

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de um revestimento por pintura homologado para protecção de betão afinável num sistema tintométrico

Tese de Mestrado

de

Paula Manuela Monteiro Pereira Costa Dias

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação
realizada na

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. / FEUP



Orientador na FEUP: **Prof. Fernão Magalhães**

Orientador na CIN: **Eng.ª Catarina Carneiro**



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

Foram várias as contribuições recebidas durante a realização da minha dissertação, que muito agradeço. Gostaria de salientar algumas das mais importantes:

O meu orientador da Faculdade, Professor Adélio Mendes, pela oportunidade concedida na realização deste projecto empresarial, pelo acompanhamento científico, ideias propostas, dedicação, confiança e amizade sempre demonstradas;

A minha orientadora na CIN, Engenheira Catarina Carneiro, pelo tema da dissertação, toda a paciência demonstrada, disponibilidade, sabedoria, empenho e por me encaminhar em todas as minhas necessidades dentro da CIN;

A Dr.^a Etelvina Veludo pela dedicação e atenção que me dedicou ao longo de todo o projecto;

A todos os analistas da CIN que me ajudaram, em especial, a Fátima Fraga e a Paula Guimarães pela boa disposição e ajuda indispensável na concretização das actividades experimentais dentro da CIN;

O técnico Luís Carlos pelo auxílio durante a realização do trabalho laboratorial e conhecimentos úteis;

A Paula Oliveira e o Daniel pela disponibilidade aquando da resolução de problemas relativos à instalação experimental para determinação da permeabilidade das tintas a gases;

A Sandra Miranda por toda a companhia e apoio na discussão de problemas relacionados com o projecto;

A todos os meus amigos, que directa ou indirectamente, contribuíram de uma forma positiva durante estes cinco meses;

E por último, mas sempre primeiro, a minha família que apoiou e acreditou em mim a tempo inteiro.

“Não importa o tamanho dos obstáculos,
mas o tamanho da motivação que temos para os superar”

(Augusto Cury)

Resumo

O betão armado apresenta uma elevada alcalinidade ($\text{pH}_{\text{inicial}} \approx 12,5$), permitindo que as suas armaduras estejam protegidas por passivação. A sua durabilidade depende de vários factores ligados à sua composição química, estrutura física e à agressividade do meio ambiente. As principais causas de degradação são a acção dos sais de cloro que destroem a camada de passivação e a acção do dióxido de carbono que provoca o decréscimo do pH, expondo as armaduras à corrosão.

A utilização de sistemas de protecção através de revestimentos por pintura pode contribuir para retardar essa degradação ao actuarem como barreira contra os agentes corrosivos. As tintas de base solvente para protecção do betão têm um excelente desempenho e cumprem com relativa facilidade a norma EN 1540-2 (Produtos e sistemas para protecção e reparação de estruturas de betão). Contudo, possuem um elevado teor de COV (compostos orgânicos voláteis) e prevê-se uma descontinuação da sua utilização no futuro. Deste modo, surgiu a necessidade de desenvolver tintas aquosas de protecção de betão, menos poluentes.

O presente trabalho tem como objectivo o desenvolvimento de um revestimento aquoso por pintura para protecção de betão, afinável num sistema tintométrico, com o intuito de obter marcação CE. Para isso, formularam-se várias tintas, fazendo variar a razão entre a concentração volumétrica de pigmento (PVC) e a concentração crítica volumétrica de pigmento (CPVC). Verificou-se que esta razão afecta o desempenho das tintas e que poderá existir uma gama de valores para o qual se obtém uma permeabilidade ao NaCl inferior a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, requisito definido, em Portugal, pelo LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil).

Foram desenvolvidos três métodos experimentais para a caracterização das tintas. O método de time-lag permitiu a determinação da permeabilidade das tintas aos sais de cloro e aplicado à permeabilidade aos gases hélio e árgon permitiu a obtenção do raio médio dos poros das películas de tinta. Comprovou-se a existência de uma relação directa entre a permeabilidade das tintas ao NaCl e o tamanho dos seus poros, tendo-se conseguido desenvolver uma metodologia de caracterização das tintas mais rápida e que facilitará o desenvolvimento de novos produtos para protecção de betão. Os métodos de picnometria de hélio e de porosimetria de mercúrio permitiram a determinação da porosidade interna destes revestimentos, revelando-se um procedimento inovador.

Palavras Chave: Protecção superficial do betão armado; Tinta aquosa; Mecanismos de transporte; Método de time-lag.

Abstract

Reinforced concrete has a high alkalinity ($\text{pH}_{\text{initial}} \approx 12,5$), allowing its armour to be covered by a passive layer.

Its durability depends on several factors like chemical composition, physical structure and environmental aggressive agents. The main causes of its degradation are the chlorine salts action, which destroy the passive layer and the carbon dioxide that causes the decrease of pH, exposing the armour to corrosion.

The use of protective systems like coatings can help to slow down the concrete degradation by acting as a barrier against the corrosion agents. Solvent-based paints can have an excellent behaviour when applied for concrete protection and can easily comply with the requirements of the standard EN 1540-2 (Products and systems for the protection and repair of concrete structures). However these paints have a high content of VOC (volatile organic compounds) and it is expected the discontinuation of its usage in the future. Thus the need of developing water-based paints for concrete protection, which are less polluting to the environment.

The aim of this work is to develop a paint for reinforced concrete protection, for use in a tinting system, in order to get CE marking. For this, several paints were formulated by changing the ratio between pigment volume concentration (PVC) and the critical pigment volume concentration (CPVC). It was found that this ratio have an effect on paints performance and there is a narrow range of values for which we obtain a permeability to NaCl less than $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, which is a requirement defined in Portugal by the National Laboratory Civil Engineering, LNEC.

Three experimental methods were developed for paints characterization. The time-lag method allowed the determination of the permeability index of the coating to the chloride salts, and when applied to the permeability to helium gases and argon allowed to get the mean radius of the pores of the paint films. It was proved to exist a direct relationship between the paint permeability to NaCl and the size of its pores, enabling the development of a faster methodology for paint characterization that will allow an easier development of new products for these purposes. The helium pycnometer and mercury porosimetry methods allowed to determine the internal porosity of these coatings, revealing themselves as innovative procedures.

Key-words: Superficial protection of reinforced concrete; Water-based paints; Transport mechanism; Time-lag method.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	v
Nomenclatura e Glossário	vi
1. Introdução	1
1.1. Betão	1
1.1.1. Betão armado.....	1
1.2. Corrosão das armaduras	3
1.2.1. Corrosão das Armaduras por Carbonatação	3
1.2.2. Corrosão das Armaduras por Acção dos Sais de Cloro.....	4
1.3. Protecção Superficial do Betão Armado.....	5
1.3.1. Propriedades das tintas	7
1.3.2. Propriedades de transporte de massa.....	8
1.4. Contributos do trabalho	11
1.5. Organização da Tese	11
2. Estado da Arte.....	12
3. Metodologias Experimentais.....	13
3.1. Método do hiato de tempo (time-lag)	13
3.1.1. Método time-lag aplicado na permeabilidade a sais de cloro	14
3.1.2. Método Time-Lag aplicado na permeabilidade a gases.....	17
3.2. Determinação do raio médio dos poros	20
3.3. Métodos de Picnometria de Hélio e de Porosimetria de Mercúrio.....	22
3.3.1. Picnometria de Hélio	23
3.3.2. Porosimetria de Mercúrio	25
4. Descrição Técnica e Discussão de Resultados.....	27
4.1. Descrição das tintas formuladas.....	27
4.1.1. Aplicação das tintas	28
4.2. Determinação da permeabilidade das tintas ao NaCl	29
4.2.1. Comparação da permeabilidade das tintas ao NaCl com a sua razão PVC/CPVC	31
4.3. Estudo da influência do tamanho dos poros das tintas com a permeabilidade ao NaCl	32
4.3.1. Determinação da permeabilidade das tintas aos gases Hélio e Árgon...32	
4.3.2. Determinação do raio médio dos poros das películas de tinta	37
4.4. Estudo da influência da porosidade interna das tintas com a permeabilidade ao NaCl	40

4.4.1. Determinação da porosidade interna das películas livres de tinta	40
5. Conclusões	43
6. Avaliação do trabalho realizado	44
6.1. Objectivos realizados	44
6.2. Limitações e trabalho futuro	44
6.3. Apreciação final	45
Referências bibliográficas.....	46
Anexo A - Determinação do volume da amostra de tinta pelo método de picnometria de hélio	48
Anexo B - Método de time-lag aplicado à permeabilidade ao NaCl	49
a) Rectas de calibração dos condutivímetros	49
b) Representação gráfica de $\ln(C_U - C_L)$ em função do tempo (t)	50
Anexo C - Método de time-lag aplicado à permeabilidade aos gases hélio e árgon ...	53
c) Linearização dos resultados experimentais segundo a equação (3.11), presente no subcapítulo 3.2:	53

Índice de Figuras

Figura 1 : Esquema de betão armado, salientando a camada passivante.....	2
Figura 2: Principais morfologias de corrosão (adaptado de [4]).....	3
Figura 3: Representação da frente de carbonatação até à despassivação da armadura (adaptado de [4]).	4
Figura 4: Representação esquemática da corrosão na presença dos sais de cloro (adaptado de [4]).	4
Figura 5: Principais mecanismos de transporte de cloretos nas várias zonas de exposição do betão (adaptado de [8]).	5
Figura 6 : Representação esquemática do transporte de massa num sistema de duas fases separadas por um meio sólido (adaptado de [7]).	8
Figura 7 : Resposta típica do método de Time-Lag (adaptado de [24]).	13
Figura 8: Instalação experimental utilizada na determinação da permeabilidade aos sais de cloro, detalhando-se as duas células de permeação usadas.	14
Figura 9: Esquema da célula de permeação aos sais de cloro.	15
Figura 10: Instalação experimental utilizada na determinação da permeabilidade a gases.	18
Figura 11: Esquema simplificado da instalação experimental utilizada.....	18
Figura 12: Instalação experimental utilizada para determinação da massa volúmica estrutural.....	23
Figura 13: Esquema do picnómetro de hélio utilizado.	24
Figura 14: Fotografia do penetrómetro utilizado, com a amostra no bolbo.	25
Figura 15: Porosímetro de mercúrio utilizado para determinação da massa volúmica aparente.....	26
Figura 16: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta B.....	29
Figura 17: Representação gráfica da variação de L_f em função de Λ para todas as tintas formuladas.....	31
Figura 18: Representação gráfica da variação da pressão do permeado (Pa) em função do tempo (s) para a tinta B com o gás hélio e argon, às pressões de 1 e 2 bar.	32
Figura 19: Representação gráfica do caudal volumétrico de gás ($m^3_{PTN}\cdot s^{-1}$) em função da pressão relativa (P_h-P_l) e curvas de ajuste para os dois gases estudados (para a tinta B).....	33
Figura 20: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional.....	37

Figura 21: Representação gráfica da permeabilidade ao NaCl em função do raio médio dos poros para as diferentes tintas.	39
Figura 22: Representação gráfica do raio médio dos poros das tintas em função da porosidade interna destas.	41

Índice de Tabelas

Tabela 1: Massa molecular e viscosidade a 20 °C e 1 atm do hélio e árgon.....	17
Tabela 2: Características das diferentes tintas formuladas.....	27
Tabela 3: Valores experimentais das permeabilidades das películas de tinta ao NaCl, L_f	30
Tabela 4: Valores experimentais dos caudais volúmicos de permeado, Q_{permeado} em $\text{m}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{s}^{-1}$ e das permeabilidades relativas ao hélio e árgon para todas as tintas formuladas, $L_{\text{média}}$, $\text{m}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	34
Tabela 5: Valores obtidos para as razões de permeabilidades experimentais e teóricas para difusão de Knudsen.	35
Tabela 6: Contribuição relativa média do transporte por difusão de Knudsen nas tintas desenvolvidas para o hélio e árgon	36
Tabela 7: Valores experimentais das permeabilidades ao NaCl e do raio médio dos poros.	38
Tabela 8: Valores experimentais das massas volúmicas verdadeira ($\rho_{\text{verdadeiro}}$) e aparente (ρ_{aparente}) de cada amostra e respectiva porosidade interna obtida (ε).	40

Nomenclatura e Glossário

L	Permeabilidade ao NaCl	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ℓ	Espessura	m
N	Fluxo de massa	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
C	Concentração	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
V	Volume	m^3
A	Área útil da membrana	m^2
L	Permeabilidade a um dado gás	$\text{m}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
F	Caudal volumétrico de um dado gás	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
P	Pressão	Pa
V	Volume de gás	m^3
V_m	Volume molar	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
R	Constante dos gases perfeitos	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
r	Raio médio	m
T	Temperatura	K
M	Massa molar	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
V	Volume	m^3
m	Massa	kg

Letras gregas

ε	Porosidade interna da tinta	%
τ	Factor de tortuosidade da tinta	
Λ	Razão entre o PVC e o CPVC da tinta	%
μ	Viscosidade do gás	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
α	Selectividade ideal do meio	
ρ	Massa volúmica da tinta	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Índices

c	Conjunto suporte + película de tinta
s	Suporte (papel <i>Kraft</i>)
f	Película de tinta
ps	Conjunto amostra de tinta + poros existentes no interior
a	Amostra de tinta
p	Poros existentes na amostra de tinta
k	Difusão de Knudsen
v	Escoamento viscoso
U	Câmara retido
L	Câmara permeado
0	Inicial
h	Câmara de alimentação
l	Câmara de permeado

Lista de siglas

- CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.
COV's - Compostos Orgânicos Voláteis
CPVC - Concentração volumétrica crítica de pigmento
DEQ - Departamento de Engenharia Química
FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
LEPAE - Laboratório de Engenharia de Processos Ambiente e Energia
LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil
PVC - Concentração volumétrica de pigmento

1. Introdução

1.1. Betão

As primeiras construções em betão surgiram no Império Romano e algumas delas duram até aos nossos dias ^[1]. O betão e as argamassas eram produzidos pela mistura de argila ou argila margosa, areia, cascalho e água.

Hoje em dia, o betão possui uma estrutura bastante heterogénea e complexa, resultante de uma mistura devidamente proporcionada de agregados (brita e areia) com um ligante hidráulico (cimento Portland), água, ar e, eventualmente, adjuvantes e aditivos. Além disso, é intrinsecamente poroso, devido à impossibilidade de preenchimento total dos vazios entre os agregados e a pasta de cimento, em consequência da utilização de água em excesso e incorporação de ar na massa de betão ^[2].

Este material de construção é empregue em larga escala e em variadíssimos tipos de estruturas, essencialmente pela facilidade de produção e aplicação, baixa manutenção e desempenho eficaz.

