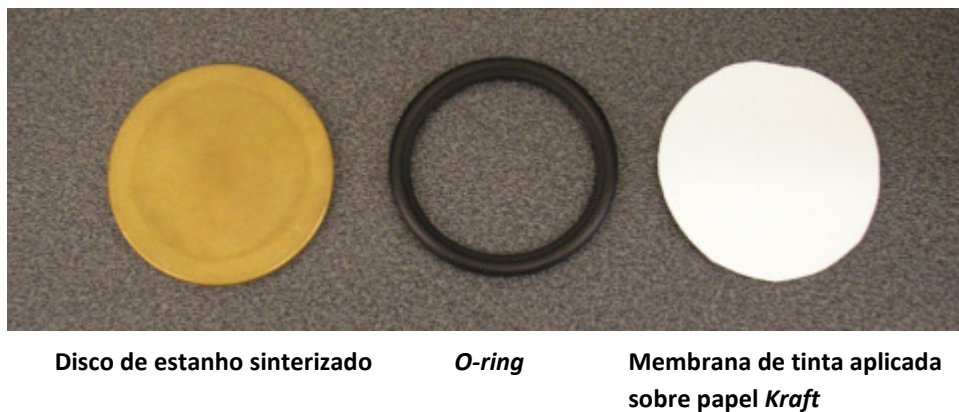


**Figura 7** – Esquema simplificativo da instalação experimental utilizada na medição de permeabilidade dos gases.

Na instalação experimental apresentada na figura 7, o sentido de circulação do gás é indicado pelas setas. O gás a ser estudado é, como referido anteriormente, conduzido pela diferença de pressão entra as câmaras de permeação e de permeado (tanque de permeado) através da película de tinta. A diferença de pressão entre as duas câmaras é regulada pela pressão sob a qual o gás é colocado no tanque de armazenagem, uma vez que entre cada ensaio a câmara de permeado é sujeita a vácuo.

As válvulas principais desta instalação (representadas na Figura 7) são controladas por computador e permitem a fácil “limpeza” do sistema após cada ensaio, esta “limpeza” é realizada utilizando uma bomba de vácuo. As posições descritas na Figura 7 são relativas a um ensaio em curso, é necessário inverter essas posições quando o objectivo é limpar o sistema.

Como se pode ver a partir da figura 7, a película de tinta é colocada dentro da câmara de permeação. Na Figura 8 apresentam-se os componentes existentes no interior desta câmara de retido (câmara de permeação).



**Figura 8** – Descrição dos componentes existentes no interior da câmara de permeação.

O disco de metal sinterizado é o primeiro componente a ser colocado na câmara de permeação, seguido pela película de tinta e por fim o *o-ring*. O disco de sinterizado tem como função suportar a película de tinta, sendo a sua permeabilidade elevada e não afectando a permeabilidade desta película ao gás.

A razão pela qual a película de tinta é aplicada sobre papel *Kraft* e não directamente como película livre, sobre o sinterizado, está relacionada com a plasticidade da tinta. A câmara de permeação é sujeita, durante os ensaios experimentais, a diferenças de pressão que atingem os 3 bar, estas provocam uma penetração de tinta sobre o disco de sinterizado que bloqueia a permeação do gás e impossibilita a medição de permeabilidade. O papel *Kraft* impede este fenómeno e sendo também poroso não afecta a medição de permeabilidade da película de tinta aos gases.

A instalação possui diversos medidores de pressão e temperatura, estes estão ligados a um computador e são controlados através de uma interface programada em *LabView*<sup>®</sup>. Esta aplicação em *LabView*<sup>®</sup> permite o armazenamento de todos os dados de pressão e temperatura ao longo do tempo

necessários para desenhar a curva de variação de pressão de permeado em função do tempo. Estes dados são posteriormente tratados no *software Excell* e permitem o cálculo da permeabilidade.

### 3.3 Método *Time-lag* aplicado na permeabilidade aos sais de cloro

O método usado para calcular a permeabilidade aos sais de cloro é semelhante ao utilizado para os gases no subcapítulo 3.2, no entanto, sendo o intuito determinar a permeabilidade para solutos, a força directriz é agora a diferença entre as concentrações das câmaras de permeação e permeado,  $(C_U - C_L)$ . Deste modo a equação que caracteriza a permeabilidade para espécies em solução é: <sup>[13]</sup>

$$L_p = \frac{N}{(C_U - C_L)/l} \quad (2.5)$$

Onde o fluxo ( $N$ ) que passa através da película de tinta suportada é obtido através de um balanço de massa às duas câmaras:

$$\frac{d(C_U - C_L)}{dt} = -NA \left( \frac{1}{V_U} + \frac{1}{V_L} \right) \quad (2.6)$$

Inserindo esta equação na equação (2.5), obtém-se:

$$\ln(C_u - C_L) = -\frac{L_p A}{l_p} \left( \frac{1}{V_U} + \frac{1}{V_L} \right) t + \ln(C_{u_0} - C_{l_0}) \quad (2.7)$$

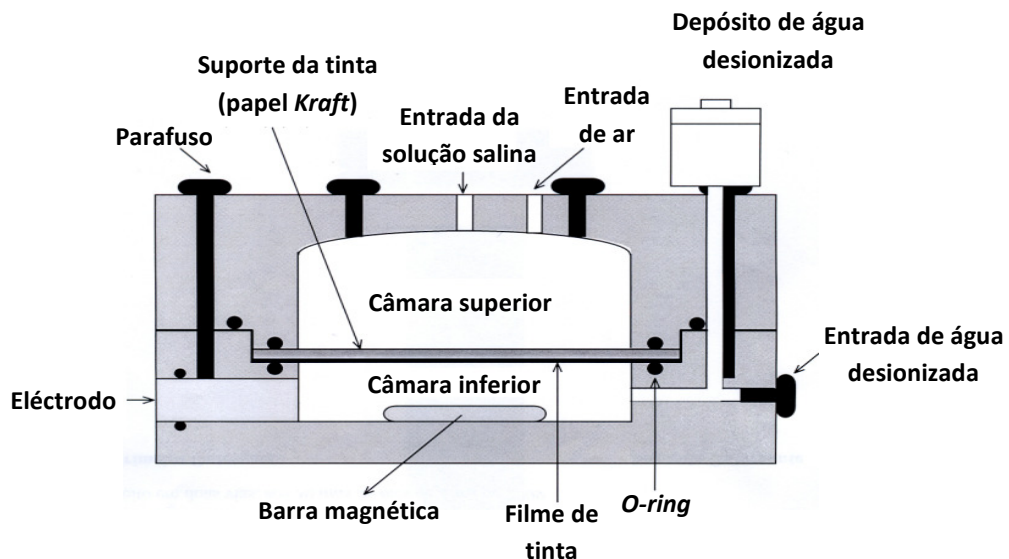
Após representação gráfica desta curva é possível observar quando a transferência de massa se torna constante. O declive dessa recta é utilizado para determinar a permeabilidade da tinta.

A instalação utilizada para a determinação de permeabilidade aos sais de cloro resultou de um desenvolvimento comum entre a CIN e a FEUP. <sup>[13]</sup> A instalação foi disponibilizada pela CIN e na Figura 9 pode observar-se o seu aspecto exterior.



**Figura 9** – Unidade de determinação de permeabilidade aos cloretos.

A instalação é, tal como se pode constatar na Figura 9, constituída por duas células de medição de permeabilidade (ou células de permeação), permitindo realizar dois ensaios de cada vez. Na Figura 10 é apresentado um esquema de uma célula de permeação que permitirá identificar os seus componentes e compreender o seu modo de funcionamento.



**Figura 10** – Esquema da célula de determinação da permeabilidade aos sais de cloro.

As células de permeação são constituídas por duas câmaras, a superior e a inferior, divididas pelo provete de tinta a ensaiar. A câmara superior, câmara de permeação, é normalmente preenchida com uma solução de  $\text{NaCl}$  2,5 M enquanto que a câmara inferior é preenchida com água desionizada. Quando duas soluções de concentrações tão diferentes entram em contacto através de uma membrana semi-permeável (película de

tinta) cria-se uma pressão osmótica que pode atingir níveis muito elevados. Como prevenção, as células são construídas com orifícios que permitem que as câmaras estejam em contacto com a atmosfera (ver Figura 10).

Durante um ensaio experimental, a água desionizada atravessa a película de tinta da câmara inferior para a superior enquanto os iões de cloreto e sódio atravessam a película de tinta da câmara superior para a inferior. Para garantir que o nível de água na câmara inferior se mantém constante é utilizado um pequeno depósito de água directamente ligado a esta câmara (ver Figura 10). Por outro lado a câmara superior não é totalmente preenchida com a solução de *NaCl*, para assegurar a existência de espaço para a água desionizada que possa atravessar a película de tinta. A câmara superior é aproximadamente três vezes superior à câmara inferior para garantir que a concentração de cloreto de sódio seja constante durante o ensaio. A água proveniente do depósito impede a formação de bolhas de ar debaixo da superfície da tinta que diminuem a área de permeação. <sup>[13]</sup>

Pode-se ainda observar na Figura 10 que a câmara inferior possui um eléctrodo de condutividade, este eléctrodo está ligado a um computador no qual está instalada uma aplicação informática desenvolvida em *LabView*<sup>®</sup>, que permite o registo da história de condutividade. A condutividade é directamente proporcional à concentração de ião cloreto para concentrações baixas (normalmente concentrações que não ultrapassem os 0,2 M), portanto antes de cada ensaio é necessário fazer a recta de calibração para cada sal que se vai utilizar. Esta calibração permite que os valores de condutividade sejam, após o ensaio, convertidos em concentração. O agitador magnético colocado na câmara inferior permite a homogeneização da solução e por isso uma leitura correcta de condutividade.

No final do ensaio experimental é possível, a partir da equação (2.7), traçar-se o gráfico que permite calcular a permeabilidade das películas de tinta aos sais de cloro.

### 3.4 Medição do raio médio dos poros

Após medição da permeabilidade das películas de tinta aos gases hélio, azoto e árgon é possível calcular o raio médio dos poros destas. A razão para a utilização dos gases permanentes hélio, azoto e árgon (gases cuja viscosidade é aproximadamente constante com a pressão, para pressões inferiores a 10 atm, e proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta) está relacionada com as suas características diferentes de viscosidade, diâmetro de Lennard-jones e massa molecular. <sup>[11]</sup> Estas características estão descritas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Massa molecular, diâmetro de Lennard-Jones e viscosidade a 20 °C do Hélio, Azoto e Árgon

	Massa molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Diâmetro de Lennard-Jones (pm)	Viscosidade a 20°C (kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
<b>Hélio</b>	4,003	---	1,98 x 10 <sup>-5</sup>
<b>Azoto</b>	28,013	3,681	1,73 x 10 <sup>-5</sup>
<b>Árgon</b>	39,944	3,418	2,22 x 10 <sup>-5</sup>

O fluxo de um gás através de uma membrana porosa (película de tinta) pode ocorrer por três mecanismos distintos de transporte de massa, sendo eles a difusão de *Knudsen*, o escoamento viscoso e a difusão superficial ou transporte activado. O método de medição do raio médio dos poros só pode ser aplicado para membranas cujo mecanismo de permeação dos gases seja difusão de *Knudsen* e escoamento viscoso. [11]

A difusão de *Knudsen* ocorre quando o diâmetro dos poros da membrana é da mesma ordem de grandeza das moléculas de gás. Neste caso a colisão entre as partículas e a parede do poro são frequentes, tornando-se no mecanismo controlador do transporte de massa. A permeabilidade de uma membrana relativamente a um gás puro e transporte exclusivamente por difusão de *Knudsen* pode ser calculado segundo a equação: [11]

$$L_k = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{RT} \left[ \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \right] \quad (2.8)$$

O escoamento viscoso é o mecanismo controlador quando a ordem de grandeza do poro é superior ao das partículas de gás, assim, as colisões intermoleculares predominam sobre as colisões com as paredes do poro. Para escoamento viscoso a permeabilidade numa membrana relativamente a um gás puro é calculada pela seguinte equação:

$$L_v = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{B_0}{2\mu RT} (P_h + P_l) \quad (2.9)$$

Onde  $B_0 = \frac{r_p^2}{8}$ . Como se pode verificar esta expressão é diferente da equação (2.8) para o transporte por difusão de *Knudsen*, no caso do escoamento viscoso a permeabilidade depende das pressões de alimentação e de permeado.

É também possível que num mesmo sistema coexistam os dois mecanismos de transferência de massa, escoamento viscoso e difusão de *Knudsen*. Neste caso, da combinação em paralelo destes dois mecanismos obtém-se a equação:

$$\frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k} = \frac{\varepsilon}{l\tau} r_p + \frac{\varepsilon}{l\tau} \frac{r_p^2}{16} \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k} \quad (2.10)$$

sendo que  $v_k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ . A representação gráfica de  $\frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$  em função de  $\frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$  dá origem a uma recta em que tanto o declive como a ordenada na origem dependem apenas de  $\varepsilon/\tau$  e  $r_p$ , ou seja a representação gráfica da equação (2.10) permite estimar o raio médio dos poros.