No início da sua utilização, o betão chegou a ser considerado como um material praticamente eterno, pois as obras de arte, os edifícios, as fundações, entre outros, resistiam às mais diversas sobrecargas e acções ambientais. No entanto, com o desenvolvimento da sua aplicação, as suas estruturas começaram a apresentar manifestações patológicas incidentes, implicando elevados custos de recuperação, questionando-se a sua qualidade e durabilidade. As características que justificam a sua rápida expansão são a resistência às forças de compressão a que está sujeito, a sua durabilidade e a possibilidade de incorporar armaduras, constituindo o betão armado.

1.1.1. Betão armado

O betão armado é um dos materiais compósitos mais antigos; as primeiras referências datam de 1830, sendo Joseph Monier um dos principais pioneiros ^[1]. Define-se como uma estrutura de betão simples que possui no seu interior armaduras compostas de barras de aço. Estas armaduras são introduzidas no betão, nas partes da peça que vão sofrer os esforços, conferindo-lhe melhores propriedades mecânicas, uma vez que reúnem a elevada resistência à compressão do betão com a forte resistência à tracção do aço ^[3].

A sua durabilidade depende de vários factores ligados à sua composição química e à sua estrutura física, assim como à agressividade do meio ambiente.

As estruturas de betão armado apresentam inicialmente um pH altamente alcalino, que pode variar entre 12,5 e 13,5. Esta alcalinidade provém da fase líquida constituinte dos poros do betão, que é essencialmente composta por uma solução saturada de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 .

A natureza alcalina do betão favorece a formação de uma película de óxido de ferro passivante, altamente estável, aderente e insolúvel sobre a superfície das armaduras de aço de carácter protector, denominada por passivação do aço.

Nestas condições, a armadura de aço está protegida do fenómeno de corrosão basicamente por dois elementos: a camada de betão de cobertura, que confere uma protecção física e a camada de passivação, que confere uma protecção química, Figura 1 [4].

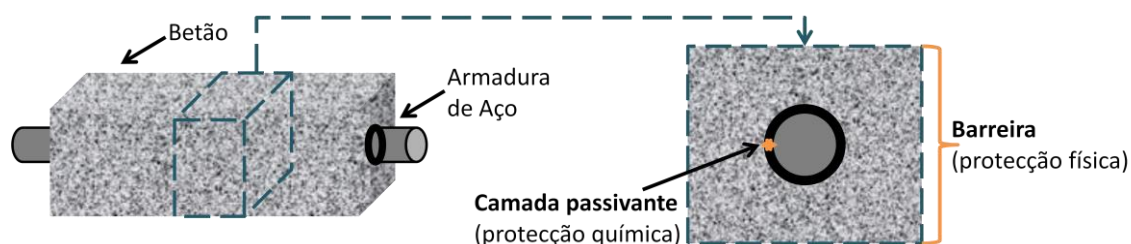


Figura 1 : Esquema de betão armado, salientando a camada passivante.

Relativamente à protecção física, o betão cria um efeito barreira que protege as armaduras da corrosão por agentes físicos (vento, chuva, temperatura, etc.) e a sua durabilidade depende directamente da sua qualidade e espessura.

Por outro lado, a protecção química, fornecida pela camada de passivação, é a responsável pela efectiva protecção contra agentes químicos corrosivos. No estado de passivação, esta camada separa a superfície metálica do ambiente que a envolve, promove a protecção por barreira e impede o acesso à humidade, oxigénio e agentes agressivos à superfície do aço, dificultando a dissolução deste.

A degradação das estruturas de betão armado deve-se essencialmente à degradação do próprio betão e à corrosão das suas armaduras. Os custos de reparação de estruturas de betão que apresentem uma corrosão acentuada das suas armaduras podem ser muito elevados.

1.2. Corrosão das armaduras

A corrosão entende-se como um processo de deterioração por reacções químicas, electroquímicas ou microbiológicas resultantes da exposição ambiental, segundo a Norma ISO 4618-2006 [5].

No caso da armadura de aço, a corrosão é normalmente um fenómeno de natureza electroquímica, que ocorre em meio aquoso como resultado da formação de células de corrosão em diferentes regiões do mesmo metal, desde que haja electrólito, diferença de potencial na superfície do aço e oxigénio.

O electrólito ou fase líquida do betão é constituído basicamente pela solução saturada de hidróxido de cálcio, enquanto que a diferença de potencial pode ser originada pela diferença de humidade, diferencial de concentração salina, zonas heterogéneas no betão e no aço e a própria qualidade do betão [4].

A corrosão das armaduras pode ser provocada essencialmente por três razões: carbonatação; presença de sais de cloro; e fissuração do betão. Com a carbonatação há uma redução do pH da solução intersticial existente nos poros do betão originando a despassivação das armaduras, expondo-as a uma corrosão generalizada da sua superfície. A presença de sais de cloro (sob a forma de NaCl e CaCl_2) [6] rompe localmente o filme de passivação provocando corrosão localizada por picadas. A fissuração do betão abre caminhos preferenciais à penetração de agentes corrosivos e, em casos mais extremos, pode mesmo expor as armaduras do betão à acção directa do meio ambiente. Na Figura 2 podem visualizar-se estes tipos de corrosão.

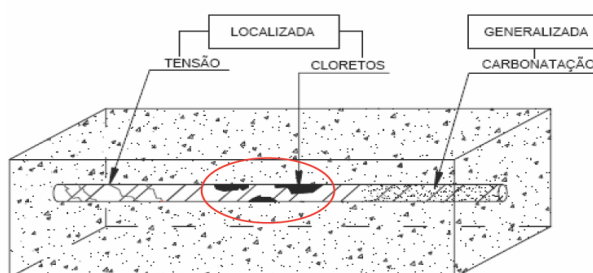
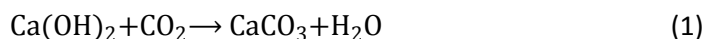


Figura 2: Principais morfologias de corrosão (adaptado de [4]).

1.2.1. Corrosão das armaduras por carbonatação

Na perda de passivação do aço causada pela reacção de carbonatação, a elevada alcalinidade inicial do betão ($\text{pH} \geq 12,5$) é reduzida em função da acção do dióxido de carbono gasoso presente na atmosfera. Inicialmente, este gás actua sobre a superfície exposta do betão, avança em profundidade, reage com o hidróxido de cálcio da fase líquida intersticial deste, em meio aquoso e forma o carbonato de cálcio, traduzindo-se na equação seguinte:



A frente de carbonatação ao atingir a armadura, gera a sua despassivação, inicia-se a corrosão e formam-se duas áreas de pH muito distintas, uma com pH próximo de 9 (área onde já ocorreu a acção do CO_2) e outra com pH superior a 12. A Figura 3 descreve esta frente de avanço [4].

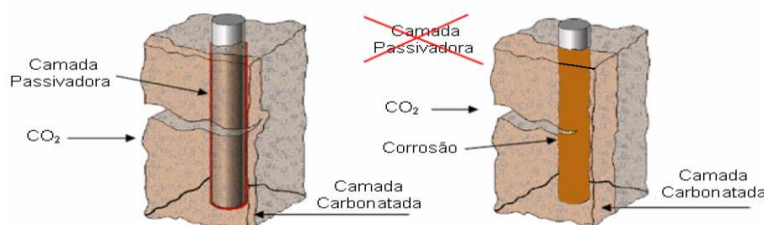


Figura 3: Representação da frente de carbonatação até à despassivação da armadura (adaptado de [4]).

1.2.2. Corrosão das armaduras por acção dos sais de cloro

A corrosão das armaduras provocada pela acção dos sais de cloro é uma das causas mais sérias de deterioração das estruturas do betão, pois a acção destes é capaz de levar à despassivação da armadura mesmo em condições de pH elevado.

A origem destes iões no betão pode ser de natureza interna ou externa. A origem de natureza interna está relacionada com a utilização de matérias-primas contaminadas durante a incorporação do betão (águas salobras ou excessivamente cloradas, agregados contaminados ou aditivos aceleradores de endurecimento à base de cloreto de cálcio), mas esta pode ser facilmente controlada por regulamentação. Por outro lado, a origem externa é a mais difícil de controlar e propaga-se, por exemplo, pela proximidade a ambientes marinhos, verificando-se um aumento significativo do teor de sais de cloro à superfície do betão [7].

A película passiva de óxidos que envolve o aço quebra quando os sais de cloro, dissolvidos em água, conseguem atacá-la, penetrando através dos seus poros ou defeitos. A Figura 4 descreve o mecanismo de despassivação do aço pela acção dos sais de cloro.

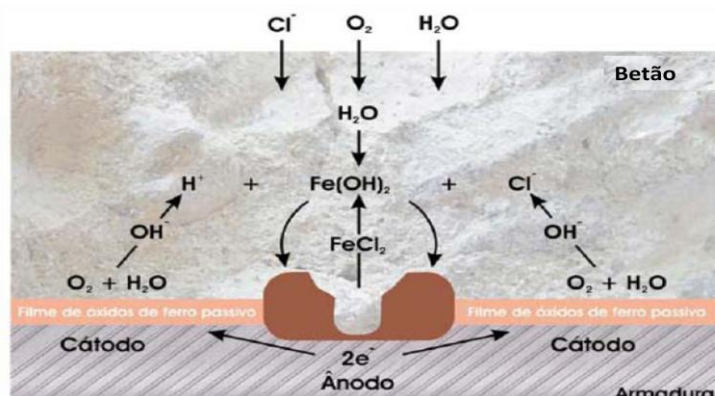
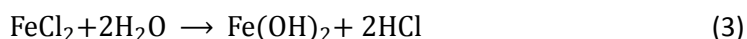


Figura 4: Representação esquemática da corrosão na presença dos sais de cloro (adaptado de [4]).

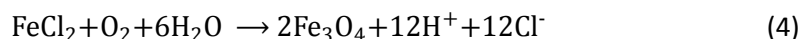
Após a despassivação do aço, a propagação da corrosão envolve a dissolução do metal pela região anódica no fundo da picada. Para manter a neutralidade, ocorre a migração dos aniões para dentro da picada formando o cloreto metálico (FeCl_2):



O cloreto metálico sofre hidrólise, formando hidróxido metálico [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] e ácido livre (HCl) responsável pela diminuição do pH no interior da picada, pela equação 3:



Contudo, parte dos iões cloreto não são fixados, ficando disponíveis para a continuar a reacção:



Além disso, com a despassivação existe uma forte possibilidade de oxidação do ferro presente no aço, conduzindo à formação de ferrugem e, conseqüente aumento do volume, condicionando a formação de fissuras e expondo ainda mais a estrutura [7].

O mecanismo que promove o transporte dos sais de cloro para o interior do betão depende do teor de humidade no betão e das condições de exposição: absorção de solução salina por mecanismos de sucção capilar, permeação sob acção de um gradiente de pressão e difusão devido a um gradiente de concentração, Figura 5: [8]

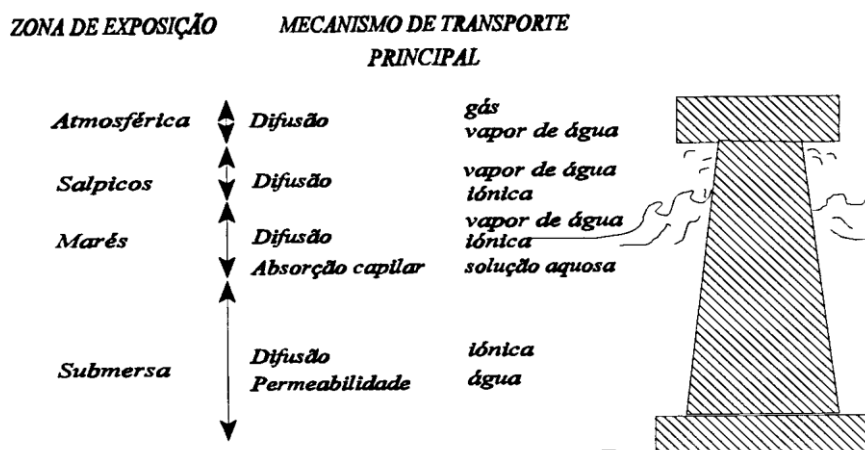


Figura 5: Principais mecanismos de transporte de cloretos nas várias zonas de exposição do betão (adaptado de [8]).

1.3. Protecção superficial do betão armado

Os sistemas de protecção superficial do betão actuam no sentido de retardar o processo de degradação ao minimizarem o seu contacto com o ambiente. A sua utilização tem sido crescente, quer em estruturas novas quer em obras de manutenção de estruturas já existentes.

Actualmente recorre-se a dois tipos de produtos: os que impregnam e penetram na superfície do betão e os que formam uma película contínua de revestimento sobre a superfície. Os produtos de impregnação (geralmente incolores e com pouco efeito visual) são fluidos de baixa viscosidade que penetram milímetros no betão, revestindo ou bloqueando os capilares. Já os produtos de revestimento formam uma película de espessura variável, aderente à superfície do betão, que funciona como uma barreira física à permeação dos agentes agressivos do meio ambiente ^[8].

A utilização de um revestimento por pintura é a técnica mais usada uma vez que permite prolongar a vida útil de uma estrutura a um menor custo e é adaptável a quase todas as situações, mesmo em simultâneo com outras técnicas.

A Norma EN 1504-2 ^[9] (Produtos e sistemas para protecção e reparação de estruturas de betão) especifica requisitos para identificação, desempenho, segurança e avaliação da conformidade de produtos e sistemas a utilizar para protecção superficial do betão, a fim de aumentar a durabilidade, tanto no caso do betão novo como no trabalho de reparação e manutenção ^[10]. Esta norma não apresenta recomendações quanto à composição química dos diferentes produtos, mas define requisitos de desempenho consoante a finalidade de utilização.

Neste sentido, um revestimento por pintura para protecção de betão armado terá de exercer um excelente efeito barreira contra a permeação da água líquida (que dissolve sais e gases que degradam a superfície do betão e congelam os poros, provocando fissuras e erosão) e dos agentes corrosivos (CO_2 e NaCl) e terá de permitir a passagem do vapor de água, existente no interior das estruturas do betão. A permeabilidade à água líquida deverá ser determinada segundo a Norma EN 1062-3 ^[11] e o valor do coeficiente de absorção de água ser inferior a $0,01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1/2}$.

Pela Norma EN 1504-2, quando este requisito se verificar, a permeabilidade aos iões cloreto não necessita de ser determinada, pois não é expectável a difusão destes iões através da película de tinta, deixando-o ao critério das normas e regulamentações de cada país. Em Portugal, o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) comprovou experimentalmente que esta suposição não está correcta e estipulou que a permeabilidade aos sais de cloro não deverá ultrapassar $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para tintas de protecção de betão, de acordo com a Especificação LNEC E 468 (Revestimentos por pintura para protecção de betão armado contra a penetração de cloretos) ^[12]. Quanto à permeabilidade ao CO_2 , o requisito normativo está definido em termos de S_D , que corresponde à espessura da camada de ar com difusão equivalente, em metros. Segundo a Norma EN 1062-6 ^[13], as tintas deverão apresentar $S_D > 50 \text{ m}$. A

permeabilidade ao vapor de água deverá ser determinada pela Norma EN ISO 7783-2 [14] e obedecer à Classe I (permeável ao vapor de água) cujo requisito é $S_D \leq 5 \text{ m}$.

Os diferentes revestimentos por pintura podem dividir-se em tintas de base solvente ou tintas de base aquosa.

As tintas de base solvente têm um excelente efeito barreira contra estes agentes corrosivos e cumprem, com relativa facilidade, os requisitos acima referidos. No entanto, são ambientalmente agressivos devido ao elevado teor de COV's (compostos orgânicos voláteis), não cumprindo os limites de 2010 da Directiva 2004/42/CE, relativa às limitações das emissões de COV's [15].

Como a legislação ambiental é cada vez mais restritiva, surge a necessidade de desenvolver produtos de base aquosa (menor impacto ambiental), capazes de proteger de forma eficiente o betão armado, que cumpram todos os requisitos estabelecidos.

Deste modo, desenvolver um revestimento por pintura, de base aquosa, que satisfaça todas as características chave referidas é um processo muito complexo. O requisito crítico é a obtenção do baixo valor para permeabilidade aos sais de cloro, estipulado pelo LNEC, assumindo-se que uma vez atingido este parâmetro, os outros serão atingidos mais facilmente.

1.3.1. Propriedades das tintas

As tintas são uma família de produtos que para além de proteger as superfícies onde são aplicadas, também dão cor e opacidade, através de uma cobertura pigmentada. Deste modo, a necessidade de pintar o betão passa não só pela função protectora, mas também pela função decorativa, já que melhora a estética destas estruturas.

Em relação à sua constituição, as tintas líquidas incluem duas partes essenciais: o extracto seco, que compreende os pigmentos, as cargas, o veículo fixo (ligantes) e os aditivos; e o veículo volátil, que engloba os solventes, os diluentes e os aditivos [16].

No final dos anos 40, foi descoberto um factor que influencia diversas características de uma tinta, denominado de concentração volumétrica de pigmentos, PVC. Este conceito encontrou aceitação quase universal e diz respeito à percentagem volúmica de pigmentos e cargas presentes nos sólidos totais da tinta seca (ligantes, pigmentos e cargas), excluindo todos os voláteis para o cálculo [17]:

$$\text{PVC (\%)} = \frac{\text{Volume de pigmentos e cargas}}{\text{Volume total de tinta seca}} \times 100 \quad (1.1)$$

Mais tarde, W. K. Asbeck e M. Van Loo mostraram que acima de um valor crítico de PVC, ocorre uma rápida perda das propriedades barreira da tinta. Os autores

definiram esse valor como CPVC, concentração volumétrica de pigmentos crítica, correspondendo ao ponto de transição física no sistema pigmento-ligante em que há apenas a quantidade exacta de resina para preencher os espaços entre as partículas de pigmento. Acima desse valor, não há ligante suficiente para preencher os espaços, a tinta é porosa e bastante permeável. O mínimo de permeabilidade é atingido na CPVC, pois o teor de pigmentos é máximo antes de se atingir a porosidade ^[18].

Num estudo posterior, Bierwagen e Hay, através de um artigo de 1975, dividiram as propriedades dos revestimentos por pintura em três grupos: propriedades mecânicas e térmicas (flexibilidade, resistência à tracção, temperatura de transição vítrea, resistência à formação de fissuras, entre outras), propriedades de transporte (permeabilidade, porosidade, resistência à corrosão, formação de bolhas, resistência eléctrica, etc.) e propriedades ópticas (brilho, opacidade, entre outras). Estes autores apresentaram a razão PVC/CPVC pela letra grega Λ e concluíram que esta relação também afecta as propriedades das tintas. Concluíram ainda que os revestimentos de protecção anticorrosiva para acabamentos e revestimentos intermédios devem ser formulados com $\Lambda < 0,8 \%$ ^[19].

1.3.2. Propriedades de transporte de massa

A durabilidade do betão armado e a capacidade de protecção que lhe é conferida pelos revestimentos por pintura estão directamente relacionadas com as respectivas propriedades de transporte de massa.

O transporte de massa através de um meio sólido, denso ou poroso, que separa duas fases homogéneas resulta da actuação de uma força directriz com origem no potencial químico, como por exemplo, diferença de pressão, concentração, temperatura e no potencial eléctrico entre as fases. O processo encontra-se ilustrado na figura 6.

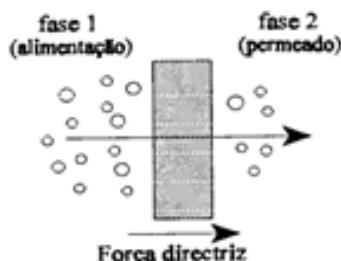


Figura 6 : Representação esquemática do transporte de massa num sistema de duas fases separadas por um meio sólido (adaptado de [7]).

Os mecanismos de transferência de massa são influenciados pela porosidade do meio de permeação.

Em meios não porosos, o transporte de massa é uma função da natureza química e estrutura molecular do material constituinte do meio de permeação e das propriedades das moléculas transportadas, considerando-se que a permeação se efectua por um mecanismo de sorção-difusão, sendo transportadas apenas as moléculas que se dissolvem no meio de permeação ^[7]. Nas películas de revestimentos por pintura não é provável que o transporte de massa se faça por um mecanismo de sorção-difusão já que estas são geralmente porosas.

Por outro lado, o betão é um meio poroso e os mecanismos de transporte de massa envolvidos são uma função da dimensão e distribuição dos poros, da intensidade da força directriz e da interacção entre o meio de permeação e a substância permeante. É possível distinguir quatro tipos de mecanismos de transporte: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão superficial e escoamento viscoso ^[7].

A predominância de um destes mecanismos depende da dimensão dos poros e da interação entre a espécie transportada e a superfície com que contacta.

Assim, o transporte de massa por difusão molecular consiste nos movimentos aleatórios (brownianos) das moléculas, devidos à energia térmica do sistema ^[20]. A difusão de Knudsen é o mecanismo controlante quando o diâmetro dos poros da membrana é da mesma ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas de gás, fazendo com que as colisões entre as partículas e a parede sejam mais frequentes do que as colisões entre as moléculas. Por outro lado, para poros mais largos predominam as colisões intermoleculares, verificando-se que o transporte de massa ocorre principalmente por escoamento viscoso. Já a difusão superficial corresponde à difusão do gás na fase adsorvida, ao longo das paredes dos poros ^[21].

O conhecimento das diferenças existentes entre os mecanismos de transporte de massa nos meios de permeação permite a obtenção de informações sobre a morfologia ou estrutura do meio em análise.

No presente trabalho, como se pretende caracterizar revestimentos por pintura para aplicação num suporte poroso como o betão, os conceitos de transporte de massa tornam-se relevantes. Deste modo, espera-se que as películas de tinta desenvolvidas constituam uma estrutura não porosa ou pouco porosa de protecção, que impeça ou retarde a passagem de agentes agressivos.

Um material pode ser considerado poroso se contém espaços, chamados poros ou cavidades, envolvidos por uma matriz sólida. Estes poros contêm em geral um fluido, como ar, água ou uma mistura de diferentes fluidos. Muitos dos fenómenos que ocorrem no interior dos poros desses materiais dependem do tamanho desses poros, sendo assim importante obter a distribuição do tamanho dos poros. Segundo a

classificação adoptada pela IUPAC, os poros são classificados em função da sua dimensão média em^[22]:

- Macroporos: diâmetro > 50 nm
- Mesoporos: 2 nm < diâmetro < 50 nm
- Microporos: diâmetro < 2 nm

No entanto, para além do tamanho dos poros, muitas outras propriedades caracterizam os diversos tipos de meios porosos, tanto a nível da geometria como ao nível da ligação entre os diversos poros que o constituem. As propriedades geométricas englobam a distribuição de tamanho dos poros, a porosidade, a área superficial e a tortuosidade.

Actualmente, utilizam-se várias técnicas de caracterização de filmes porosos dependendo do tamanho médio dos poros das membranas a estudar.

Os métodos usados para caracterizar membranas de microfiltração (com diâmetro dos poros entre 0,1-10 μm) costumam ser: a microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM); a porosimetria de intrusão de mercúrio e métodos de permeabilidade, por exemplo. A técnica de SEM, por apresentar uma excelente profundidade de foco - até 100 μm , permite analisar com grande ampliação as superfícies irregulares e a técnica de TEM permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais e possui um foco com profundidade até 10 μm . Já a porosimetria de intrusão de mercúrio é usada para determinar o tamanho de poros com dimensões entre 5 nm e 10 μm e a sua distribuição (para poros de pequenas dimensões requer a utilização de elevadas pressões, que pode danificar as membranas). Os métodos de permeabilidade permitem a determinação do tamanho de poros, através da medição do caudal que atravessa a membrana a pressão constante, especialmente quando se usam líquidos, mas é necessário conhecer a geometria dos poros para uma interpretação correcta dos resultados^[22].

Para a caracterização de membranas de ultrafiltração (diâmetro típico dos poros: 20-1000 Å) utilizam-se os métodos: adsorção-dessorção de gases para determinação do tamanho e distribuição dos poros, através das isotérmicas obtidas; termoporosimetria; deslocamento de líquido que permite a determinação da distribuição do tamanho de poros em materiais microporosos e mesoporosos e a caracterização de poros activos, como exemplo^[22].

Dois dos ensaios experimentais efectuados para caracterizar as tintas formuladas tiveram por base principalmente mecanismos de permeação. Como tal, recorreu-se ao método de hiato-tempo (time-lag) aplicado à permeabilidade aos gases hélio e

árgon para determinar a permeabilidade das tintas a estes gases e, consequentemente, obter o raio médio dos poros. Outra forma de aplicação do método de time-lag foi à permeabilidade aos sais de cloro a fim de obter a permeabilidade ao NaCl, valor necessário para verificar se as tintas cumprem os requisitos da especificação do LNEC. Além disso, foram realizados os métodos de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio que, em conjunto, permitiram determinar a porosidade interna das películas de tinta, revelado-se uma metodologia inovadora na caracterização das mesmas. No entanto, os métodos são descritos com mais detalhe no capítulo 3, metodologias experimentais.

1.4. Contributos do trabalho

A presente tese apresenta como aspectos inovadores a implementação de uma série de métodos experimentais úteis para caracterizar tintas e que permitirão à CIN, no futuro, um desenvolvimento mais rápido de novos produtos aquosos para protecção do betão. Os métodos ensaiados foram: o método de time-lag aplicado à permeabilidade a gases, que permitiu a determinação do tamanho médio dos poros das tintas, parâmetro que apresenta uma relação linear com a permeabilidade destas aos sais de cloro; e os métodos de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio que permitiram a determinação da porosidade interna dos revestimentos por pintura. No decorrer do estudo também se verificou que a razão PVC/CPVC influencia o comportamento das tintas, relativamente à permeabilidade a agentes agressivos.

1.5. Organização da tese

A presente tese encontra-se subdividida em seis capítulos.

O primeiro capítulo, a introdução, é essencialmente de índole teórica, onde se aborda o problema em estudo, enquadrando os objectivos e enunciando os métodos utilizados na tese, bem como os aspectos inovadores. O capítulo 2 corresponde ao actual estado da arte e deverá descrever os estudos anteriores realizados sobre o problema em causa, salientando a importância do presente projecto. Os diferentes métodos experimentais realizados descrevem-se no capítulo 3. No capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos através dos métodos experimentais realizados e faz-se a discussão dos mesmos. Já no capítulo 5 são apresentadas as conclusões de todo o trabalho. Por fim, no capítulo 6 faz-se a avaliação do trabalho efectuado.

2. Estado da Arte

Anteriormente, a CIN trabalhou no desenvolvimento de um revestimento aquoso por pintura para protecção de betão armado contra agentes agressivos, de forma a cumprir todos os requisitos estabelecidos na norma EN 1504-2 e na especificação do LNEC E-468. O produto desenvolvido encontra-se patenteado, PT 10356314 ^[10].

Em paralelo, a empresa conduziu um estudo relativo à permeabilidade ao cloreto de sódio para compreender a sua influência nas características das diferentes tintas formuladas, tendo-se verificado que os parâmetros que mais influenciam o comportamento destas são a natureza química do ligante e o seu PVC.

Posteriormente, realizou um projecto mais aprofundado sobre os mecanismos que controlam a permeabilidade aos sais de cloro a fim de determinar as características que afectam esta propriedade. Um dos métodos utilizados revelou-se muito interessante na caracterização das tintas para protecção de betão, pois permitiu a determinação do raio médio dos poros das películas e, consequente, comparação directa com a permeabilidade ao NaCl.

Esta tese tem como finalidade o desenvolvimento de um revestimento aquoso por pintura para protecção das estruturas de betão, afinável num sistema tintométrico, para obtenção de marcação CE. O sistema tintométrico consiste num sistema rápido de afinação de cor. Neste tipo de sistema são utilizadas bases de um dado produto e por dosiamento automático de corantes, numa máquina tintométrica, obtém-se em poucos minutos a cor escolhida pelo cliente.

O revestimento a desenvolver deve ser fácil de aplicar, ser monocomponente, ter baixo brilho e cumprir os requisitos da Norma EN 1504-2 e dos cadernos de encargos vigentes em cada país. Para tal, avaliou-se a influência das alterações das cargas numa tinta, nomeadamente na razão PVC/CPVC. A caracterização destas tintas permitiu verificar se existia uma gama de valores da razão PVC/CPVC para o qual se obtém uma permeabilidade ao NaCl inferior a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Simultaneamente, ensaiaram-se uma série de métodos experimentais úteis para a caracterização das tintas que poderão permitir um desenvolvimento mais simples e rápido de novos produtos aquosos para protecção do betão.

3. Metodologias Experimentais

3.1. Método do hiato de tempo (time-lag)

Desde as suas origens, em 1920, o método do hiato de tempo (time-lag) tornou-se um método bastante eficaz na caracterização de processos de permeação, sendo utilizado na determinação da permeabilidade de membranas a gases ou a solutos. A técnica experimental de permeação é de natureza simples, pois os parâmetros de transporte podem ser obtidos directamente a partir dos dados experimentais ^[23].