## 4 Descrição técnica e discussão de resultados

### 4.1 Aplicação de tintas

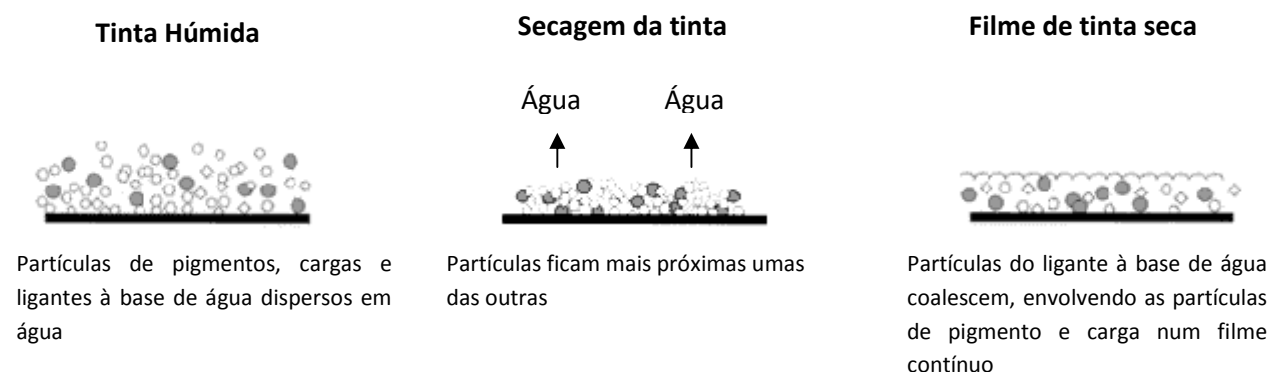
O primeiro passo deste projecto consistiu na preparação dos provetes de tinta para uso nos ensaios experimentais. Todas as tintas utilizadas foram fornecidas pela CIN e serão designadas como *tintas*: A, B, C, D e E.

As *tintas* A, B e C são tintas que se pretende que tenham um elevado desempenho na protecção de estruturas de betão armado, são por isso tintas que supostamente devem ter uma permeabilidade aos sais de cloreto de sódio inferior a  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . No entanto, estas três tintas foram já testadas pela CIN, e apenas as *tintas* A e B cumprem os requisitos estipulados de permeabilidade ao cloreto de sódio.

A *tinta* D é recomendada para protecção de fachadas pela sua elevada impermeabilidade à água. A permeabilidade aos gases hélio, azoto e argón foi calculada para esta tinta, para servir como referência de comparação para as outras tintas.

Relativamente à *tinta* E, esta é uma tinta de uso interior e por isso não justifica uma elevada protecção a agentes corrosivos. Assim sendo, esta tinta tem como objectivo demonstrar a diferença entre os valores das permeabilidades das tintas de uso interior e exterior aos gases hélio, azoto e argón. É de esperar que esta tinta comparada com as restantes apresente uma permeabilidade superior aos gases referidos.

Todas as tintas foram aplicadas sobre papel *Kraft* segundo as especificações de cada produto, nomeadamente o tempo de secagem e a espessura da tinta. O tempo de secagem é um parâmetro importante e o não cumprimento deste factor pode levar a uma medição de permeabilidade incorrecta. O tempo de secagem mínimo de sete dias garante a evaporação de todo o solvente e deste modo que a tinta se encontre sobre a forma de uma película continua. Na figura seguinte, Figura 11, pode observar-se um esquema simplificado da evolução da tinta aquosa à medida que ocorre a evaporação.



**Figura 11** – Esquema de evolução da secagem da tinta (adaptado de [14]).

Com a ajuda de um micrómetro (precisão  $\pm 0,1 \mu\text{m}$ ) mediu-se a espessura do papel *Kraft* e posteriormente do conjunto papel *Kraft*-tinta. O papel *Kraft* é o suporte utilizado neste teste de tintas e a sua espessura é cerca de  $400 \mu\text{m}$ . As medições realizadas ao papel *Kraft* vieram confirmar este valor. Na tabela seguinte apresentam-se os valores das espessuras referidas anteriormente obtidos para as diferentes tintas.

**Tabela 3** – Espessuras obtidas através de um micrómetro para as tintas utilizadas

Tinta	Espessura total ( $\mu\text{m}$ )	Espessura da tinta ( $\mu\text{m}$ )
A	555	155
B	545	145
C	555	155
D	550	150
E	555	155

É aconselhável que a espessura de tinta aplicada esteja compreendida entre  $140$  e  $180 \mu\text{m}$ . Observando a Tabela 3, verifica-se que as tintas foram testadas no intervalo referido.

## 4.2 Estudo da exclusão por tamanho de iões e da formação de uma membrana selectiva de aniões

### 4.2.1 Determinação da permeabilidade das tintas aos gases: Hélio, Azoto e Árgon

Cada uma das tintas foi colocada na câmara de permeação da instalação experimental apresentada na Figura 7 e foram realizados pelo menos dois ensaios concordantes (diferença na permeabilidade obtida inferior a 5%) para cada um dos gases: hélio, azoto e árgon com as diferenças de pressão entre as câmaras de permeação e permeado de 1, 2 e 3 bar. Nas figuras seguintes apresentam-se os resultados de pressão de permeado em função do tempo obtidos para a *tinta A* e as respectivas curvas de ajuste. Os ensaios apresentados são relativos ao gás hélio.

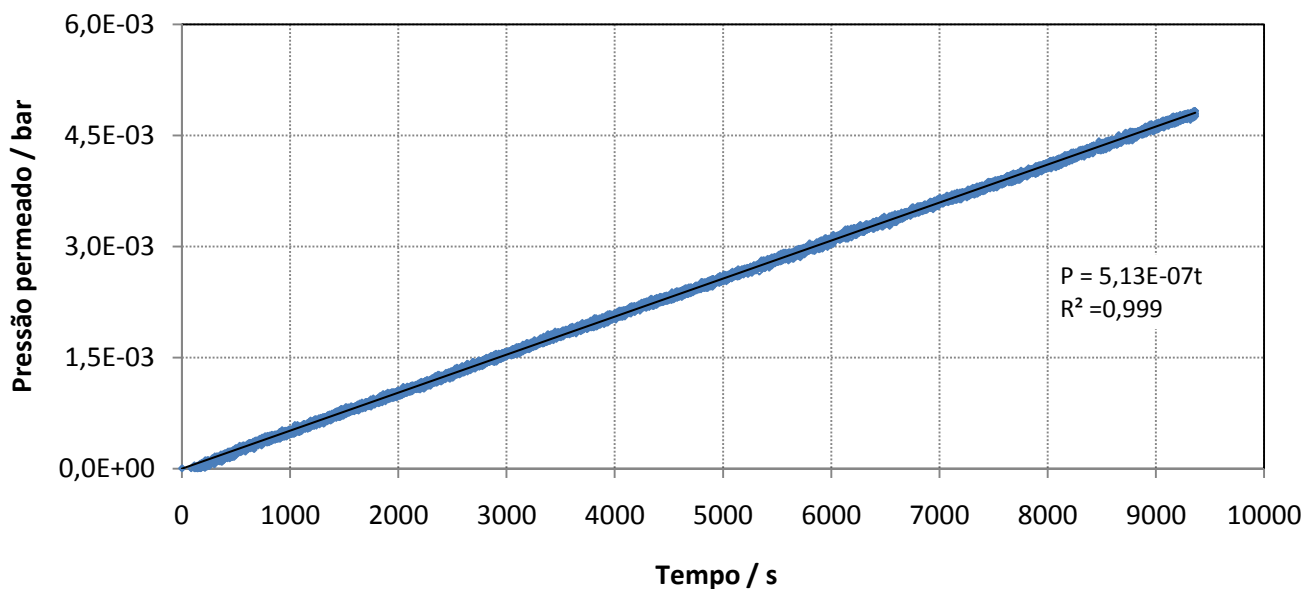


Figura 12 - Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás hélio e uma pressão de retido de 1 bar.

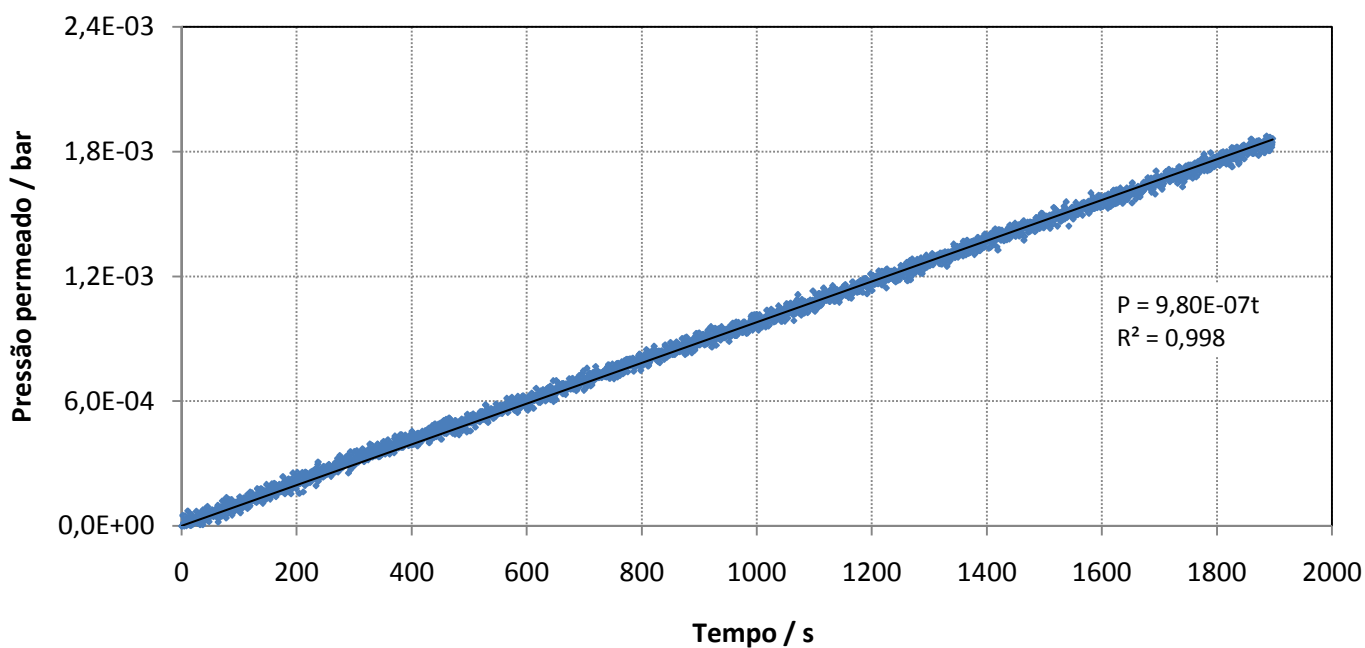
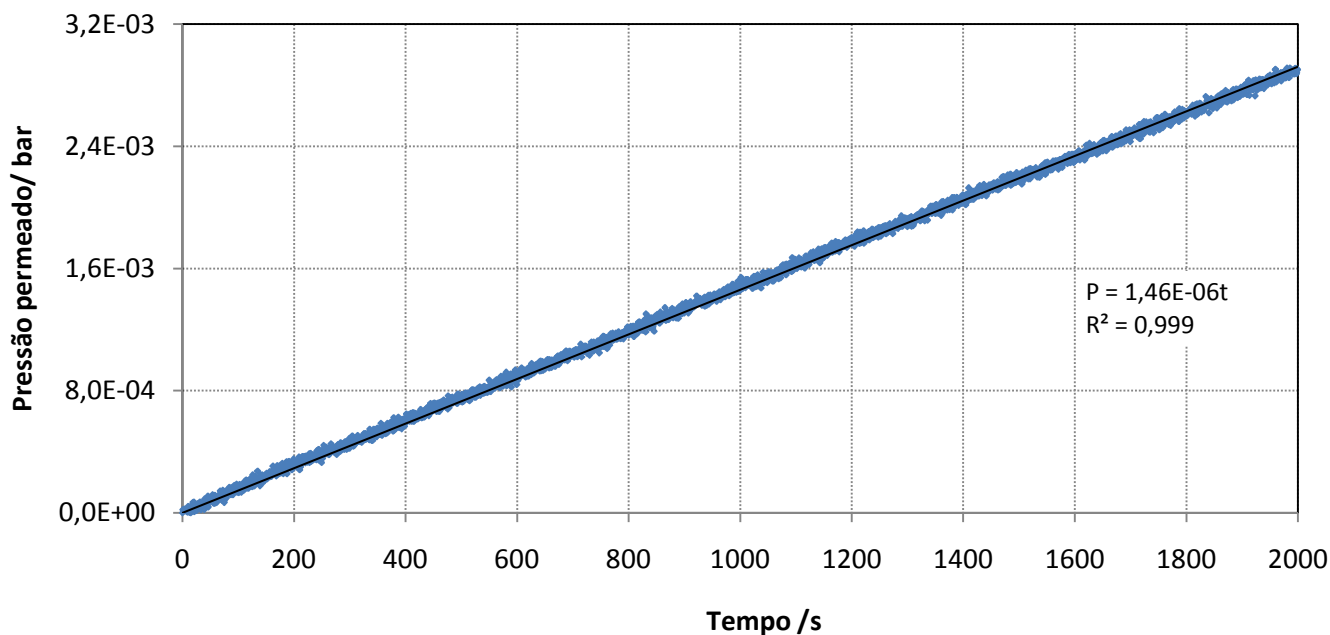


Figura 13 – Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás hélio e uma pressão de retido de 2 bar.