Neste método os sistemas de permeação são constituídos por duas câmaras (retido ou alimentação e permeado), separadas por uma membrana de dimensões conhecidas, mantidas a temperatura constante.

A aplicação deste método à medição da permeabilidade de uma membrana a um determinado gás pode ser explicada da seguinte forma: no início ambas as câmaras são preenchidas com gás, nas mesmas condições, à pressão desejada, P_0 . Neste ponto, o gás adsorvido na membrana está em equilíbrio com a fase gasosa, o que significa que a concentração inicial do gás adsorvido na membrana, C_0 , é uniforme e constante no tempo. Num dado instante ($t = 0$), aplica-se uma perturbação em degrau na câmara de retido e mede-se a variação de concentração/pressão ao longo do tempo na câmara de permeado.

O método time-lag toma esta designação devido ao atraso existente entre a perturbação causada e o registo dessa perturbação na análise da variação de concentração/pressão, estando o fenómeno associado ao tempo que as espécies demoram a atravessar a membrana ^[24].

Na Figura 7 representa-se uma resposta típica de time-lag, curva a azul, que inicialmente não é linear.

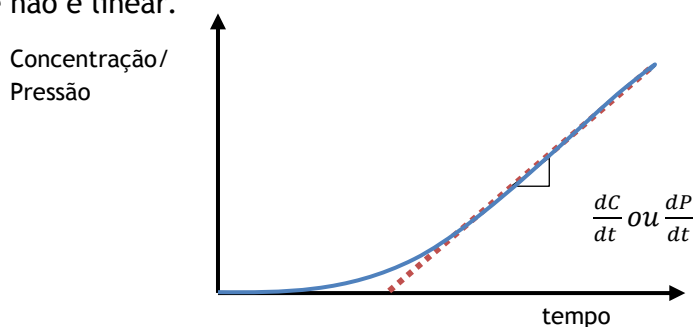


Figura 7 : Resposta típica do método de Time-Lag (adaptado de [24]).

A concentração/pressão na câmara de retido deve manter-se praticamente constante e a da câmara de permeado variar apenas ligeiramente, para permitir que a transferência de massa se torne constante passado algum tempo e seja possível determinar a permeabilidade, através do declive da recta a vermelho na Figura 7.

3.1.1. Método time-lag aplicado na permeabilidade a sais de cloro

Para a determinação da permeabilidade dos revestimentos por pintura a solutos, neste caso, ao cloreto de sódio, recorreu-se ao método de time-lag.

A unidade experimental utilizada encontra-se disponível na CIN e resultou de um trabalho conjunto de desenvolvimento entre a CIN e a FEUP. ^[24] Na Figura 8 apresenta-se uma fotografia da instalação em causa (imagem do lado esquerdo) e duas fotografias das células de permeação usadas (imagens do lado direito).

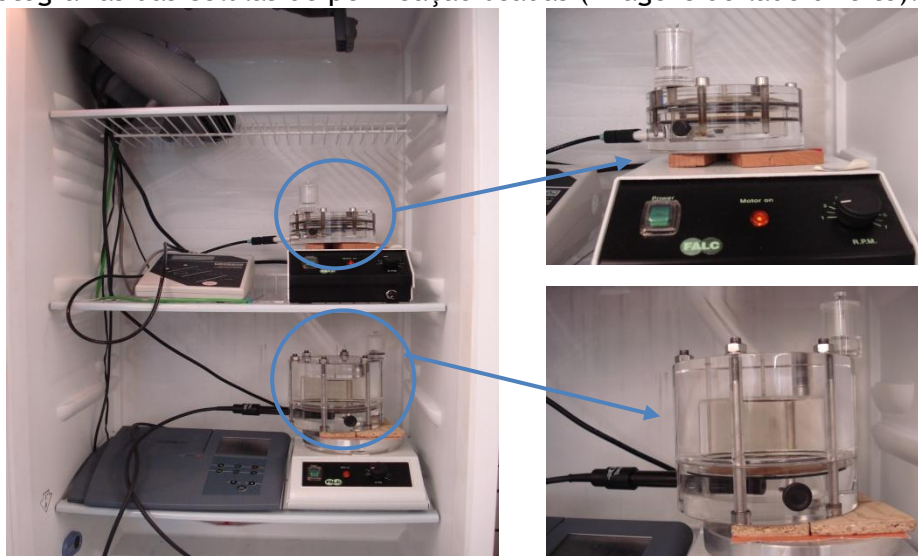


Figura 8: Instalação experimental utilizada na determinação da permeabilidade aos sais de cloro, detalhando-se as duas células de permeação usadas.

A instalação experimental é constituída por duas células de permeação colocadas numa cabine termostática à temperatura de 23 °C, permitindo a realização de dois ensaios em simultâneo.

Cada célula de permeação é composta por duas câmaras: a de retido e a de permeado. O provete deve ser colocado entre as duas câmaras, com a superfície pintada voltada para a câmara inferior. Este resulta da aplicação da tinta em papel *Kraft* (suporte muito poroso), funcionando como meio de separação dos dois compartimentos de volumes conhecidos.

Deve colocar-se primeiro o provete na célula e só depois iniciar o processo de enchimento das câmaras. A câmara inferior corresponde à câmara de retido e é preenchida com água destilada e a câmara superior, câmara de permeação, é preenchida com uma solução de NaCl com uma concentração de 2,5 M.

De seguida, coloca-se a célula sobre o agitador magnético, refaz-se a ligação do eléctrodo ao condutivímetro, liga-se a agitação e os condutivímetros.

A Figura 9 corresponde a um esquema da célula de determinação da permeabilidade aos sais de cloro usada.

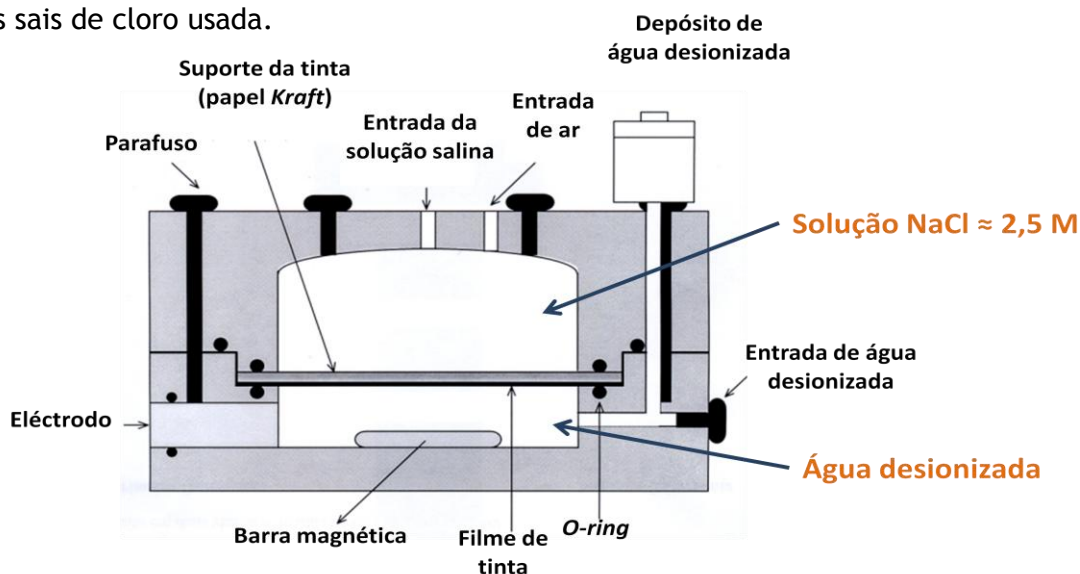


Figura 9: Esquema da célula de permeação aos sais de cloro.

As duas soluções apresentam concentrações muito diferentes e, quando entram em contacto, através da membrana semi-permeável, gera-se uma pressão osmótica. A água destilada tem tendência para atravessar a película de tinta da câmara inferior para a câmara superior, enquanto que os sais de cloro atravessam o filme no sentido contrário, da câmara superior para a inferior.

Para assegurar uma quantidade de água constante na câmara inferior é utilizado um reservatório de água, directamente ligado a esta câmara, que também tem a função de impedir a formação de bolhas de ar debaixo da superfície de tinta e que diminuem a área de permeação ^[24]. Por outro lado, a câmara superior não é completamente preenchida com a solução de cloreto de sódio, garantindo que ainda existe espaço para a água destilada conseguir atravessar a película de tinta.

Tal como se consegue observar na Figura 9, a câmara superior tem um volume três vezes superior ao da câmara inferior, para permitir a manutenção da concentração de NaCl constante durante o ensaio.

A câmara inferior possui um eléctrodo de condutividade que está ligado a um computador no qual está instalada uma aplicação informática desenvolvida em *LabView®*, que permite o registo da história de condutividade. Para uma leitura correcta da condutividade, deve colocar-se nesta câmara uma barra magnética que permita a homogeneização da solução.

A condutividade é directamente proporcional à concentração de NaCl para valores baixos de concentração (normalmente concentrações que não ultrapassem os 0,2 M),

permitindo assim obter a história de concentração de NaCl. No entanto, é necessário realizar uma recta de calibração para a solução que se vai usar quando se considerar necessário, pois é a calibração que permite que os valores de condutividade sejam, após o ensaio experimental, convertidos em concentração.

No final de cada ensaio e com a ajuda do *software Excel* é possível calcular a permeabilidade das películas de tinta aos sais de cloro.

Assim, para o cálculo da permeabilidade efectiva do conjunto substrato + película de tinta (L_c), a força directriz corresponde a um gradiente de concentração, isto é, corresponde à diferença entre as concentrações das câmaras superior e inferior (C_U e C_L , respectivamente). A equação que descreve a permeabilidade para espécies em solução é [24]:

$$L_c = \frac{N}{(C_U - C_L)/\ell_c} \quad (3.1)$$

onde N representa o fluxo que passa através da película de tinta e ℓ_c é a espessura do conjunto.

As concentrações das soluções presentes nas duas câmaras variam ao longo do tempo. Para considerar esta variação é necessário efectuar um balanço material nas duas soluções separadas pela membrana. Em estado pseudo-estacionário, considera-se que, havendo conservação de massa, a quantidade de espécie que abandona a câmara de retido (com solução de maior concentração) é igual à que chega à câmara de permeado. Deste modo, considerando o perfil linear, o fluxo (N) que passa através da película de tinta é constante em toda a membrana, mas varia com o tempo, sendo obtido pela equação seguinte:

$$\frac{d(C_U - C_L)}{dt} = -NA \left(\frac{1}{V_U} + \frac{1}{V_L} \right) \quad (3.2)$$

sendo que t é o tempo, A corresponde à área de permeação e V_U e V_L representam os volumes das câmaras superior e inferior, respectivamente.

Aplicando a equação (3.1) na equação (3.2) e integrando entre 0 e t obtém-se [24]:

$$\ln(C_U - C_L) = -\frac{L_c A}{\ell_c} \left(\frac{1}{V_U} + \frac{1}{V_L} \right) t + \ln(C_U^0 - C_L^0) \quad (3.3)$$

em que C_U^0 e C_L^0 representam as concentrações iniciais nas câmaras superior e inferior, respectivamente.

A permeabilidade efectiva do conjunto é obtida através da representação gráfica de $\ln(C_U - C_L)$ em função do tempo (t), conhecendo a área da película livre para permeação, a espessura do conjunto e os volumes das soluções colocadas em cada câmara. A determinação de L_c faz-se, mais precisamente, a partir do declive desta recta quando a transferência de massa se torna constante. Deste modo, a

representação gráfica deste método experimental é diferente da representação típica do método de time-lag.

Por fim, a permeabilidade da película de tinta (L_f) é obtida pela expressão (3.4):

$$\frac{l_c}{L_c} = \frac{l_f}{L_f} + \frac{l_s}{L_s} \quad (3.4)$$

onde l_f e L_f são, respectivamente, a espessura e a permeabilidade aos sais de cloro da película de tinta, e l_s e L_s são, respectivamente, a espessura e a permeabilidade aos sais de cloro do suporte.

A permeabilidade vem expressa em $\text{m}^3_{\text{sol.}} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$, no entanto pela Especificação LNEC 468 simplifica-se em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3.1.2. Método Time-Lag aplicado na permeabilidade a gases

Os gases utilizados neste método experimental foram o hélio e o argón, às pressões de 1 e 2 bar. A escolha destes gases está relacionada com as suas características específicas, isto é, a mesma geometria molecular (esférica) e diferentes massas atómicas e viscosidades. Na Tabela 1 descrevem-se os valores apresentados por estes dois gases permanentes.

Tabela 1: Massa molecular e viscosidade a 20 °C e 1 atm do hélio e argón [21].

Gases	Massa atómica / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Viscosidade (20 °C) / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Hélio	4,003	$1,98 \times 10^{-5}$
Árgon	39,944	$2,22 \times 10^{-5}$

A aplicação do método time-lag teve como finalidade a determinação da permeabilidade das películas de tinta aos gases hélio e argón a diferentes gradientes de pressões entre as câmaras de alimentação e permeado. No entanto, o principal objectivo da sua realização prende-se com a possibilidade de determinação do raio médio dos poros dos revestimentos desenvolvidos.

Estas determinações só se tornam possíveis assumindo que o mecanismo de transporte de massa ocorre apenas por difusão de Knudsen e escoamento viscoso, considerando a presença de meios mesoporosos e macroporosos. Não se verifica a existência de difusão molecular, pois em cada ensaio realizado só se utiliza apenas um gás de cada vez (não há mistura de gases) e, além disso, a dispersão superficial também deve ser desprezável, já que se considera que a difusão do gás não se dá na fase adsorvida, uma vez que o hélio não adsorve e o argón adsorve muito pouco e ambos possuem baixas massas atómicas.

A instalação experimental utilizada pertence ao laboratório LEPAE-FEUP-DEQ. A Figura 10 corresponde a uma fotografia dessa instalação, destacando-se a câmara de alimentação e o tanque de permeado.

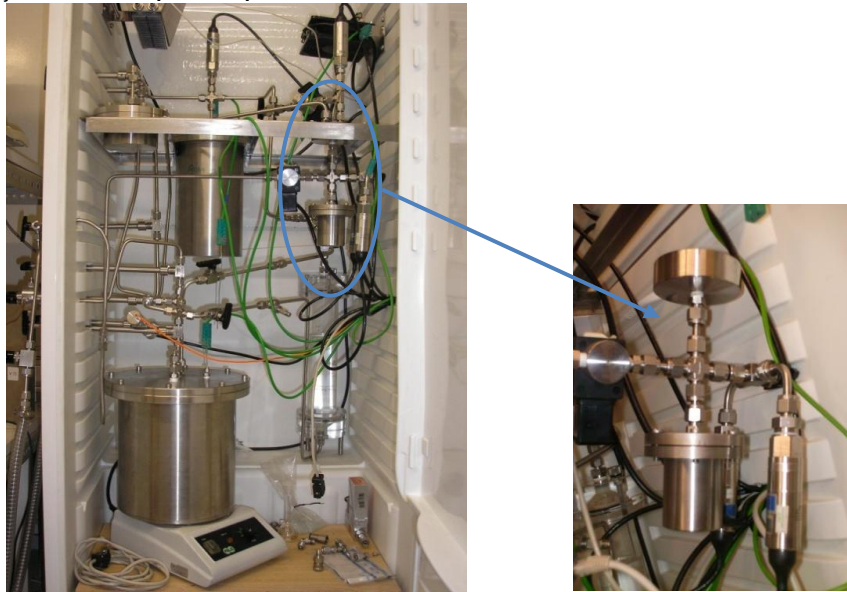


Figura 10: Instalação experimental utilizada na determinação da permeabilidade a gases.

Para compreender melhor o funcionamento desta unidade, representa-se um esquema mais simples, Figura 11. O sentido de circulação do gás está indicado pelas setas a vermelho, desde o tanque de armazenamento do gás até à câmara de permeado.

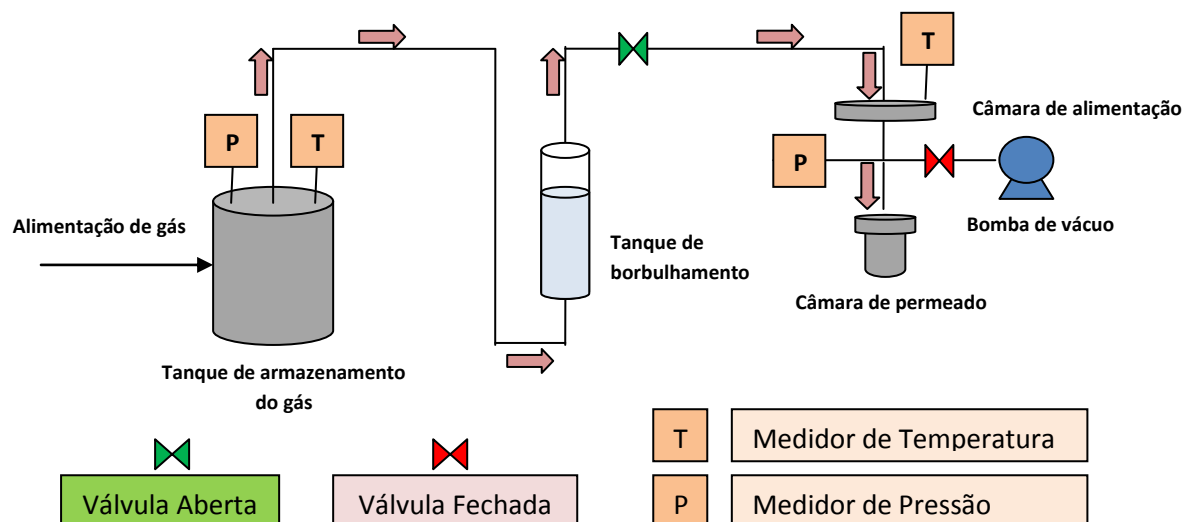


Figura 11: Esquema simplificado da instalação experimental utilizada.

A unidade experimental é constituída por: um tanque de armazenamento de gás, uma câmara de alimentação e outra de permeado, uma série de válvulas e uma bomba de vácuo, para realizar a limpeza do sistema, já que entre cada ensaio a câmara de permeado é sujeita a vácuo. Duas das válvulas desta instalação são

controladas por computador e as posições descritas na Figura 11 são relativas a um ensaio em curso, sendo necessário inverter estas posições quando se pretende limpar o sistema.

Pretende-se que a câmara de alimentação esteja humidificada e que a permeação do gás seja monocomponente. Para tal, é necessário que o gás de alimentação esteja saturado, fazendo-o passar pelo tanque de borbulhamento e é necessário colocar uma pequena quantidade de água ($V=25$ mL) na câmara de permeado. Caso contrário, a permeação do gás na câmara de alimentação seria multicomponente, ou seja, existiria uma mistura de gás e água nesta câmara e os valores lidos estariam incorrectos.

Cada ensaio é iniciado com o enchimento do tanque de armazenamento com o gás desejado e à pressão desejada. Este é conduzido através da película de tinta pela diferença de pressão criada entre as câmaras de alimentação e de permeado, sendo esta regulada pela pressão à qual o gás é alimentado ao tanque de armazenamento.

Dentro da câmara de alimentação, além da película de tinta, coloca-se um disco de metal sinterizado e um *o-ring*. O disco de sinterizado é o primeiro componente a ser colocado na câmara, seguido pela película de tinta voltada para cima e por fim o *o-ring*. Este disco tem como função suportar a película de tinta e, devido à sua elevada permeabilidade, não afecta a permeabilidade da película ao gás.

A película de tinta é aplicada sobre papel *Kraft* e não directamente como película livre de tinta sobre o sinterizado. Isto deve-se à própria plasticidade da tinta, já que a câmara de alimentação é sujeita, durante os ensaios experimentais, a diferenças de pressão que atingem os 2 bar e que provocam a penetração de tinta sobre o disco de sinterizado, bloqueando a permeação do gás e impossibilitando a medição de permeabilidade. O papel *Kraft* é muito poroso, não adiciona resistência extra e não afecta a medição da permeabilidade da película de tinta aos gases.

A instalação possui diversos medidores de pressão e temperatura, ligados a um computador e controlados através de uma interface programada em *LabView*®. Esta aplicação em *LabView*® permite a aquisição de todos os dados de pressão e temperatura ao longo do tempo necessários para obter a curva de variação de pressão de permeado em função do tempo. Estes dados são posteriormente tratados no *software Excel* para facilitar a determinação de todos os parâmetros pretendidos.

A permeabilidade de uma membrana a um dado gás (L) é dada pela razão entre o fluxo de gás que atravessa a membrana e a força directriz a ele associado, por unidade de espessura desta: [21]

$$L_i = \frac{F_i/A}{\Delta\mu_i/\ell} \quad (3.5)$$

sendo $\Delta\mu_i$ a força directriz, F é o caudal volumétrico de i , A a área útil da membrana e ℓ a espessura da membrana.

Em permeação gasosa e para gases puros, a força directriz do transporte de massa corresponde à diferença entre a pressão de permeação e de permeado ($P_h - P_l$), sendo a permeabilidade traduzida pela equação (3.6).

$$L = \frac{1}{A} \frac{F}{(P_h - P_l)/\ell} \quad (3.6)$$

onde P_h e P_l são as pressões totais de alimentação e permeado, respectivamente.

Já o caudal volumétrico do gás (F) é calculado pela equação que se segue:

$$F = \frac{V V_m}{RT} \frac{dP_l}{dt} \quad (3.7)$$

em que V é o volume do tanque de permeado, V_m é o volume molar, R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura a que se encontra a câmara de alimentação.

Pela substituição da equação (3.7) na equação (3.6) e assumindo constante a diferença de pressões entre as câmaras, calcula-se a permeabilidade, onde $\frac{dP_l}{dt}$ é o declive da recta de variação de pressão de permeado em função do tempo.

$$L = \frac{V V_m}{RT} \frac{1}{A} \frac{\ell}{(P_h - P_l)} \frac{dP_l}{dt} \quad (3.8)$$

A permeabilidade vem expressa em $\text{m}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

De seguida, realiza-se o cálculo do tamanho dos poros dos revestimentos por pintura.

3.2. Determinação do raio médio dos poros

O raio médio dos poros é uma propriedade importante na caracterização das películas de tinta, na medida em que permite estabelecer uma relação directa com a permeabilidade a gases e a solutos. A sua medição torna-se possível após a determinação da permeabilidade destas membranas porosas aos diferentes gases, pelo método de time-lag.

O fluxo de um gás através de uma membrana porosa pode ocorrer por três mecanismos distintos de transporte de massa: a difusão de Knudsen, o escoamento viscoso e a difusão superficial. O método de medição do raio médio dos poros só se

aplica a membranas cujo mecanismo de permeação seja difusão de Knudsen e escoamento viscoso, pelas razões já enunciadas anteriormente [21].

A difusão de Knudsen é o mecanismo controlador quando o diâmetro dos poros da membrana é da mesma ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas de gás. A expressão que permite o cálculo da permeabilidade de uma membrana relativamente a um gás puro, considerando o transporte exclusivamente por difusão de Knudsen (L_k), é a seguinte [21]:

$$L_k = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{RT} \left[\frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \right] \quad (3.9)$$

em que ε é a porosidade, τ a tortuosidade, R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta, r_p o raio médio dos poros e M a massa molecular do gás.

O escoamento viscoso dá-se quando a ordem de grandeza dos poros é superior ao das moléculas de gás. Neste caso, a permeabilidade duma membrana relativamente a um gás puro e transporte exclusivamente por escoamento viscoso (L_v) é calculada pela seguinte equação [21]:

$$L_v = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{B_0}{2\mu RT} (P_h + P_l) \quad (3.10)$$

em que $B_0 = \frac{r_p^2}{8}$ e μ é a viscosidade de um gás puro.

Como se pode verificar, no caso do escoamento viscoso a permeabilidade depende das pressões de alimentação e de permeado.

No entanto, num sistema podem existir em simultâneo os dois mecanismos de transferência de massa referidos anteriormente. Da combinação destes dois mecanismos obtém-se a equação 3.11:

$$\frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k} = \frac{\varepsilon}{\ell\tau} r_p + \frac{\varepsilon}{\ell\tau} \frac{r_p^2}{16} \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k} \quad (3.11)$$

onde N é o fluxo molar de um gás puro e $v_k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$.

Pela representação gráfica de $X = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ em função de $Y = \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$ obtém-se uma recta em que tanto o declive como a ordenada na origem dependem apenas de ε/τ e de r_p . Na ausência de escoamento viscoso, a recta terá declive nulo.

Com os valores do declive e da ordenada na origem é possível estimar o raio médio dos poros (r_p) [21].

Uma vez determinado o r_p , pode calcular-se as contribuições relativas de cada mecanismo para o transporte de massa global. A fracção de transporte de massa por difusão de Knudsen é obtida pela equação (3.12).

$$\frac{N_k}{N_k + N_v} = \frac{D_k}{D_k + D_v(1 + P_h/P_l)} \quad (3.12)$$

Sendo a difusividade de Knudsen (D_k) e a difusividade de escoamento viscoso (D_v), respectivamente:

$$D_k = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.13)$$

$$D_v = \frac{P_r r_p^2}{16\mu}. \quad (3.14)$$

A determinação do factor de selectividade ideal do meio em relação a dois gases A e B, α_{AB} , é dado pela razão entre os respectivos coeficientes de permeabilidade:

$$\alpha_{AB} = \frac{L_A}{L_B} \quad (3.15)$$

Este factor pode dar indicações sobre o mecanismo de permeação e elucidar sobre a sua estrutura porosa quando comparado com valores teóricos máximos. Assim, se o transporte se efectuar na região de difusão de Knudsen, a selectividade máxima é igual ao inverso da raiz quadrada das massas atómicas dos gases transportados, como se pode observar pela equação (3.13), definição do coeficiente de difusão de Knudsen. É de referir que quanto maior forem as dimensões dos poros, menor será a predominância da difusão de Knudsen ^[22].

3.3. Métodos de Picnometria de Hélio e de Porosimetria de Mercúrio

Os métodos de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio foram utilizados com o intuito de determinar as massas volúmicas estrutural e aparente das películas livres de tinta, respectivamente. A utilização em conjunto destas duas técnicas permitiu ainda obter informação sobre os valores de porosidade das tintas formuladas, possibilitando um conhecimento mais pormenorizado da estrutura porosa dos revestimentos por pintura formulados.

A massa volúmica é denominada aparente quando inclui no cálculo do volume os espaços vazios que podem existir no interior da amostra, enquanto que é denominada de estrutural quando no cálculo do volume se considera a parte sólida da amostra, livre dos espaços vazios.

Já a porosidade (ϵ) é dada pela razão entre o volume de espaços vazios e o volume total de uma amostra porosa (amostra e espaços vazios). Conhecendo os valores das massas volúmicas estrutural e aparente, calcula-se ϵ da seguinte forma:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{ps}} = 1 - \frac{V_a}{V_{ps}} = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{est}} \quad (3.16)$$

Onde V_p é o volume total de poros, V_{ps} o volume aparente da amostra, V_a é o volume da amostra sólida, ρ_{ap} e ρ_{est} correspondem às massas volúmicas aparente e estrutural das amostras.

Em seguida, descrevem-se em pormenor estes dois métodos, bem como as propriedades determinadas que permitem a caracterização das diversas tintas.

3.3.1. Picnometria de Hélio

O picnómetro a gás é usado para determinar o volume da matriz sólida (excluindo os poros) de uma membrana. Normalmente o gás usado é o hélio que, por ser monoatómico, inerte e penetrar facilmente nos poros e microestruturas da amostra não acessíveis a outros gases, permite determinar o volume de sólido com maior rigor. ^[25]

A escolha do gás depende dos propósitos da aplicação e, como as amostras em causa são pouco porosas, o gás utilizado nos ensaios foi o hélio.

O picnómetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos: a câmara onde se coloca a amostra (C_2), que possui um volume de 43,54 cm³ (V_2) e a câmara que permanece vazia (C_1), para ser utilizada na evacuação do gás, com um volume igual a 55,44 cm³ (V_1). O funcionamento do picnómetro está baseado nas mudanças de pressão que ocorrem nas câmaras, quando a válvula de expansão que as liga é aberta.

A Figura 12 corresponde a duas fotografias do sistema em causa, onde do lado direito se podem ver em detalhe todas as partes que compõem o picnómetro.

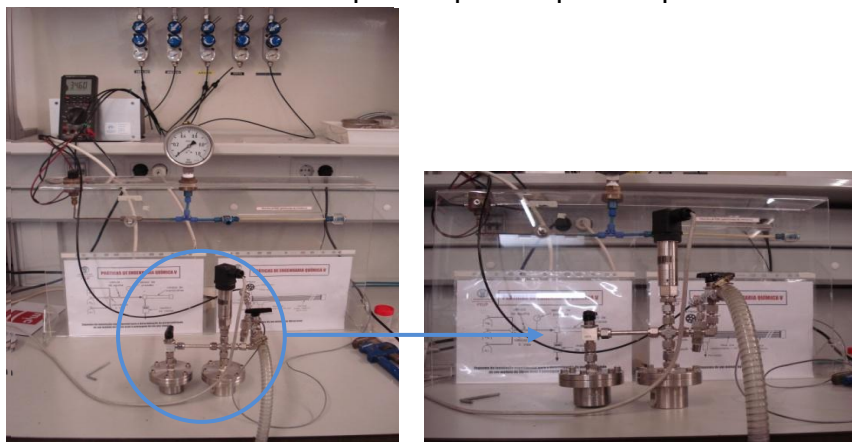


Figura 12: Instalação experimental utilizada para determinação da massa volúmica estrutural.