**Figura 14** – Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás hélio e uma pressão de retido de 3 bar.

Apesar do coeficiente de correlação de todas estas rectas ser superior a 0,99, estas ainda apresentam um ruído variável. Este ruído está relacionado com a presença de vários equipamentos na mesma sala da instalação utilizada. Deste modo, é normal que os ensaios realizados durante a noite sejam mais estáveis, como exemplo serve a Figura 13 que representa um ensaio feito durante o dia (maior parte dos equipamentos ligados) e a Figura 14 que representa um ensaio realizado durante a noite, altura em que a maior parte dos equipamentos se encontravam desligados.

O ensaio descrito na Figura 12 foi o primeiro ensaio de permeabilidade aos sais de cloro realizados, por essa altura não havia ainda conhecimento de quanto tempo demoraria o aumento da pressão de permeado a estabilizar, daí a sua duração ser claramente superior aos outros ensaios. Da observação deste ensaio conclui-se que os ensaios seguintes poderiam ser realizados em menos tempo sem afectar o resultado final. Através deste ensaio foi ainda possível verificar a existência de um pequeno atraso no momento inicial. Para facilitar a observação deste fenómeno apresenta-se na Figura 15 uma ampliação do momento inicial.

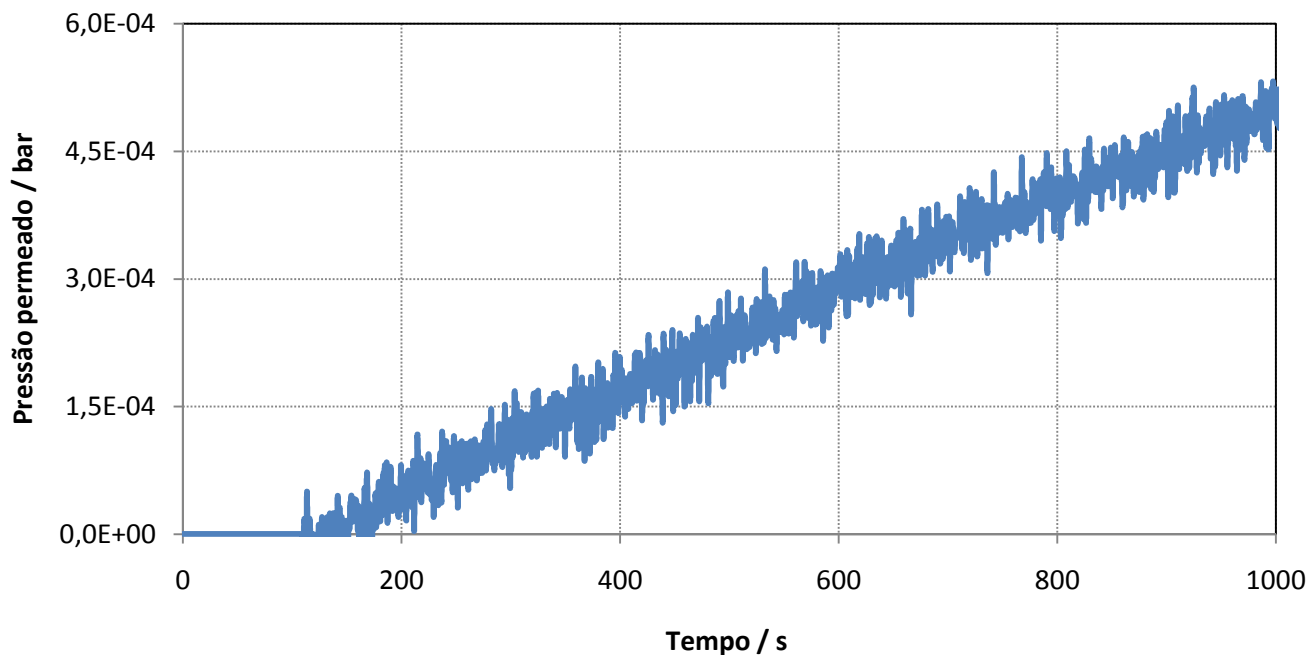


Figura 15 - Momento inicial do ensaio relativo ao hélio na tinta A para uma pressão de retido de 1 bar.

Os gráficos representados nas Figuras 13 e 14, assim como os que serão posteriormente apresentados, representam apenas o momento a partir da qual a relação pressão de permeado e tempo passa a ser ajustável a uma recta. Essa é a parte do gráfico que é utilizada no estudo destes ensaios.

Uma vez que os gráficos de pressão de permeado em função do tempo são semelhantes entre si, apenas vão ser apresentados os gráficos relativos à *tinta A*. Sendo assim, são apresentados de seguida os resultados relativos ao azoto e ao argón para a *tinta A*, para os valores de pressão de retido de 1, 2 e 3 bar.

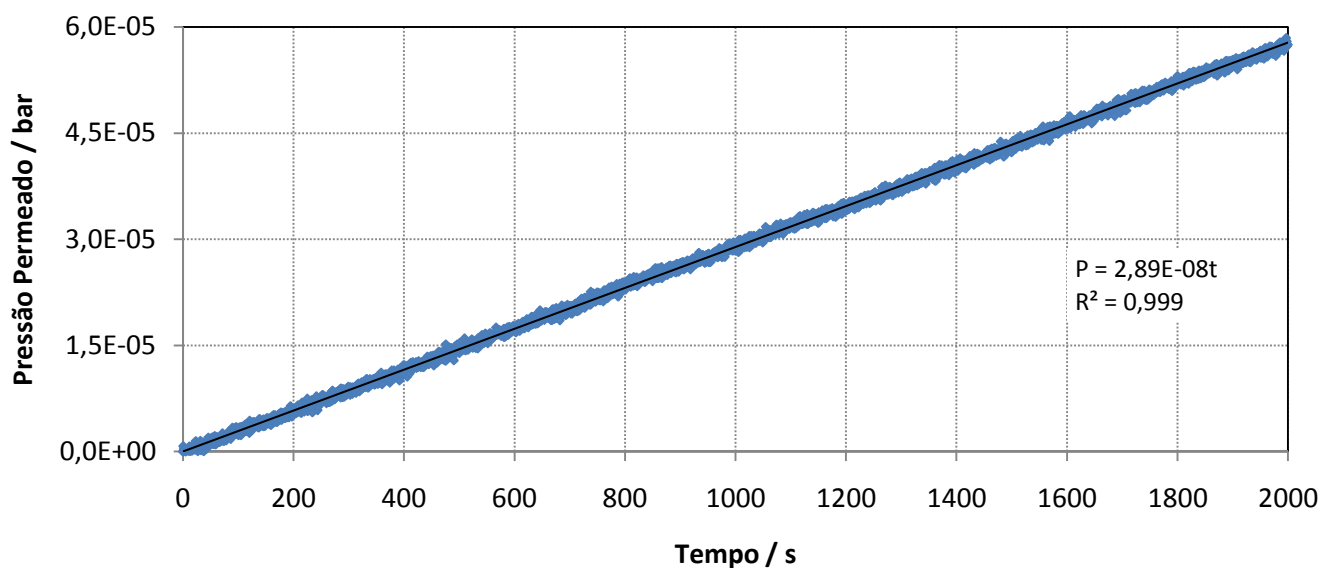


Figura 16 - Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás azoto e uma pressão de retido de 1 bar.

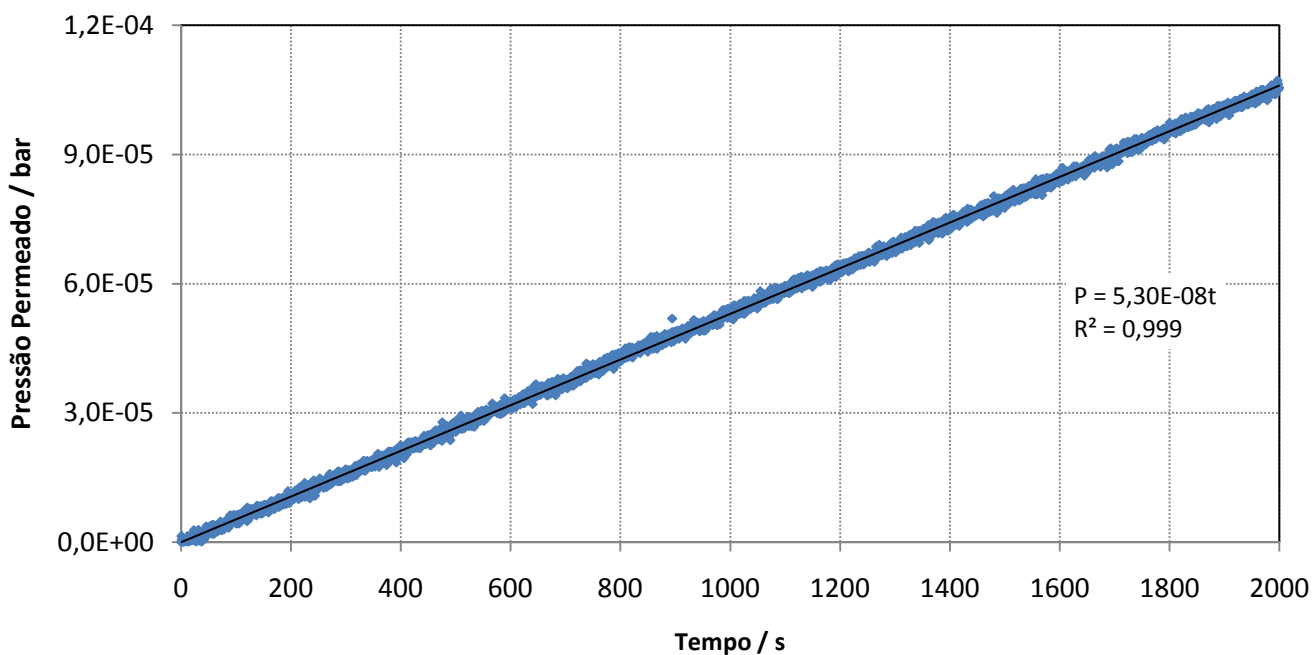


Figura 17 - Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás azoto e uma pressão de retido de 2 bar.

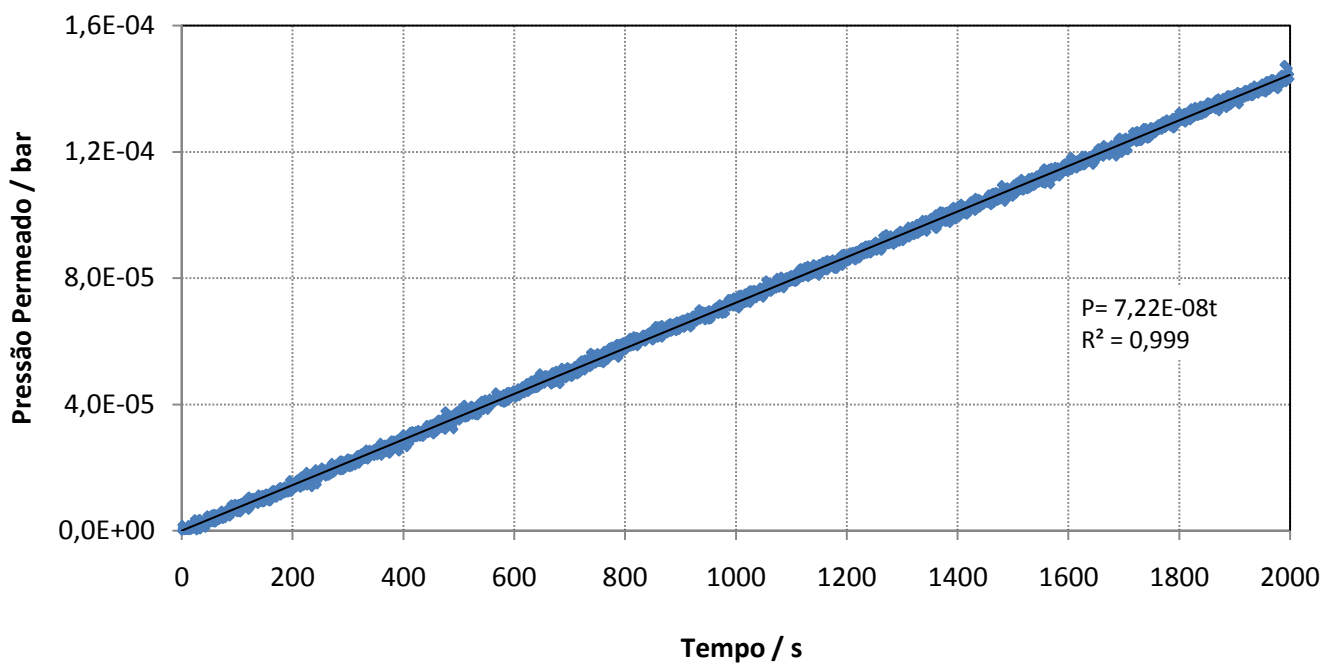


Figura 18 - Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás azoto e para uma pressão de retido de 3 bar.

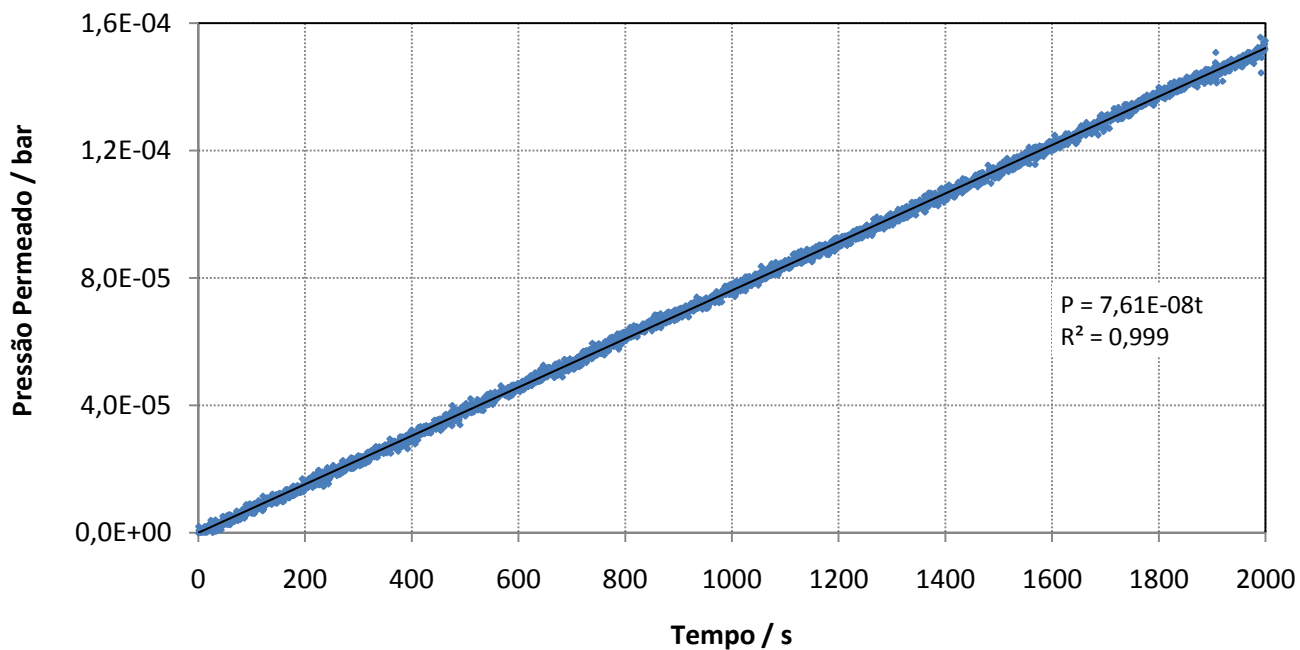


Figura 19 - Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás árgon e uma pressão de retido de 1 bar.

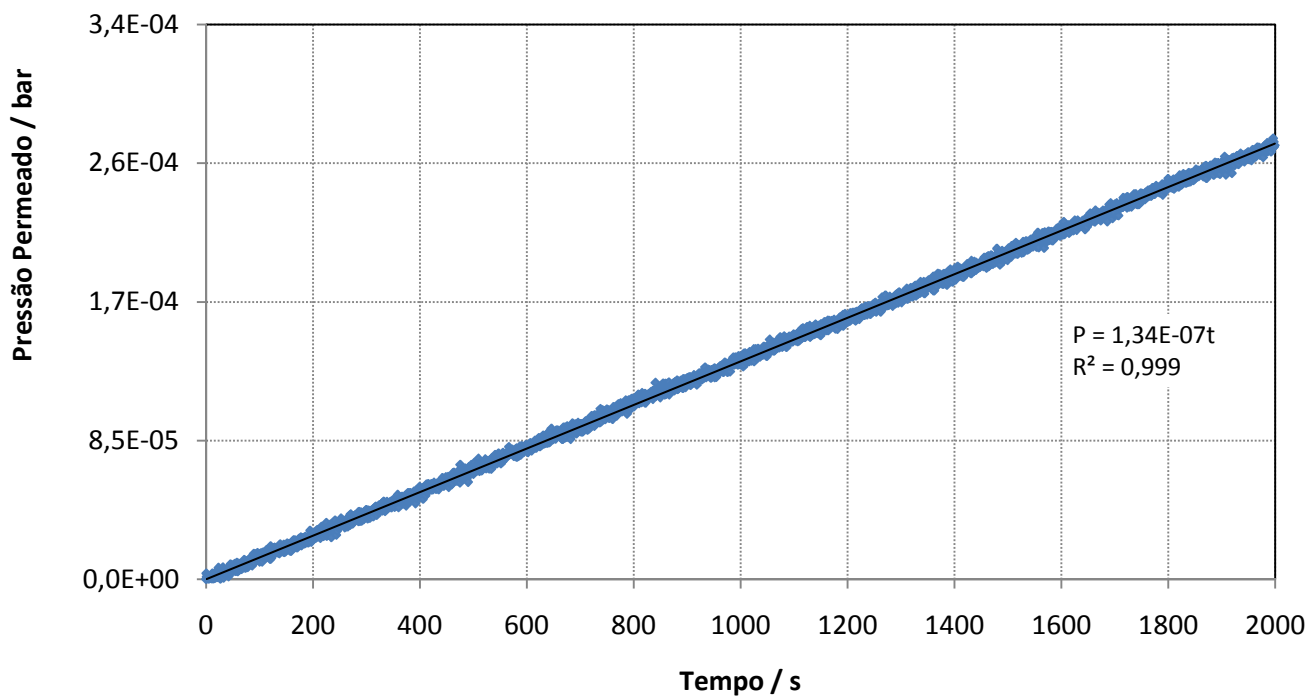
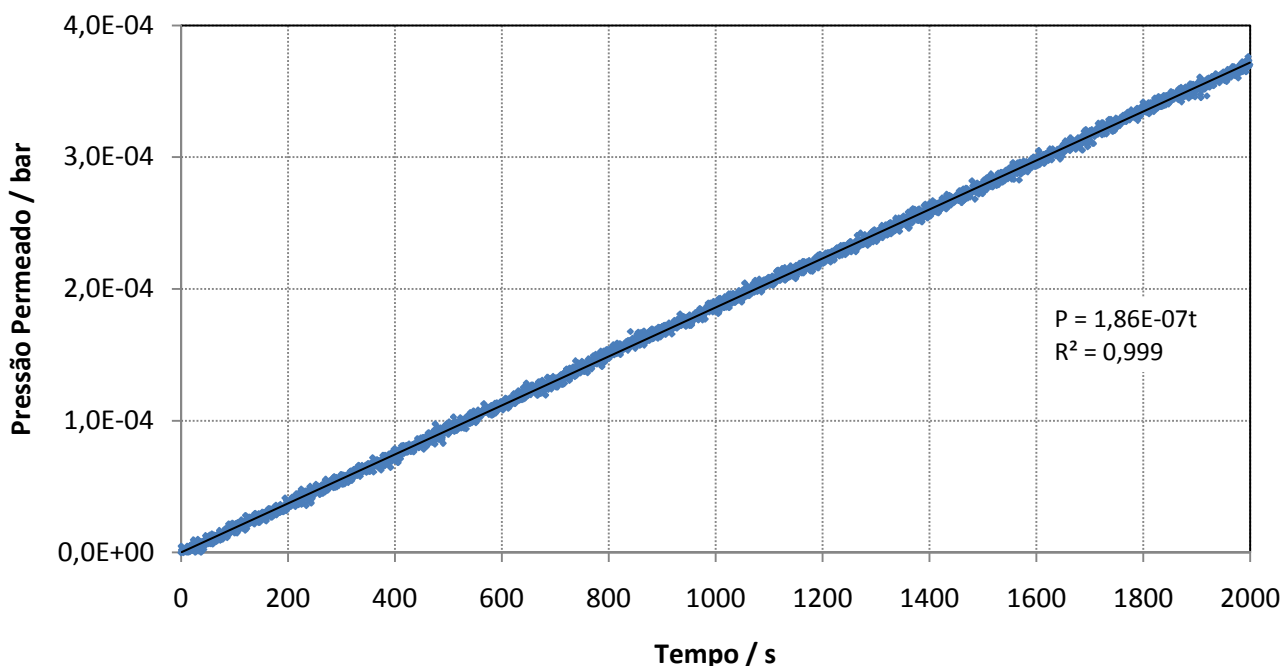


Figura 20 - Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás árgon e uma pressão de retido de 2 bar.



**Figura 21** - Variação de pressão de permeado para a tinta A, para o gás árgon e uma pressão de retido de 3 bar.

A inclinação da região linear da história de pressão de permeado permite calcular a permeabilidade para cada uma das tintas, equação (2.4). Os valores de permeabilidade para cada uma das tintas aos gases hélio, azoto e árgon são apresentados na Tabela 4. Estes valores são a média obtida para cada gás quando as câmaras de permeado e de permeação foram sujeitas a uma pressão de retido de 1, 2 e 3 bar.

**Tabela 4** – Valores de permeabilidade obtidos para as diferentes tintas

Tinta	Média de Permeabilidade (barrer)		
	Hélio	Azoto	Árgon
<b>A</b>	80	4	11
<b>B</b>	94	5	13
<b>C</b>	22550	9640	9181
<b>D</b>	208	95	73
<b>E</b>	706	353	297

As tintas A e B, cujo valor de permeabilidade aos sais de cloreto de sódio cumpre o requisito estabelecido pelo LNEC, são as que apresentam um valor de permeabilidade aos gases mais pequena. A tinta C, com o mesmo tipo de ligante e PVC semelhante ao das tintas A e B, mas que não cumpre o valor de permeabilidade estipulado pelo LNEC ao cloreto de sódio, apresenta um valor de permeabilidade aos gases bastante superior ao das tintas A e B. Este valor, mesmo comparado com o da tinta E, que é uma tinta de uso interior e por isso não justifica uma elevada protecção a agentes corrosivos, é surpreendentemente elevado.

Outro aspecto importante verificado na Tabela 4 é a variação que a permeabilidade sofre de gás para gás. As tintas A e B, ao contrário das restantes, têm uma permeabilidade ao azoto inferior à do árgon. Este facto explica-se pelo tamanho dos poros de cada uma das tintas e pelas diferentes características de viscosidade, massa e tamanho molecular de cada gás. Isto é, no caso das tintas A e B, o tamanho dos poros da tinta é inferior ao das partículas dos gases, sendo o mecanismo de permeação dos gases a difusão superficial. Este mecanismo ocorre quando existe adsorção das partículas de gás na película de tinta e neste caso é o tamanho das partículas de gás que vai determinar qual dos gases é mais permeável nesta. Sendo o diâmetro do azoto superior ao do árgon (ver tabela 2), a sua permeabilidade é mais baixa. Assim e tal como referido no subcapítulo 3.4, quando o mecanismo de permeação dos gases é a difusão superficial não é possível a aplicação do método de medição de raio médio dos poros da película de tinta. Conclui-se assim que o raio dos poros destas tintas (A e B) é inferior a  $1 \times 10^{-9}$  m (limite inferior do método).

Relativamente às tintas C, D e E, analisando ainda a Tabela 4 verifica-se que a permeabilidade do azoto é superior à do árgon, sendo assim, o raio dos poros é da mesma ordem de grandeza ou superior ao das partículas de gases. Neste caso, existe uma combinação de transporte por difusão de Knudsen e escoamento viscoso, e por isso a massa molecular e a viscosidade são os parâmetros que mais influenciam a permeabilidade dos gases (na Tabela 2 pode verificar-se que o azoto tem uma massa molecular e uma viscosidade inferior à do árgon).

#### 4.2.2 Determinação do raio médio dos poros das películas de tinta

Para se determinar o raio dos poros das tintas traçaram-se os gráficos do caudal volúmico em função da pressão de retido para as tintas A, B, C, D e E. O cálculo do caudal volúmico é realizado a partir do declive das rectas dos gráficos de pressão de permeado em função do tempo. As figuras que se seguem representam os resultados obtidos.

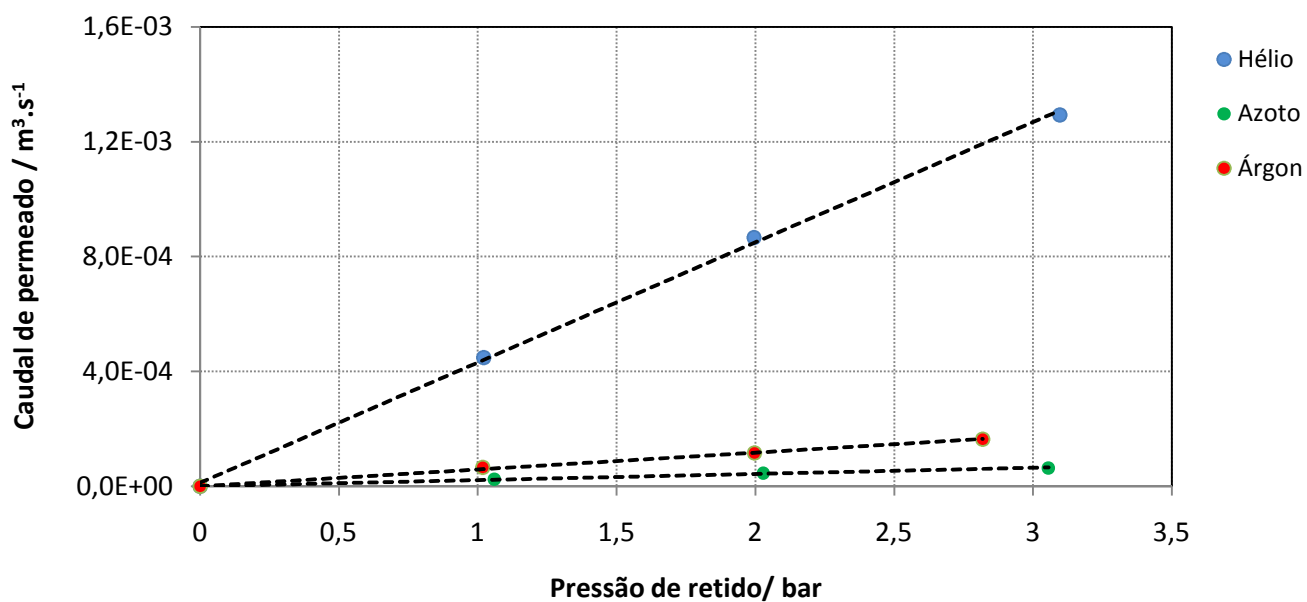


Figura 22 – Caudal volúmico em função de diferentes pressões de retido para a tinta A, para os três gases estudados.