Na Figura 13 representa-se o esquema do picnómetro de hélio utilizado neste trabalho.

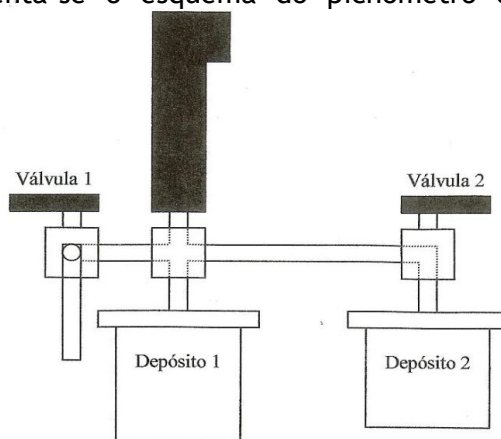


Figura 13: Esquema do picnómetro de hélio utilizado.

Tal como é possível observar, existem duas válvulas: uma válvula de expansão, válvula 1, que liga as duas câmaras e outra válvula que permite abrir e fechar a câmara C_2 , válvula 2, ambas descritas na Figura 13.

Antes de iniciar a análise propriamente dita, cada amostra é sujeita a um processo de desgaseificação que consiste em purgas com hélio, para remoção de impurezas, humidade e de voláteis que eventualmente possa conter.

O modo operativo para a determinação da massa volúmica estrutural engloba três fases. Começa por se colocar a amostra, de massa conhecida (m_a), na câmara 2, abre-se a válvula 2 e regula-se a válvula 1 na direcção da bomba de vácuo, para evacuar todo sistema. Depois muda-se válvula 1 para a posição intermédia, lê-se o valor P_0 e fecha-se a válvula 2, correspondendo ao estado inicial.

Numa segunda fase, regula-se a válvula 1 para a posição de carga de hélio, garantindo uma pressão de alimentação de 1 bar e, após estabilização do valor, lê-se o valor P_1 , colocando a válvula 1 na posição intermédia.

No estado final, a válvula de expansão é aberta e, em consequência, dá-se um abaixamento de pressão para P_f , valor lido após estabilização.

É de salientar que os valores de tensão são lidos através de um multímetro digital que converte a corrente interna gerada pelas variações provocadas.

Por fim, aplica-se a equação (3.17) para efectuar o cálculo do volume real da amostra (V_a), encontrando-se a sua dedução detalhada no Anexo A:

$$V_a = \frac{P_1 \cdot V_1 + P_0 \cdot V_2 - P_f \cdot V_1 - P_f \cdot V_2}{P_0 - P_f} \quad (3.17)$$

A massa volúmica estrutural (ρ_{est}), em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, é obtida pela equação seguinte:

$$\rho_{est} = \frac{m_a}{V_a} \quad (3.18)$$

A principal vantagem deste método reside na capacidade para medir apenas o volume da película livre de tinta, ou seja, descontar ao volume total da amostra os poros (a menos que estes estejam fechados ou inacessíveis ao gás). Como desvantagem, aponta-se o facto de as dimensões da amostra serem limitadas pelo tamanho da câmara onde se colocam as amostras.

3.3.2. Porosimetria de Mercúrio

A técnica de porosimetria de mercúrio consiste, de uma forma resumida, em colocar uma amostra porosa num recipiente fechado, desgaseificá-la e mergulhá-la em mercúrio líquido. A pressão é aumentada sucessivamente e, para cada valor de pressão, mede-se o volume de mercúrio forçado a entrar nos poros da amostra. As variações de volume são detectadas sob a forma de condutância, após ser efectuada uma calibração adequada do contentor de amostras.

O recipiente onde é colocada a amostra a analisar e onde se encontra o mercúrio a pressurizar designa-se de penetrómetro. Como se pode visualizar na Figura 14, este é constituído por duas partes: o bolbo, de diâmetro ≥ 1 cm, onde se coloca a amostra; e o caule, de volume calibrado e com diâmetro interno ≈ 1 mm. O caule é um tubo de vidro revestido com um metal condutor, geralmente aço inoxidável, permitindo a medição de variações de condutância por variações da quantidade de mercúrio existente nesta parte do tubo ^[26].



Figura 14: Fotografia do penetrómetro utilizado, com a amostra no bolbo.

Esta técnica baseia-se no facto de que o mercúrio, Hg, ser um líquido não molhante quando em contacto com a maior parte das substâncias sólidas, devido à sua elevada tensão superficial. Como o mercúrio não penetra naturalmente nas pequenas aberturas e/ou fendas dos sólidos porosos, é necessário aplicar uma dada pressão para forçar a sua penetração, de forma a vencer a força interfacial, que é determinada pelo diâmetro dos poros.

De forma geral, uma análise deste tipo processa-se em dois passos sucessivos: intrusão e extrusão. Inicialmente, o meio poroso é evacuado e depois é imerso em Hg. Aumenta-se a pressão e mede-se o volume de mercúrio injectado no meio poroso, em função da pressão aplicada. Este primeiro passo corresponde ao processo de intrusão, sendo a pressão aumentada sucessivamente. Numa fase posterior, é

necessário aplicar pressões cada vez maiores para penetrar em poros de diâmetros cada vez menores. No fim deste passo, faz-se baixar a pressão até à pressão atmosférica, o que faz com que uma dada quantidade de Hg saia dos poros, denominando-se este fenómeno por extrusão [26].

O porosímetro usado neste trabalho foi o *PoreMaster* da *Quanta Chrome*® e é constituído por duas unidades, baixa e alta pressão, no mesmo aparelho. A unidade de baixa pressão possui dois suportes de amostras, dois detectores de capacitância e dois tipos de ligações ao reservatório de mercúrio e à bomba de vácuo. A unidade de alta pressão apresenta uma câmara de pressão metálica para suportar pressões elevadas, um detector de capacitância e um compressor. O equipamento electrónico usado para medição da capacitância é uma placa de aquisição de dados analógico-digital ligada a um computador.

Na prática esta técnica apresenta limitações, pois só pode ser utilizada para meios porosos com diâmetros de poros entre 30 nm e 1×10^6 nm, correspondendo à pressão máxima de $P_{\text{máx}} = 427,21$ bar e à pressão mínima de $P_{\text{min}} = 3,56$ bar, respectivamente. Estes valores são referentes ao equipamento usado.

Na Figura 15 apresenta-se uma fotografia do equipamento utilizado, onde se realçam as duas unidades.



Figura 15: Porosímetro de mercúrio utilizado para determinação da massa volúmica aparente.

A partir dos resultados experimentais é possível calcular a massa volúmica aparente, (ρ_{ap}) como sendo a razão entre a massa da amostra (m_a) e o volume ocupado por esta, ou seja, o volume aparente (V_{ps}), valores fornecidos pelo computador.

$$\rho_{\text{ap}} = \frac{m_a}{V_{\text{ps}}} \quad (3.19)$$

4. Descrição Técnica e Discussão de Resultados

4.1. Descrição das tintas formuladas

Este projecto teve como objectivo o desenvolvimento de uma tinta aquosa de base transparente para protecção das estruturas de betão armado que cumpra todos os requisitos estabelecidos na norma EN 1504-2 e na especificação do LNEC E-468, para obtenção de marcação CE. Além disso, pretendeu-se testar se a razão PVC/CPVC, conhecida por Λ , influencia a permeabilidade aos sais de cloro, que é um dos parâmetros mais difíceis de cumprir.

Na fase inicial do trabalho foram formuladas 7 tintas de base aquosa, desenvolvidas na CIN, que serão designadas como tintas: A, B, C, D, E, F e G. A tinta A corresponde a um produto aquoso existente na CIN, de baixo brilho, para protecção superficial do betão que não cumpre os requisitos estipulados de permeabilidade ao cloreto de sódio. As restantes tintas foram formuladas promovendo alterações nas quantidades das cargas presentes na sua constituição. Nas tintas estudadas foram utilizados três tipos diferentes de cargas, duas das cargas apresentam uma geometria lamelar (carga 1 e carga 2), enquanto a carga 3 apresenta uma geometria esférica.

As alterações implementadas foram ao nível das cargas tendo como base o seguinte princípio: a percentagem mássica total de sólidos da tinta é mantida constante tendo-se variado apenas a quantidade das três cargas entre si. Estas alterações tiveram reflexos em termos de percentagem de volume de sólidos o que implicou alterações no PVC e CPVC e, consequentemente, alterações no valor da razão entre ambos. Deste modo, consegue-se avaliar a influência destas alterações, no que se refere à razão Λ , para verificar se existe uma gama de valores desta razão para o qual se obtém uma permeabilidade ao NaCl inferior a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Na Tabela 2, faz-se uma descrição das tintas formuladas neste projecto.

Tabela 2: Características das diferentes tintas formuladas.

Tinta	PVC (%)	CPVC (%)	Λ (%)
A	17,1	51,4	33,3
B	19,8	45,6	43,4
C	21,3	43,2	49,4
D	21,2	41,5	51,1
E	18,1	48,5	37,4
F	18,2	49,6	36,6
G	18,1	47,4	38,1

Após o desenvolvimento dos revestimentos por pintura em estudo, efectuou-se a caracterização das propriedades mais relevantes dos mesmos. As características avaliadas foram: aspecto físico, massa volúmica, pH, viscosidade de Stormer, secagem superficial, secagem por endurecimento, brilho 60° e força corante.

Concluiu-se que todas as tintas desenvolvidas apresentaram valores semelhantes aos da tinta A para as características já avaliadas e referidas em cima. Contudo as tintas B, C e D apresentaram uma secagem superficial mais rápida e um menor brilho, o que até é desejado para tintas que desempenham estas funções.

Posteriormente, passou-se à aplicação das tintas formuladas, para permitir a realização de todos os métodos de caracterização previstos neste projecto.

4.1.1. Aplicação das tintas

Para a realização do método de time-lag aplicado à permeabilidade a gases ou à solução de NaCl, todas as tintas foram aplicadas sobre papel *Kraft* seguindo as especificações do produto em causa, nomeadamente o tempo de secagem e a espessura da película de tinta.

O tempo de secagem é um parâmetro importante e não cumprir este factor implica uma incorrecta medição da permeabilidade. O tempo mínimo de secagem para tintas aquosas é sete dias, de modo a permitir a formação de uma película contínua de tinta e a garantir a evaporação de todo o solvente, neste caso, a água.

O processo de secagem das tintas aquosas é denominado por coalescência. Assim, após a aplicação do produto aquoso sobre um substrato, a água começa a evaporar, o que origina um aumento da concentração da dispersão e a correspondente diminuição da distância entre as partículas do polímero. Quando a evaporação da água ocorre em larga extensão, as partículas do polímero aproximam-se e juntam-se entre si, desaparecendo os espaços existentes e formando-se uma película contínua.

A espessura da película de tinta seca deverá estar compreendida entre 140 e 180 μm . Para isso, com a ajuda de um micrómetro (precisão $\pm 0,1 \mu\text{m}$) mediu-se a espessura do papel *Kraft* e a espessura do conjunto (papel *Kraft* e película de tinta). A espessura média do suporte corresponde a cerca de 400 μm , enquanto que as películas de tinta aplicadas apresentaram espessuras médias entre os 170 e 180 μm .

Para a realização dos métodos de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio era necessário utilizar a película livre de tinta, sem qualquer suporte. Como tal, a aplicação das tintas foi efectuada em suportes de vidro com teflon e o tempo de secagem também foi de sete dias para obtenção de um filme contínuo. Após secagem, procedeu-se ao seu destacamento e obteve-se as películas livres de tinta.

4.2. Determinação da permeabilidade das tintas ao NaCl

A determinação da permeabilidade das películas de tinta ao NaCl foi efectuada a partir da instalação experimental existente na CIN, tal como se descreveu na subsecção 3.1.1.

Para garantir a viabilidade dos ensaios realizados, deve efectuar-se a calibração dos eléctrodos das duas células de permeação periodicamente ou sempre que se desconfie que estão descalibrados. Os dois condutivímetros devem ser calibrados com uma solução de cloreto de potássio (KCl) a 0,01 M. As rectas de calibração de cada condutivímetro estão disponíveis no Anexo B.

Em cada ensaio faz-se o registo da história de condutividade e, no final, converte-se em concentração, pelo declive das curvas de calibração de cada condutivímetro.

A representação gráfica de $\ln(C_U - C_L)$ em função do tempo (t), possibilita a determinação da permeabilidade efectiva do conjunto suporte e película de tinta, através do declive desta recta quando a transferência de massa se torna constante.

A Figura que se segue diz respeito à representação gráfica da tinta B, que foi a única tinta formulada que obdeceu ao requisito estipulado pelo LNEC, $L_f < 1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

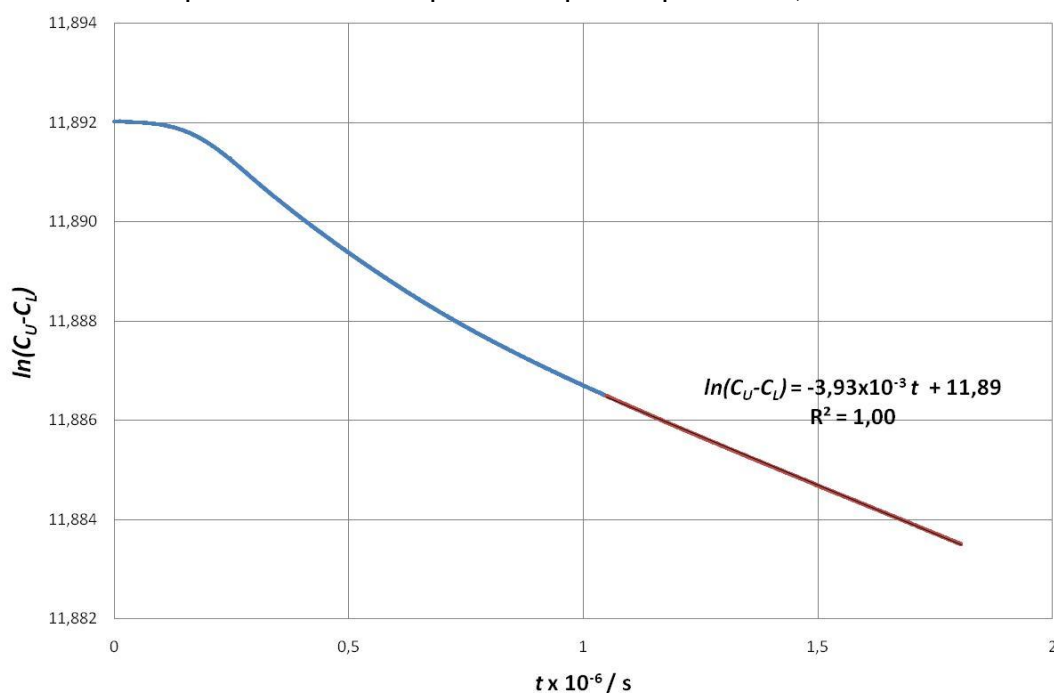


Figura 16: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta B.