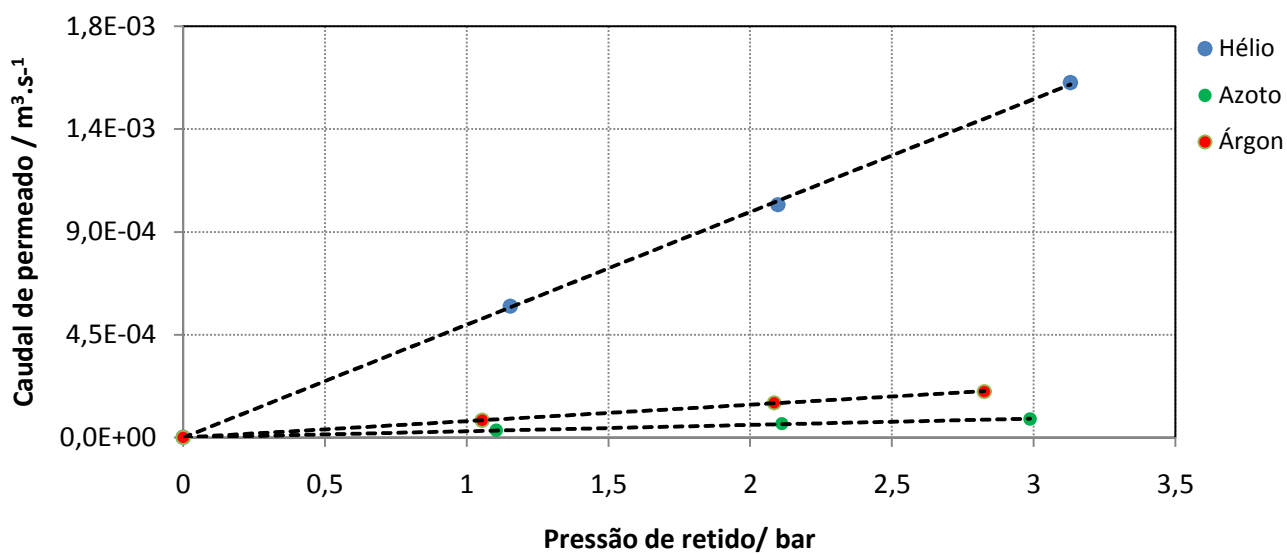


Figura 23 - Caudal volúmico em função de diferentes pressões de retido para a tinta B, para os três gases estudados.

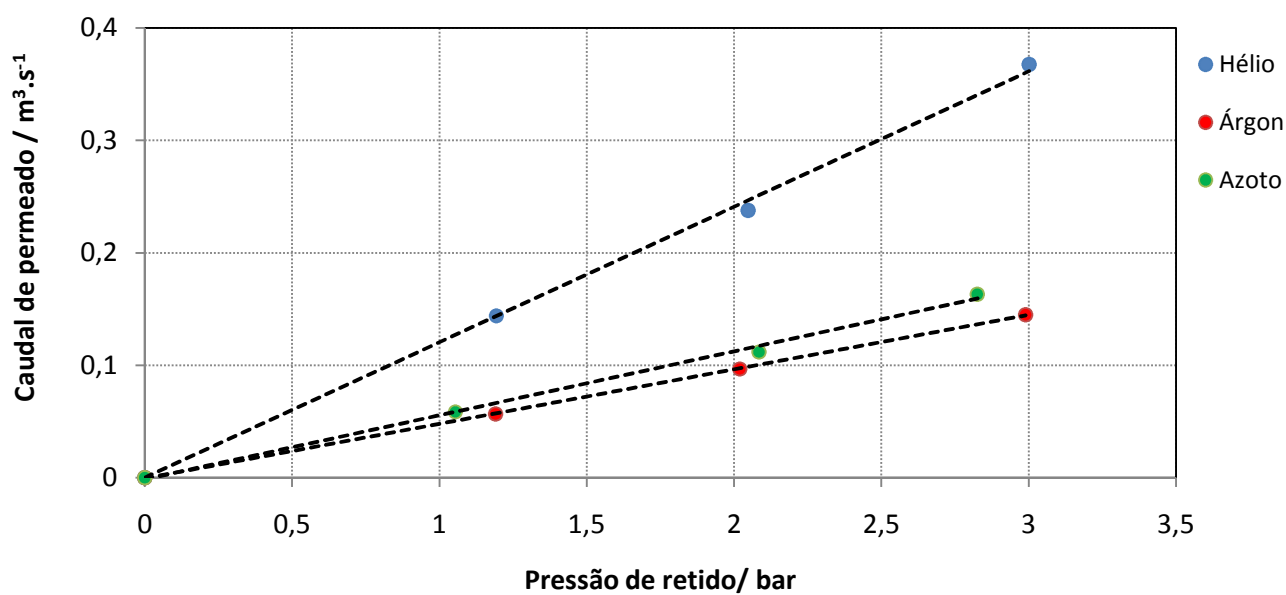


Figura 24 - Caudal volúmico em função de diferentes pressões de retido para a tinta C, para os três gases estudados.

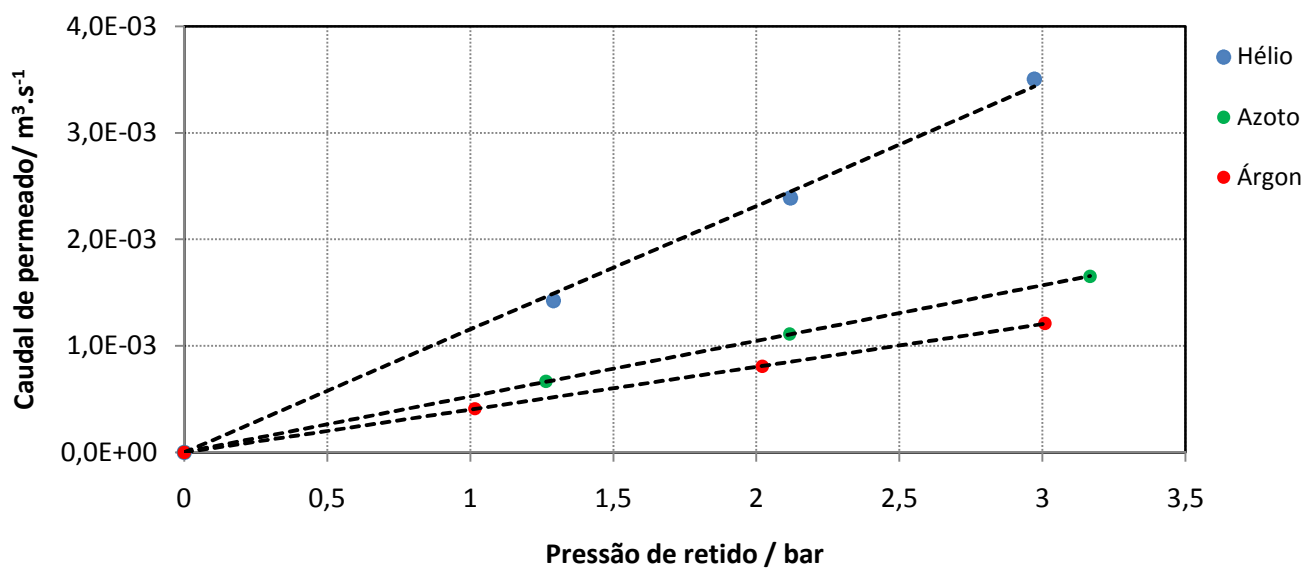
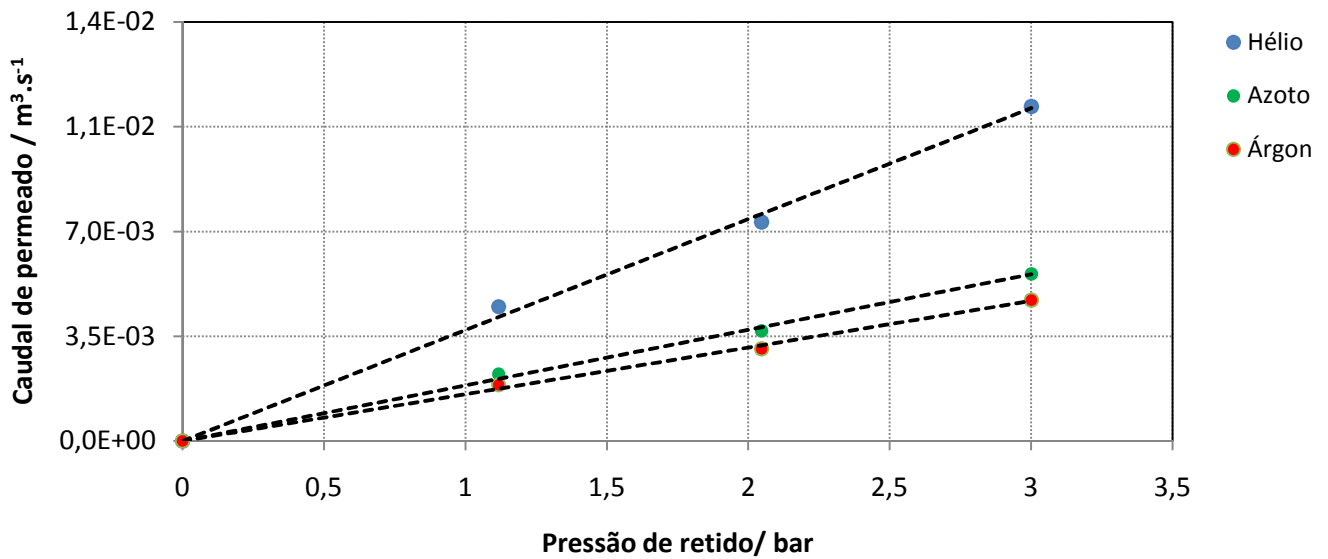


Figura 25 - Caudal volúmico em função de diferentes pressões de retido para a tinta D, para os três gases estudados.



**Figura 26** - Caudal volúmico em função de pressões diferentes de retido para a tinta E, para os três gases estudados.

Tal como era esperado e como foi explicado aquando da apresentação dos valores de permeabilidade aos gases (Tabela 4), nas tintas A e B, ao contrário das restantes, o azoto é menos permeável que o árgon.

Na Tabela 5 são apresentados os valores da razão de permeabilidade experimental e da calculada a partir do modelo assumindo apenas difusão de *Knudsen* entre os gases.