Pela observação da Figura 16, verifica-se que o ensaio é bastante demorado, pois a estabilização da transferência de massa só se obtém passados cerca de 12 dias. Só neste momento se forma a recta necessária para o cálculo da permeabilidade.

Deve salientar-se que o tempo de estabilização da transferência de massa entre as câmaras é tanto menor, quanto maiores forem os poros das películas de tinta, como como se verificou ao longo dos ensaios efectuados.

Os restantes resultados gráficos dos ensaios realizados apresentam-se no Anexo B, por serem muito semelhantes ao apresentado na Figura 16.

A análise dos parâmetros das rectas obtidas em conjunto com a equação (3.4) permitiu calcular a permeabilidade de cada uma das tintas desenvolvidas ao cloreto de sódio (L_f). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Valores experimentais das permeabilidades das películas de tinta ao NaCl, L_f .

Tinta	Λ / %	$L_f \times 10^{14} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
A	33,3	1,48
B	43,4	0,95
C	49,4	3,27
D	51,1	4,52
E	37,4	8,26
F	36,6	4,08
G	38,1	2,58

Como se pode observar na tabela anterior, a tinta B é a que apresenta o menor valor de permeabilidade ao NaCl, sendo a única que cumpre o requisito estipulado pelo LNEC para a permeabilidade da película de tinta ao NaCl. Assim, apenas este revestimento pode revelar um bom desempenho na protecção de estruturas de betão, sendo ainda necessário efectuar todos os restantes testes de caracterização para este produto conseguir obter marcação CE.

As restantes tintas apresentam valores superiores ao obtido pela tinta B, no entanto, a que apresenta um pior desempenho de protecção é a tinta E, pois é a mais permeável ao NaCl.

É de referir que não se realizaram duplicados de todas as tintas, pois cada ensaio é bastante demorado e o tempo de realização do projecto tornou-se uma limitação. Contudo, em todos os duplicados efectuados, os valores de permeabilidade foram concordantes.

4.2.1. Comparação da permeabilidade das tintas ao NaCl com a sua razão PVC/CPVC

Neste subcapítulo pretende-se comparar uma das propriedades das tintas formuladas, a razão PVC/CPVC, com as respectivas permeabilidades ao NaCl obtidas. Esta comparação foi realizada com o intuito de verificar se existe alguma influência desta razão na obtenção de uma permeabilidade ao NaCl inferior a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Na Figura 17 representa-se graficamente as permeabilidades ao NaCl das películas de tinta obtidas (L_f) em função da razão Λ .

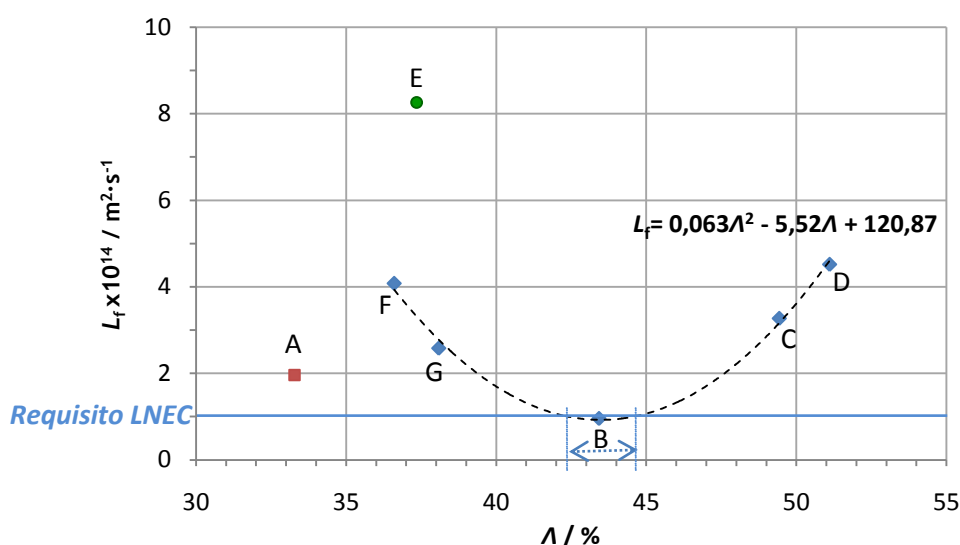


Figura 17: Representação gráfica da variação de L_f em função de Λ para todas as tintas formuladas.

Pela análise da Figura 17 verifica-se que para as tintas B, C, D, F e G se pode ajustar um polinómio de 2º grau, o que revela a possibilidade de se relacionar as características permeabilidade ao NaCl com razão PVC/CPVC. Neste estudo, apenas uma das tintas desenvolvidas, a tinta B, possui uma permeabilidade ao NaCl inferior a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Traçando no gráfico uma linha (a azul) com o requisito do LNEC para a característica da permeabilidade ao NaCl verifica-se que o intervalo da razão Λ , para a qual se acredita que as tintas cumpram com este requisito, deverá estar compreendido entre 42,5 % e 44,5 %. No entanto, é possível observar que as tintas A e E não entram neste ajuste. Estas tintas estão a ser novamente ensaiadas, para verificar se existe algum erro nos resultados obtidos. Por outro lado, deve referir-se que a tinta A apresenta uma formulação a nível das quantidades das cargas bastante diferente das restantes, com maior quantidade da carga 3 (com geometria esférica), podendo ser este motivo uma provável justificação para o facto de não ser possível incluir esta tinta no ajuste de 2º grau ilustrado na Figura 17.

4.3. Estudo da influência do tamanho dos poros das tintas com a permeabilidade ao NaCl

4.3.1. Determinação da permeabilidade das tintas aos gases Hélio e Árgon

Para a determinação da permeabilidade das películas de tinta aos gases hélio e árgon utilizou-se a instalação experimental existente na FEUP, no laboratório LEPAE-DEQ, tal como se descreveu no subcapítulo 3.1.2.

Os ensaios foram realizados com os dois gases escolhidos e a duas pressões diferentes, 1 e 2 bar. Utilizou-se o mesmo provete de tinta por cada dois ensaios efectuados, ou seja, para as medições com o mesmo gás, às duas pressões, de modo a garantir que as diferenças observadas pudessem ser atribuídas apenas às variações impostas e não ao estado da película. A temperatura foi mantida constante durante os ensaios, pois a instalação encontra-se numa cabine termostática a 25 °C.

Na Figura 18 apresentam-se os resultados obtidos da pressão de permeado em função do tempo, para a tinta B.

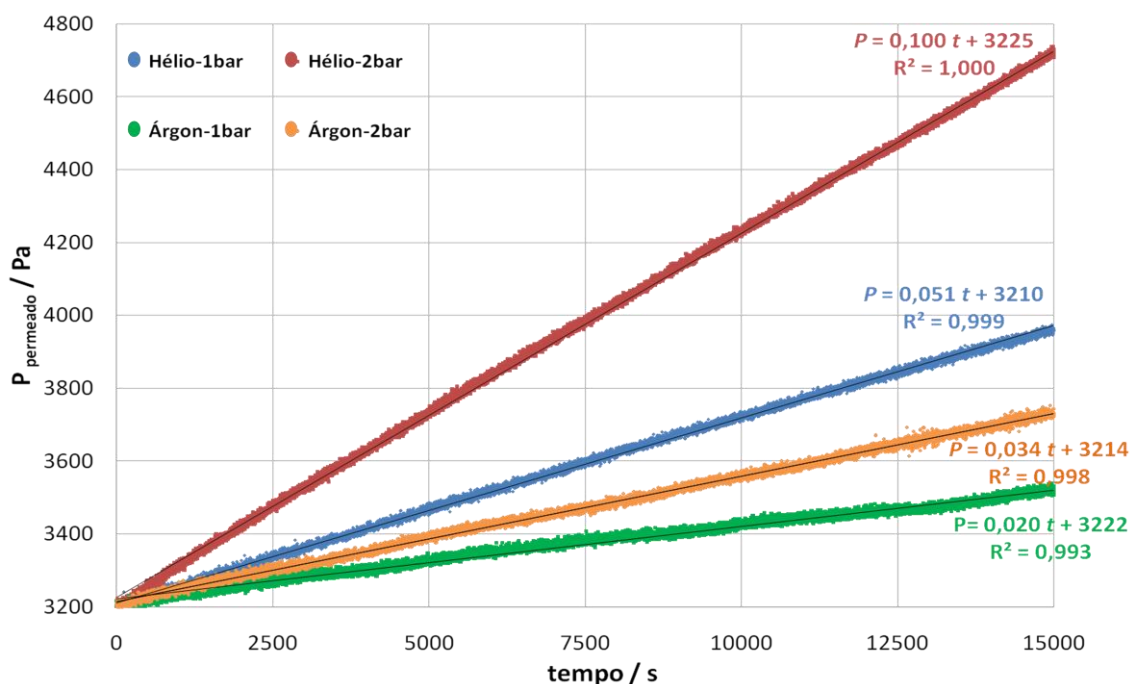


Figura 18: Representação gráfica da variação da pressão do permeado (Pa) em função do tempo (s) para a tinta B com o gás hélio e árgon, às pressões de 1 e 2 bar.

Como é possível visualizar na Figura 18 todos os ensaios têm início à pressão de 3200 Pa. Este valor representa o momento em que a relação pressão de permeado e tempo passa a poder ser ajustada a partir de uma recta. Em simultâneo, corresponde ao

valor até ao qual se efectuou vácuo na câmara de alimentação, correspondendo ao valor da pressão de vapor da água à temperatura a que a célula de permeação se encontra. Isto justifica-se pelo facto de se ter colocado uma pequena quantidade de água no tanque de permeado, para evitar que a permeação fosse multicomponente (gás + água) na câmara de alimentação. Assim, com humidade na câmara de alimentação, garantiu-se que a permeação era monocomponente, apenas gás.

Pela observação da Figura 18, verifica-se que os ensaios realizados com o gás árgon, apresentam um ruído eléctrico superior ao dos ensaios realizados com o gás hélio, apesar de todas as rectas apresentarem um coeficiente de correlação superior a 0,99. Esta diferença ao nível do ruído pode ser explicada pela diferença horária de realização dos ensaios, pois os ensaios com o árgon para esta tinta foram efectuados durante o dia e os com o hélio foram realizados durante a noite, altura em que existem menos equipamentos ligados no laboratório onde a instalação se encontra.

Estas representações gráficas são bastante importantes, pois através do declive na região linear obtém-se $\frac{dP}{dt}$, um dos parâmetros essenciais para o cálculo do caudal volumétrico de gás que é permeado em cada ensaio, equação (3.7) e, consequentemente, a permeabilidade da película de tinta ao gás em estudo, pela equação (3.8).

Seguidamente, na Figura 19 são apresentados os valores calculados do caudal volumétrico, transformados para as condições de pressão e temperatura normais (0 °C e 1 atm), para os dois valores da diferença de pressão entre a alimentação e o permeado impostos (ou seja, pressão relativa) e as respectivas curvas de ajuste. Esta representação gráfica diz respeito aos valores obtidos para a tinta B.

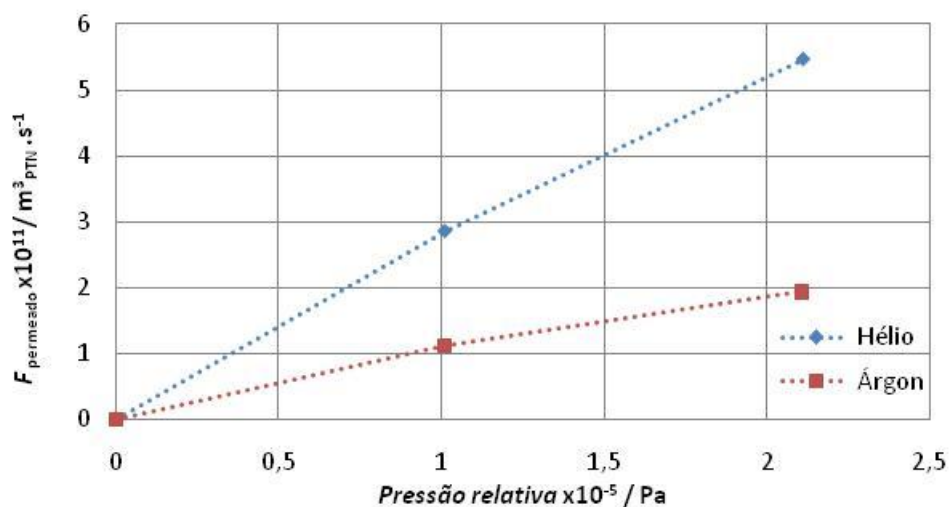


Figura 19: Representação gráfica do caudal volumétrico de gás ($\text{m}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{s}^{-1}$) em função da pressão relativa ($P_h - P_i$) e curvas de ajuste para os dois gases estudados (para a tinta B).

Analisando a Figura 19 constata-se que aumentando a diferença de pressão aplicado em cada ensaio, o caudal volumétrico também aumenta, mas não é directamente proporcional, já que o mecanismo de transporte de massa não se dá exclusivamente por difusão de Knudsen. Também se verifica que o caudal de hélio permeado é superior ao de árgon permeado, devendo-se esta explicação às diferentes características dos dois gases, ou seja, massa atómica e viscosidade de cada gás, apresentadas na Tabela 1. Assim, como o árgon tem maior massa atómica que o hélio, tem maior dificuldade em atravessar os poros das películas de tinta.

Na Tabela 4 são apresentados os valores experimentais dos caudais volumétricos de permeado obtidos para todos os ensaios efectuados, bem como das permeabilidades relativas aos gases hélio e árgon. Os valores das permeabilidades apresentados nesta Tabela correspondem à média obtida entre as duas pressões, para os dois gases.