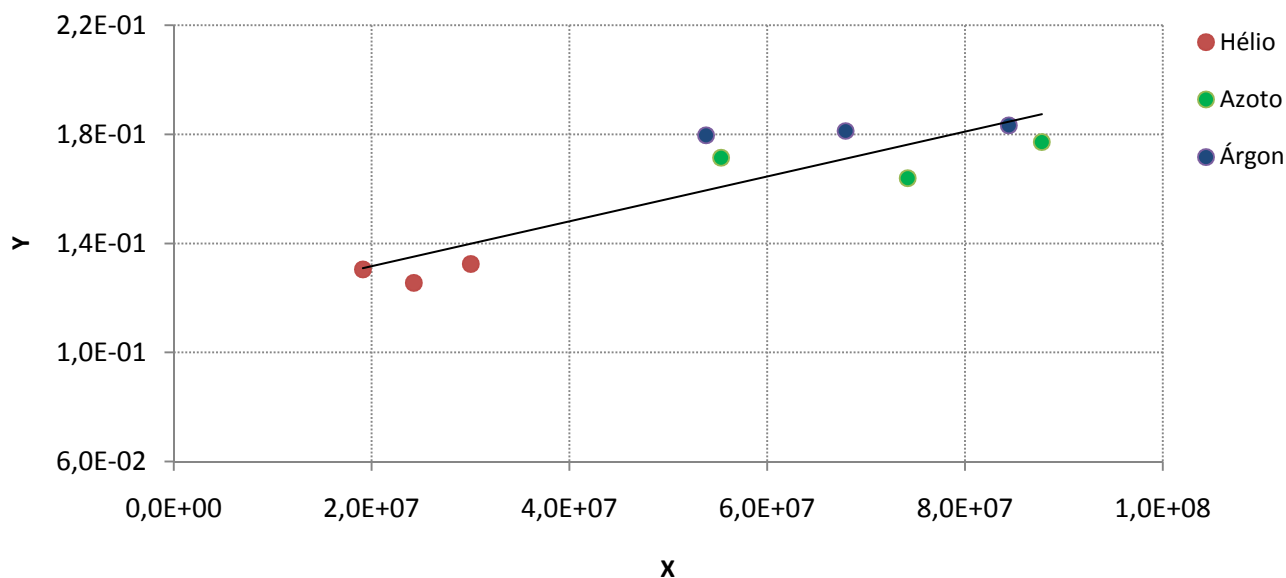
**Tabela 5** – Valores das razões de permeabilidade experimentais e do modelo para a difusão de *Knudsen*

Tinta	Razão de permeabilidade He/N <sub>2</sub>		Razão de permeabilidade He/Ar	
	Experimental	Modelo	Experimental	Modelo
A	19,3	2,65	7,2	3,16
B	17,8	2,65	6,9	3,16
C	2,1	2,65	2,3	3,16
D	2,2	2,65	2,8	3,16
E	2,0	2,65	2,4	3,16

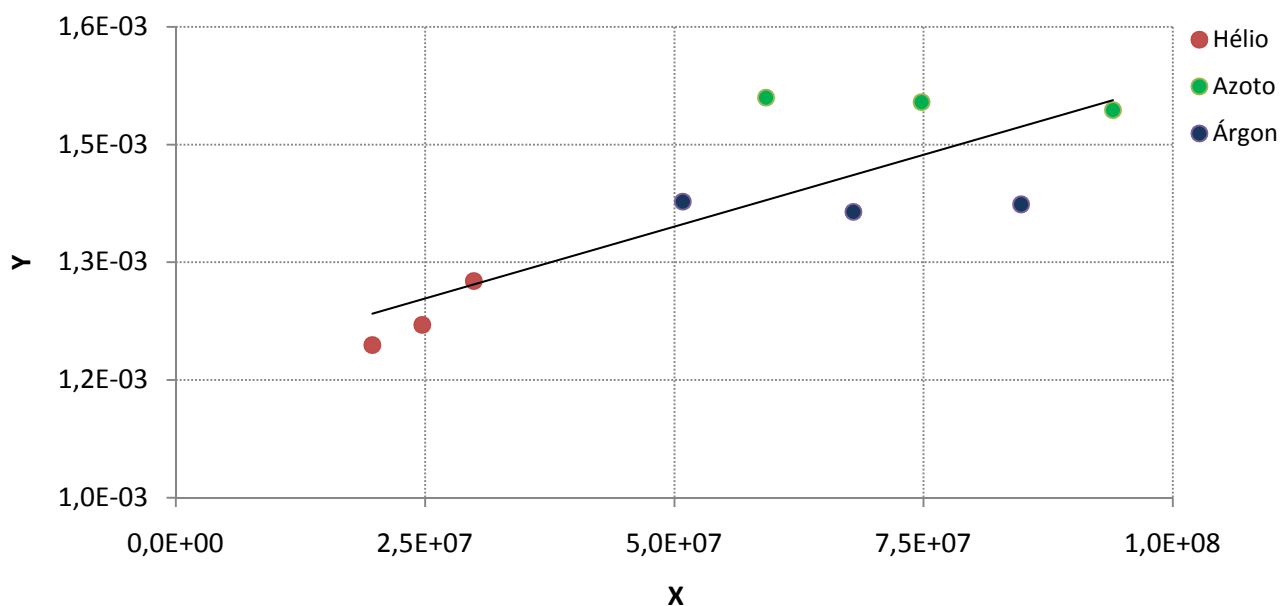
Como se pode observar na Tabela 5, os valores teóricos para a permeabilidade dos gases para transporte de massa por difusão de *Knudsen* apresentam-se constantes. Estes valores foram calculados a partir da razão da massa molecular destes gases, não variando por isso de tinta para tinta.

Nas tintas A e B o valor da razão de permeabilidade experimental é superior ao obtido pelo modelo assumindo apenas difusão de *Knudsen*. Estes resultados vêm confirmar o que foi já referido anteriormente relativamente à adsorção das partículas de gás nestas películas de tinta. Por esta razão os restantes resultados relativos ao cálculo do raio do poro das tintas não foram aplicados às tintas A e B.

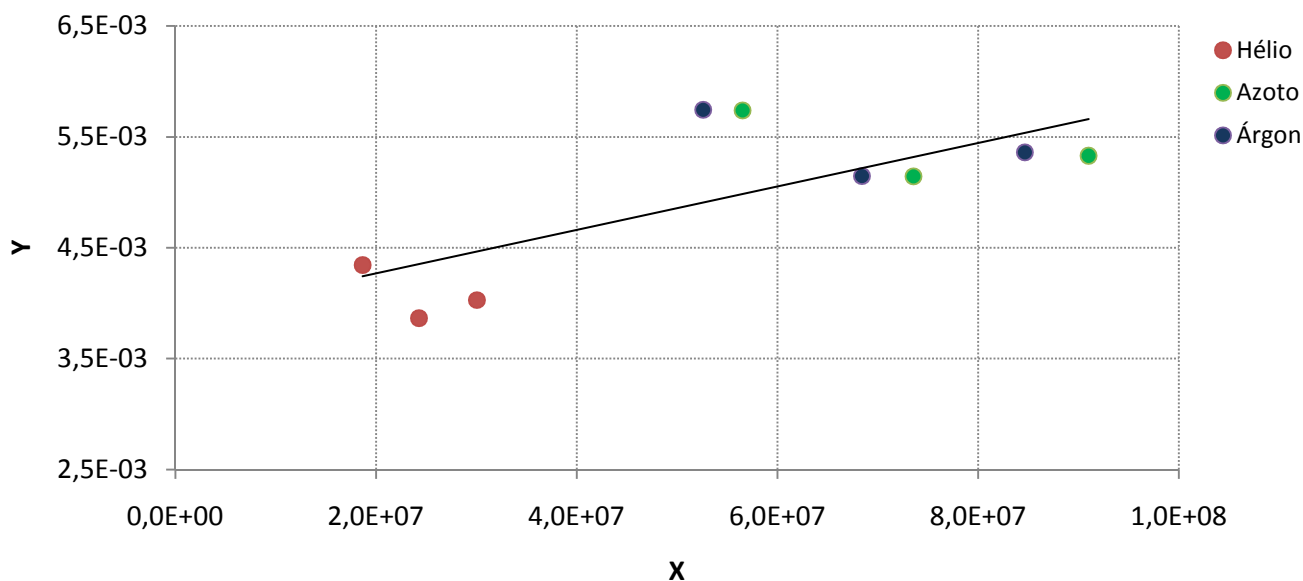
Em relação às restantes tintas, a diferença entre as razões experimental e o modelo indica a presença de um mecanismo de transporte de massa que combina o transporte por difusão de *Knudsen* com o escoamento viscoso. As figuras seguintes representam a linearização dos resultados experimentais segundo a equação (2.10).



**Figura 27** – Resultados experimentais da tinta C representados segundo a equação (2.10), sendo os diferentes valores expressos em unidades de sistema internacional, com  $X = \frac{P_h + P_l}{\mu v_k}$  e  $Y = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ .



**Figura 28** - Resultados experimentais da tinta D representados segundo a equação (2.10), sendo os diferentes valores expressos em unidades de sistema internacional, com  $X = \frac{P_h + P_l}{\mu v_k}$  e  $Y = \frac{NRT}{(P - P_l)v_k}$ .



**Figura 29** - Resultados experimentais da tinta E representados segundo a equação (2.10), sendo os diferentes valores expressos em unidades de sistema internacional, com  $X = \frac{P_h + P_l}{\mu v_k}$  e  $Y = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ .

Verifica-se uma dispersão nos pontos das Figuras 27, 28 e 29, o que aponta para uma certa discrepância nos resultados experimentais. Esta dispersão pode ter sido influenciada por uma medição imprecisa dos valores de pressão de permeado e conseqüente cálculo do caudal volúmico, estes erros são ampliados quando apresentados sob a forma das Figuras 27, 28 e 29. Esta precisão de resultados possivelmente seria melhorada utilizando as instalações experimentais em condições de ruído mais favoráveis, ou seja, que provocassem um menor ruído nos resultados.

Os parâmetros das linearizações das Figuras 27, 28 e 29 permitem estimar o raio médio dos poros (equação 2.10) assim como a razão entre a tortuosidade e a porosidade. Na Tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos para cada uma das tintas.

**Tabela 6** – Razão de porosidade e tortuosidade e raio médio dos poros para as tintas estudadas

Tinta	$\epsilon/\tau$	Raio médio dos poros (nm)
A	....	<1
B	....	<1
C	146,4	114
D	3,4	51
E	7,2	81

Os resultados das tintas A e B foram já anteriormente discutidos, estas são as tintas que apresentam o raio médio dos poros mais baixo.

A *tinta C*, que também é uma tinta para protecção de betão demonstra, no entanto, características diferentes das *tintas A* e *B*. Esta tinta que, como se observou na Tabela 4, é mais permeável aos gases apresenta também um raio médio de poros bastante superior ao das *tintas A* e *B*.

A *tinta D*, sendo uma tinta de uso exterior é de esperar que apresente um raio de poros inferior ao da *tinta E*, que é uma tinta de uso interno.

Finalmente, na Tabela 7 apresentam-se as contribuições médias do transporte de partículas de gás por difusão de *Knudsen* para a gama de pressões experimentadas e para os diferentes gases nas três tintas estudadas a partir deste método.

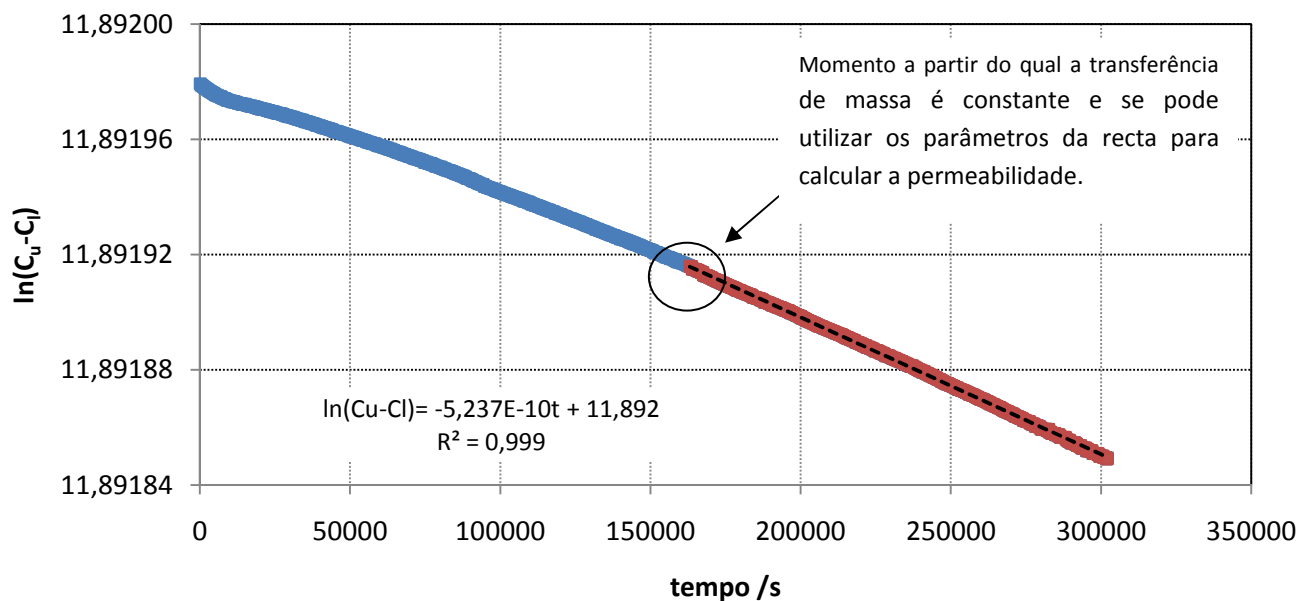
**Tabela 7** – Contribuição relativa média do transporte por difusão de *Knudsen* para cada um dos gases estudados

Tinta	Difusão de Knudsen (%)		
	Hélio	Azoto	Árgon
C	92,2	79,5	80,7
D	96,4	89,8	90,4
E	94,3	84,6	85,5

Como seria de esperar, a contribuição da difusão de *Knudsen* é maior para o gás hélio e por isso este apresenta uma maior difusão de *Knudsen*. Em relação ao azoto, apesar de este gás apresentar uma difusividade superior à do árgon, a sua viscosidade é inferior à do árgon (ver Tabela 2). Assim, a contribuição da difusão de *Knudsen* para o transporte de massa é superior no caso do árgon quando comparado com o azoto. Comparando os resultados apresentados na Tabela 7 com os resultados da Tabela 6 pode constatar-se que quanto maior o raio médio dos poros de uma tinta menor será a contribuição de transporte por difusão de *Knudsen*.

#### 4.2.3 Cálculo da permeabilidade das diferentes tintas ao cloreto de sódio

A instalação apresentada no subcapítulo 3.2 foi utilizada para medir as permeabilidades ao cloreto de sódio das tintas estudadas. Para garantir a validade dos resultados, foram inicialmente calibrados os condutímetros de ambas as células de permeação utilizando uma solução padrão de KCl, 0,01 M. Posteriormente, obtiveram-se as rectas de calibração para a solução de NaCl para ambos os condutímetros, os resultados obtidos para esta calibração encontram-se em anexo (Anexo A). Como exemplo dos resultados obtidos para os ensaios de permeabilidade ao cloreto de sódio, apresenta-se de seguida a curva obtida a partir da equação (2.7) para a *tinta A*.



**Figura 30** – Variação de concentração de ião cloreto na câmara de permeado e curva de ajuste para a tinta A.

Observando a Figura 30 verifica-se que a estabilização do valor de transferência de massa para a *tinta A* é muito demorada, apenas decorridos cerca de 12 dias se obtém a linearização necessária para o cálculo da permeabilidade. Para tintas com poros maiores, como o caso das *tintas C, D e E*, o tempo de estabilização é menor. No entanto, o aspecto gráfico destes resultados para as outras tintas é semelhante, razão pela qual estes não são apresentados.

A partir da análise dos parâmetros das rectas obtidas, calculou-se segundo a equação (2.7) a permeabilidade ao cloreto de sódio de cada uma das tintas. Os resultados obtidos para estas permeabilidades estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Permeabilidade cloreto de sódio das *tintas A, B, C e D*

Tinta	Permeabilidade ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
A	$5,5 \times 10^{-16}$
B	$5,3 \times 10^{-16}$
C	$4,7 \times 10^{-14}$
D	$4,5 \times 10^{-12}$

É importante referir que estes valores de permeabilidade foram obtidos através de um único ensaio para cada uma das tintas. Estes ensaios são bastante demorados, razão pela qual não foi possível repeti-los uma vez que iria impossibilitar a realização de todos os testes pretendidos. Pela mesma razão, não se testou a permeabilidade da *tinta E*. De qualquer forma, estas tintas tinham já sido submetidas a este tipo de teste

pela CIN e comparando os valores obtidos nos testes realizados pela CIN com os apresentados na Tabela 8, verificou-se a concordância destes.

De acordo com os valores obtidos na Tabela 8 pode confirmar-se que de facto as tintas que cumprem o valor de permeabilidade estipulado pelo LNEC ( $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) são as tintas A e B, enquanto que a tinta C não cumpre o requisito estabelecido. Em relação à tinta D, é importante relembrar que esta não é um revestimento para a protecção de betão, e sendo assim, era de esperar a sua elevada permeabilidade ao cloreto de sódio.

Atentando ainda aos valores de permeabilidade da Tabela 8 e comparando com os resultados do raio dos poros das tintas (Tabela 6), verifica-se a existência de uma relação entre estas duas grandezas para as tintas de protecção de betão (tintas A, B e C).

#### 4.2.4 Cálculo da permeabilidade da tinta A ao cloreto de potássio e cloreto de lítio

O procedimento utilizado para determinar a permeabilidade ao cloreto de potássio (KCl) e ao cloreto de lítio (LiCl) foi análogo ao do cloreto de sódio (NaCl). As rectas de calibração para estes dois sais encontram-se no anexo A. Como não existiam resultados anteriores destes dois sais, foram realizados dois ensaios concordantes para cada um.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de permeabilidade aos três sais de cloro estudados e o raio hidratado dos respectivos catiões.

**Tabela 9** – Raio hidratado dos catiões e permeabilidade da tinta A a diferentes sais de cloro

Solução salina	Raio hidratado do catião (pm)	Permeabilidade da tinta A aos sais de cloro ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
KCl	300	$7,6 \times 10^{-15}$
NaCl	450	$5,5 \times 10^{-16}$
LiCl	600	$8,9 \times 10^{-17}$

Através da Tabela 9 verificou-se que a progressão de sais de cloro em películas de tinta para protecção de betão está relacionada com o raio hidratado do catião, isto é, quanto maior é o raio dos catiões, maior é a espécie de carga nula que vai atravessar o poro, sendo de esperar que a permeabilidade ao sal seja inferior. Pode-se então concluir que existe a criação de uma barreira de catiões que permite apenas a passagem de espécies de carga nula, verificando-se que o transporte de sais de cloro é controlado de acordo com a hipótese assumida no subcapítulo 1.4.2.

De acordo com o referido no parágrafo anterior, verifica-se que a hipótese (assumida no subcapítulo 1.4.1) de que a permeação ao cloreto é independente do tamanho do catião não se confirma. Se fosse esse

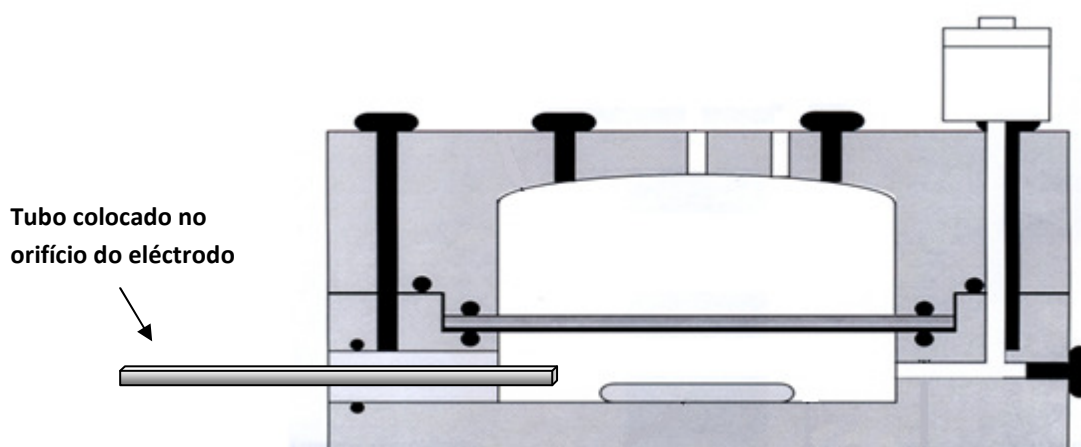
o caso, a permeabilidade aos sais de cloro deveria manter-se constante independentemente da espécie catiónica ligada ao ião cloreto.

### 4.3 Estudo do ligante

Com o intuito de garantir que a natureza das diferenças de permeabilidade aos sais de cloro das tintas A e B em relação à tinta C não estavam relacionadas com o componente Veova® procedeu-se à análise cromatográfica de uma amostra de solução de permeado. Esta solução foi retirada da câmara de permeado logo após um ensaio de medição de permeabilidade ao cloreto de sódio. A análise cromatográfica foi realizada por um laboratório externo e teve como objectivo analisar a concentração de nitritos na solução de permeado. O resultado deste teste foi negativo, não existindo indícios da presença de nitritos na solução analisada, assim sendo a hipótese assumida no capítulo 1.4.4 é excluída.

### 4.4 Estudo de permuta iónica

Para determinar a existência de permuta iónica entre os solutos iónicos e as películas de tinta utilizou-se a mesma célula de permeação utilizada na medição de permeabilidade aos sais de cloro. A célula de permeação foi, no entanto, ligeiramente alterada para este ensaio. Colocou-se um tubo de diâmetro muito reduzido pelo local onde anteriormente estaria colocado o eléctrodo e selou-se este orifício com fita isolante (ver Figura 31). O tubo colocado permitiu retirar amostras da câmara de permeado sem afectar o decorrer do ensaio. Todo o restante procedimento de preparação do ensaio foi semelhante ao utilizado na medição da permeabilidade ao cloreto de sódio, com excepção da solução colocada na câmara superior (câmara de permeação) que foi uma solução de glicose de 2,5 M.



**Figura 31** – Modificação realizada na célula de permeação para retirar amostras de permeado.

Quinze dias após o ensaio ter sido iniciado foram retiradas três amostras da solução de permeado, com a ajuda de uma seringa, e analisadas no espectrofotómetro de infravermelhos na gama dos 2100-2300 nm. Após analisadas, as amostras foram recolocadas na câmara de permeado, novamente com a ajuda de uma seringa. O mesmo procedimento foi repetido três dias depois. Os resultados obtidos de concentração de glicose foram de 0,0035 M e 0,0043 M no primeiro e terceiro dia, respectivamente.

É importante referir que o espectrofotómetro não se encontrava na CIN, daí terem sido realizadas medições em dois dias apenas. A razão pela qual as medições foram realizadas após quinze dias do começo do ensaio está relacionada com a penetração da glicose através da película de tinta, este tempo de espera serviu para garantir que no caso de existir transferência de glicose o ensaio já se encontrava na fase em que a transferência de massa é constante.

Tendo em conta as condições de operação, não foi possível obter um historial de variação da concentração de glicose, sendo assim não foi possível comparar estes resultados com os obtidos para as permeabilidades das tintas aos sais de cloro. Destes resultados pode apenas concluir-se que o mecanismo principal de controlo dos sais de cloro não é a permuta iónica, já que um soluto, não iónico, atravessa a película de tinta.

#### 4.5 Modificação da tinta C e teste do raio médio dos poros da tinta F (Tinta C modificada)

Com o objectivo de entender a discrepância dos valores obtidos para a *tinta C* relativamente às outras tintas para protecção de betão, decidiu-se averiguar os parâmetros das tintas que poderiam estar a afectar a permeabilidade aos sais de cloro. Estudos anteriormente realizados pela CIN levantaram suspeitas sobre uma possível relação entre o raio médio dos poros e o PVC de uma tinta<sup>[16]</sup>. No entanto, a análise dos resultados obtidos permitiu concluir que de facto nas tintas estudadas não existe essa relação. Na Tabela 10 verifica-se que apesar de as três tintas apresentarem um PVC semelhante, o raio médio dos poros estimado para a *tinta C* quando comparado com os valores obtidos para as *tintas A* e *B* é bastante diferente.

Existem na literatura artigos<sup>[15]</sup> que demonstram que a concentração crítica de pigmento, CPVC, assim como a razão entre o PVC e o CPVC ( $\Lambda$ ) afectam determinadas características da tinta (ex: brilho)<sup>[8]</sup>. Deste modo analisaram-se também estes índices, cujos valores são apresentados na Tabela 10.

Nesta tabela verifica-se que a *tinta C* apresenta de facto valores de CPVC e de  $\Lambda$  diferentes das outras tintas para protecção de betão. Para se testar a existência de uma relação entre estes parâmetros e a permeabilidade das tintas aos sais de cloro, criou-se uma nova tinta. Esta consistiu na reformulação da *tinta C* de modo que a razão  $\Lambda$  fosse semelhante à das *tintas A* e *B*. A tinta criada denominou-se, *tinta F*, e o seu valor de PVC, CPVC e  $\Lambda$  é também apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10** – Valor do raio médios dos poros, dos índices de PVC e CPVC e da razão  $\Lambda$ 

Tinta	Raio médio dos poros (nm)	PVC (%)	CPVC (%)	$\Lambda$
A	<1	22,0	46,9	0,47
B	<1	20,7	49,7	0,43
C	114	20,8	62,1	0,34
F	<1	23,2	55,0	0,42

Finalmente testou-se a permeabilidade da *tinta F* aos gases hélio, azoto e árgon e o raio médio dos poros de acordo com os mesmos procedimentos aplicados nos subcapítulos 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente. A Tabela 11 apresenta os valores de permeabilidade aos gases e raio médio dos poros obtidos para todas as tintas estudadas.

**Tabela 11** – Permeabilidade para os gases hélio, azoto e árgon e raio médio dos poros para todas as tintas estudadas

Tinta	Permeabilidade (barrer)			Raio médio dos poros (nm)
	Hélio	Azoto	Árgon	
A	80	4	11	<1
B	94	5	13	<1
C	22550	9640	9181	114
D	208	95	73	51
E	706	353	297	81
F	82	4	12	<1

Dos resultados da Tabela 11 é possível concluir que existe uma relação entre a razão  $\Lambda$  e a permeabilidade das tintas aos gases hélio, azoto e árgon.

No decorrer deste estudo não foi possível determinar a permeabilidade ao cloreto de sódio da *tinta F*, avaliação que deveria ser efectuada para confirmar se esta tinta cumpre ou não o requisito estabelecido pelo LNEC para esta característica. O cumprimento deste parâmetro permitirá à CIN, no futuro, avaliar o tamanho dos poros das suas tintas e definir quais os ensaios que devem prosseguir para uma avaliação mais exaustiva/demorada de outras características de permeabilidade, nomeadamente ao cloreto de sódio.

## 5 Conclusões

Os métodos utilizados em membranas para determinar o seu raio médio dos poros podem ser aplicados com sucesso em películas de tinta, quando estas são aplicadas sobre um suporte, o papel *Kraft*.

O cálculo do raio médio dos poros das películas de tinta é importante na caracterização de uma tinta para protecção de estruturas de betão armado, uma vez que se pode facilmente relacionar com a permeabilidade ao cloreto de sódio. A sua inclusão na caracterização de tintas pode simplificar a formulação de novos produtos aquosos para protecção de betão.

Para as tintas de protecção de betão estudadas forma-se uma camada de catiões sobre a película de tinta, sendo a permeabilidade das tintas aos sais de cloro controlada pela permeabilidade da espécie maior, normalmente o catião.

Apesar de não se poder garantir com os resultados obtidos que não existem permutas iónicas entre os iões do sal e a película de tinta, pode dizer-se que este não é o mecanismo principal no que respeita à propagação de sais de cloro através das películas de tinta.

A permeabilidade de tintas para protecção de estruturas de betão armado aos sais de cloro está relacionada com a razão  $\Lambda$ , para além da relação com o PVC e com a natureza do ligante verificada anteriormente em trabalhos desenvolvidos pela CIN.

Efectuando um estudo mais aprofundando da razão  $\Lambda$ , nomeadamente da gama de valores desta razão para a qual uma tinta de protecção de betão cumpre o limite de permeabilidade ao cloreto de sódio estipulado em Portugal pelo LNEC, facilitar-se-á a formulação de novas tintas aquosas para protecção de betão.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objectivos realizados

Os dois objectivos desta tese consistiram em determinar o mecanismo de transporte de sais de cloro em tintas protectoras de betão e determinar qual a característica das tintas estudadas que afectava a permeabilidade das tintas aos sais cloro.

Depois de alguns meses de trabalho e exclusiva dedicação a este projecto os objectivos acima referidos foram atingidos.

### 6.2 Limitações e trabalho futuro

O tempo foi uma limitação no estudo da permeabilidade das tintas aos sais de cloro. A duração extensa destes ensaios impossibilitou que fossem realizados os mesmos testes para todas as tintas estudadas, tendo sido apenas aplicados à *tinta A* os testes relativos à permuta iónica e à verificação da formação de uma camada de catiões.

Apesar de se ter descoberto que a razão  $\Lambda$  é o factor que se deve modificar para melhorar a permeabilidade aos sais de cloro de uma tinta, seria importante como trabalho futuro tentar encontrar uma gama de valores para a qual as tintas cumprissem o limite de permeabilidade necessária para se considerar uma tinta para protecção de betão. O conhecimento desta gama poderia facilitar drasticamente a formulação de novas tintas aquosas de protecção de betão.

### 6.3 Apreciação final

Apesar do semestre trabalhoso e cansativo, no final deste período consigo retirar experiências gratificantes, como a passagem por um ambiente empresarial, a responsabilidade de desenvolver métodos e metas pessoais para cumprir com as minhas responsabilidades e a necessidade constante de aprender novos conceitos e relembrar alguns já esquecidos.

Considero que a realização desta tese foi um grande desafio, sinto-me por isso satisfeito com os resultados obtidos de todo o empenho colocado neste projecto.

## Referências bibliográficas

1. Stanley, C., Highlights in the History of Concrete, C&CA, 1982;
2. [http://www.cetec.br/eventos/Capitulo1C\(2002\).pdf](http://www.cetec.br/eventos/Capitulo1C(2002).pdf), consultado em Março de 2009;
3. Santos, L., Avaliação da Resistibilidade Eléctrica do Concreto como Parâmetro para a Previsão da Iniciação da Corrosão Induzida por Cloretos em estruturas de Concreto, Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-005ª/06, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF;
4. <http://www.lrec.pt/files/manuelasalta.pdf>, consultado em Março de 2009;
5. Freire, K., Avaliação do Desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto, Dissertação de Mestrado – Universidade do Paraná, 2005;
6. Viseu, J.C.S. – História do Betão Armado em Portugal, ATIC 1993;
7. EN 1504-2 – Products and systems for the protection and repair of concrete structures – Definitions, requirements quality control and evaluation of conformity – Part 2: Surface protection systems for concrete, April 2004;
8. Oliveira, L., Influência do PVC da Delaminação das tintas, dissertação de mestrado –Universiade Federal Rio de Janeiro,2007;
9. Sugiharto, S., Lewis, T., Moorhouse, A., Schofield, P., Barry, P., Anion-Cation Permeability correlates with Hydrated Counterion Size in Glycine Receptor Channels, Biophysical Journal, Vol.95, November 2008, pp 4698;
10. Kielland, J., Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions, J.Am.Chem.Society.59, 1937
11. Mendes, A., Laboratórios de Engenharia Química, FEUP edições, 2002
12. <http://ci.nii.ac.jp/naid/110006266152/en>, consultado em Março de 2009;
13. Carneiro, C., Oliveira, F., Nogueira, J., Permeability of Paint Films Towards Chloride Ion, JCT Research,Vol.3,No.2, April 2006
14. <http://www.pqi.com.br/dq/dql2.html>, consultado em Abril de 2009;
15. <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/146546/1/dissertacao.pdf>, consultado em Abril de 2009.
16. Cruz, P., Mendonça, T., Neves, L., Santos, L., Livro de actas do primeiro congresso nacional e segurança e conservação de pontes, Segurança e conservação de pontes, Lisboa, 2009

## Anexo A

### Capítulo 4 – Rectas de Calibração dos condutímetros

Foram utilizados dois condutímetros para as medições de condutividade das soluções de permeado, sendo um deles da marca EDT e o outro da marca WTW. Ambos os condutímetros foram utilizados para medir a condutividade de soluções de cloreto de sódio. A medição da condutividade dos iões cloretos em soluções de cloreto de potássio e cloreto de lítio foi realizada utilizando apenas um dos condutímetros para cada uma das soluções salinas. Seguidamente são apresentadas as rectas de calibração obtidas.

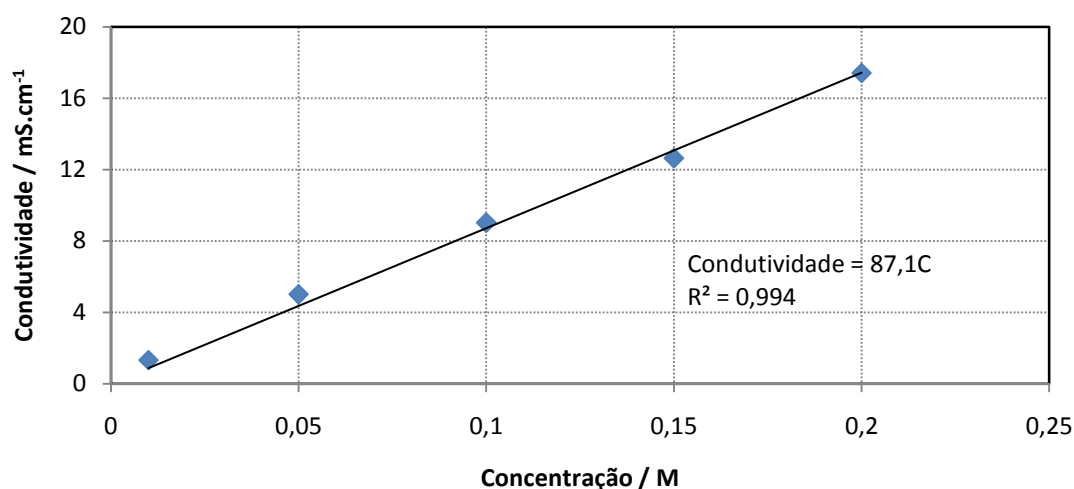


Figura A1 - Condutividade do permeado em função da concentração para cloreto de sódio no condutímetro EDT

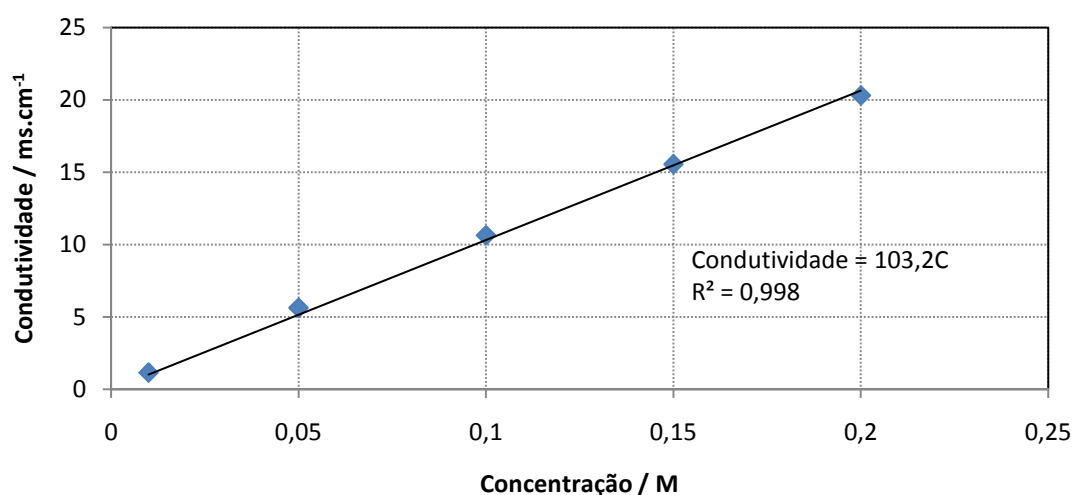


Figura A2 - Condutividade do permeado em função da concentração para cloreto de sódio no condutímetro WTW

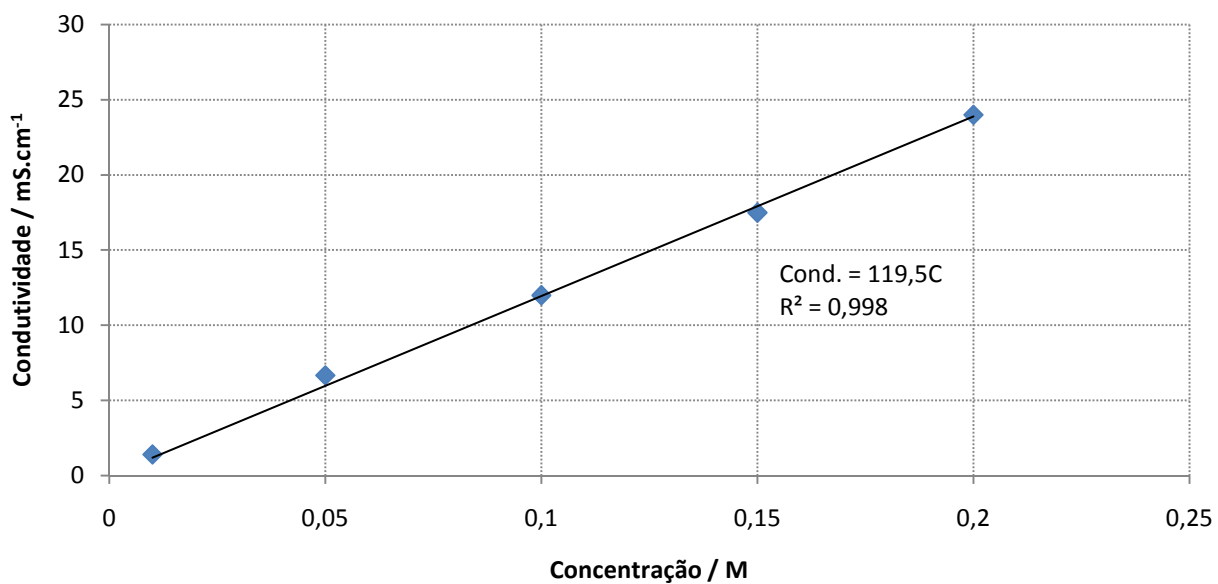


Figura A3 - Condutividade do permeado em função da concentração para o cloreto de potássio no condutímetro EDT

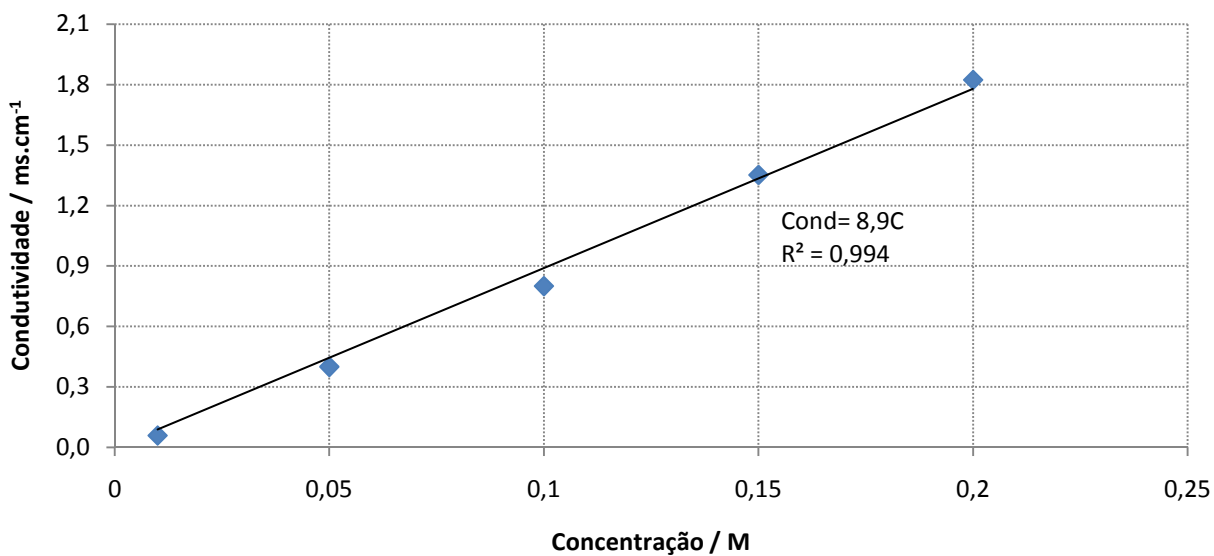


Figura A4 - Condutividade do permeado em função da concentração para o cloreto de lítio no condutímetro WTW.