Tabela 4: Valores experimentais dos caudais volumétricos de permeado, F_{permeado} e das permeabilidades relativas ao hélio e árgon para todas as tintas formuladas, $L_{\text{média}}$.

Tinta	$F_{\text{permeado}} \times 10^{11} / \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$				$L_{\text{média}} \times 10^{17} / \text{m}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	
	Hélio		Árgon		Hélio	Árgon
	$P_{\text{permeado}} \times 10^{-5} / \text{Pa}$					
	1	2	1	2		
A	3,85	7,64	1,71	3,53	6,73	3,06
B	2,58	5,46	1,00	1,74	4,60	1,62
C	1,88	4,01	1,14	2,55	3,07	1,89
D	2,51	6,30	1,79	3,87	4,34	2,83
E	2,86	5,79	2,67	4,66	4,50	3,92
F	3,20	5,51	2,19	3,98	4,73	3,25
G	2,74	5,38	1,80	2,91	3,87	2,38

Como se constatou experimentalmente, a tinta B foi a única tinta que obdeceu ao requisito estipulado pelo LNEC, com uma permeabilidade ao NaCl de $9,54 \times 10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, sendo inferior a todas as restantes tintas formuladas. Neste sentido, espera-se que esta tinta também apresente uma menor permeabilidade aos gases, mas isto apenas se verifica na permeabilidade da película ao árgon. Isto pode explicar-se pelo facto de o árgon ser um gás com maior massa atómica do que o hélio e ter uma maior dificuldade de passagem através da película de tinta, sendo a sua influência sobre a permeabilidade mais significativa. Já o hélio, como tem menor massa atómica, tem

uma permeação mais fácil, não se conseguindo verificar esta relação de uma forma tão significativa.

Deste modo, pode-se concluir que o tamanho das moléculas de gás afecta qual dos gases é mais permeável na membrana e, como tal, a permeabilidade desta ao hélio é superior à permeabilidade ao árgon, comprovando-se nos resultados obtidos em todas as tintas.

As conclusões sobre os resultados obtidos para a permeabilidade ao hélio e ao árgon são semelhantes aos resultados obtidos para o caudal volumétrico de gás permeado. O valor da permeabilidade de cada gás através das películas de revestimento por pintura não é suficiente para permitir distinguir qual o mecanismo de transporte de massa mais predominante. Assim, através da razão entre as permeabilidades dos dois gases, denominado por factor de selectividade ideal, descrito pela equação (3.15) e, posterior, comparação com os valores teóricos máximos esperados para a permeação destes gases, estes conceitos podem ser estudados.

Se o transporte se efectuar na região de difusão de Knudsen, a selectividade teórica é igual ao inverso da raiz quadrada das massas atómicas dos gases transportados, como se deduziu através da equação (3.13).

Na Tabela 5 são apresentados os valores experimentais das razões de permeabilidade teóricas e experimentais, considerando que o mecanismo de transporte é a difusão de Knudsen.

Tabela 5: Valores obtidos para as razões de permeabilidades experimentais e teóricas para difusão de Knudsen.

Tinta	$L_{\text{He}} / L_{\text{Ar}}$ teórico	$L_{\text{He}} / L_{\text{Ar}}$ experimental
A		2,20
B		2,84
C		1,62
D	3,16	1,53
E		1,15
F		1,46
G		1,63

Como se pode verificar, existe apenas um valor constante para a razão teórica entre a permeabilidade ao hélio e ao árgon, pois este é dado pela raiz quadrada da razão entre as massas atómicas do árgon e do hélio. Relativamente à sua comparação com a razão entre as permeabilidades do hélio e do árgon obtidas experimentalmente em

cada ensaio, pode-se constatar que o valor teórico é superior aos experimentais para todas as tintas formuladas. Assim, é de esperar estarmos na presença de um mecanismo de transporte de massa que combina o transporte por difusão de Knudsen e o escoamento viscoso, onde se considera que o raio médio dos poros é superior ao das moléculas dos gases.

Apesar disso, ao observar a Tabela 5, constata-se que a tinta B é a que apresenta a razão entre os valores experimentais e teóricos mais próxima, justificando-se num menor tamanho de poros desta tinta, quando comparada com as restantes.

Antes de se efectuar a determinação do tamanho dos poros das películas de tinta formuladas, achou-se conveniente determinar as contribuições médias do transporte de difusão de Knudsen para a gama de pressões testadas e para os diferentes gases usados.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para a contribuição deste transporte para as sete tintas ensaiadas, utilizando a equação (3.12) para o cálculo da fracção do transporte de massa $\frac{N_k}{N_k+N_v} = \frac{D_k}{D_k+D_v(1+P_h/P_l)}$:

Tabela 6: Contribuição relativa média do transporte por difusão de Knudsen nas tintas desenvolvidas

para o hélio e árgon, $\frac{N_k}{N_k+N_v}$.

Tinta	$\frac{N_k}{N_k+N_v} / \%$	
	Hélio	Árgon
A	77,4	55,1
B	96,7	91,4
C	50,1	26,3
D	45,1	22,6
E	28,2	12,2
F	46,6	23,6
G	61,3	31,2

A contribuição de Knudsen é maior para o hélio, o que era previsível, uma vez que apresenta uma maior difusividade de Knudsen.

Observando os valores obtidos, pode-se concluir que a tinta B é a que apresenta uma contribuição do transporte por difusão de Knudsen mais significativa, superior a 90%. A difusão de Knudsen é tanto maior quanto maior a dificuldade de condensação do gás e, por isso, quanto menor o diâmetro molecular do permeante. Deste modo, este parâmetro permite ainda elucidar que quanto menor for o raio médio dos poros de

uma membrana, neste caso, das tintas, maior será a contribuição de transporte por difusão de Knudsen.

4.3.2. Determinação do raio médio dos poros das películas de tinta

Como todas as tintas apresentam um mecanismo de transporte de gases que combina o transporte por difusão de Knudsen e o escoamento viscoso, efectuou-se a linearização dos resultados experimentais segundo a equação (3.11). Na Figura 20 apresenta-se a representação gráfica desta equação para a tinta C.

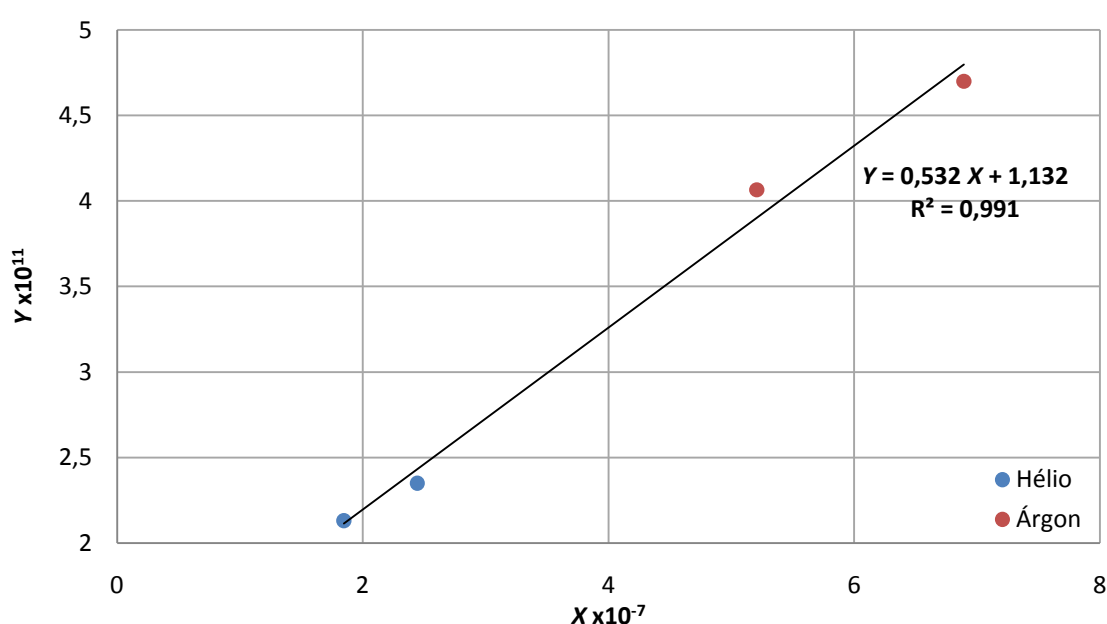


Figura 20: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional para a tinta C, com: $X = \frac{NRT}{(P-P_I)v_k}$ e $Y = \frac{(P+P_I)}{\mu v_k}$.

Na Figura 20 observa-se uma dispersão dos resultados quase insignificante. No entanto, esta pode ser causada por possíveis erros nas medições da pressão de permeado em função do tempo e dos caudais e, também, pelos possíveis ruídos eléctricos, como se verificou na Figura 18, já explicados anteriormente. Estes erros são ampliados quando representados na forma da Figura 20. Para os diminuir poderiam usar-se equipamentos de medição mais sensíveis, ou mudar a instalação de local a fim de diminuir os ruídos eléctricos provocados pelos equipamentos situados perto desta instalação.

Tal como foi descrito na subsecção 3.2, os parâmetros desta linearização permitem efectuar o cálculo do raio médio dos poros (r_p) através do declive e da ordenada na

origem das rectas obtidas. Realizou-se o mesmo procedimento para as restantes tintas ensaiadas, encontrando-se os resultados obtidos disponíveis no Anexo C.

Na Tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos a partir das linearizações para cada tinta formulada. Optou-se por colocar as permeabilidades ao NaCl obtidas, L_f , para conseguir estabelecer uma melhor a comparação com o raio médio dos poros de todas as tintas, r_p .

Tabela 7: Valores experimentais das permeabilidades ao NaCl e do raio médio dos poros.

Tinta	$L_f \times 10^{14} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	r_p / nm
A	1,48	220
B	0,95	24
C	3,27	752
D	4,52	918
E	8,26	1929
F	4,08	868
G	2,58	471

Pela observação da Tabela 7 pode comprovar-se o que foi dito até agora. A tinta B é a que apresenta uma menor permeabilidade do filme de tinta aos sais de cloro e a que apresenta um menor raio médio dos poros, ou seja, obteve-se 24 nm de raio, correspondendo a um meio mesoporoso ($1 \text{ nm} < \text{raio} < 25 \text{ nm}$), apesar de se encontrar quase no valor limite para corresponder a um meio com presença de macroporos. Como foi dito no subcapítulo 4.2. esta tinta é a única que cumpre o requisito crítico estipulado pelo LNEC para revestimentos por pintura para protecção de betão armado, cuja permeabilidade ao NaCl deverá ser inferior a $1,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, contudo o valor obtido também se encontra no limite, $L_f = 9,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, podendo justificar-se pelo valor obtido para o tamanho médio dos seus poros.

Em contrapartida, a tinta E é a que apresenta um maior tamanho de poros e a que permite uma maior penetração dos sais de cloro através da película de tinta, sendo a que apresenta o pior comportamento de protecção.

Na Figura 21 faz-se a representação da permeabilidade ao NaCl das películas de tinta desenvolvidas em função do raio médio dos seus poros para analisar a relação existente entre ambos.

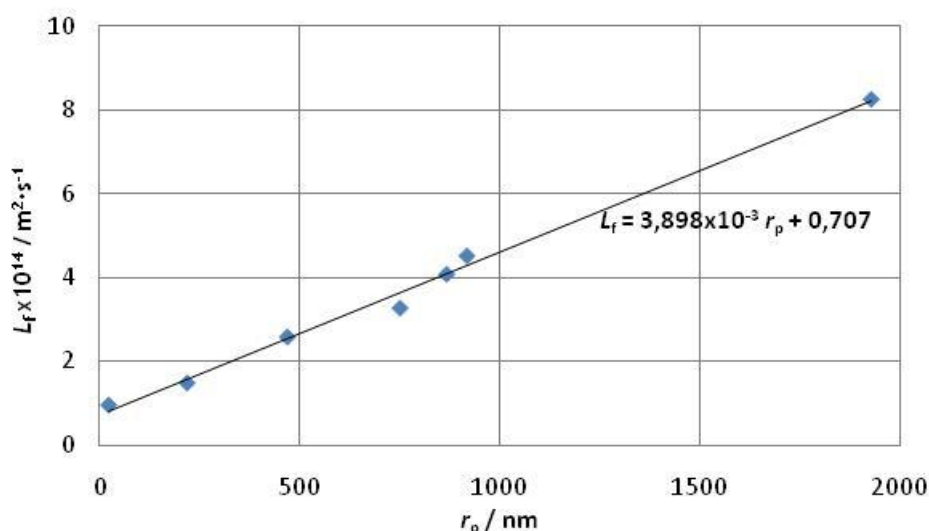


Figura 21: Representação gráfica da permeabilidade ao NaCl em função do raio médio dos poros para as diferentes tintas.

A Figura 21 revela que existe uma relação proporcional entre os dois parâmetros representados, tornando o método de time-lag aplicado à permeabilidade a gases um método útil na caracterização das tintas, quando estas têm uma elevada função de protecção das superfícies à penetração de agentes agressivos, na medida em que fornecem informações sobre os mecanismos de transporte de massa nas películas de tinta e sobre as dimensões dos seus poros.

Além disso, o método de determinação da permeabilidade a gases é um método de rápida realização (com uma duração de aproximadamente 1 ou 2 dias), ao contrário do método de determinação da permeabilidade ao NaCl (com uma duração média de aproximadamente 3 semanas). E, uma vez comprovada esta relação, poderá, no futuro, avaliar-se primeiro o tamanho dos poros das películas de tintas e, mediante os resultados obtidos, prosseguir ou não com os outros ensaios mais trabalhosos.

Através dos resultados obtidos, poderá dizer-se que uma tinta irá obdecere ao requisito estipulado pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil, em relação à permeação do NaCl, caso represente um meio microporoso ($r_p < 1 \text{ nm}$) ou no limite máximo um meio mesoporoso, como a tinta B formulada.

4.4. Estudo da influência da porosidade interna das tintas com a permeabilidade ao NaCl

4.4.1. Determinação da porosidade interna das películas livres de tinta

A porosidade interna das películas de tinta foi determinada recorrendo a dois métodos: picnometria de hélio para obtenção da massa volúmica estrutural da amostra de tinta, segundo a equação (3.18); e porosimetria de mercúrio para a obtenção da sua massa volúmica aparente, pela equação (3.19), tal como foi descrito no subcapítulo 3.3.

Esta propriedade vem complementar a caracterização das películas de tinta formuladas, na medida em que permite estabelecer uma relação entre o volume do corpo em estudo e o volume de poros presentes.

A primeira técnica utilizada foi a picnometria de hélio, pois não danifica a amostra e permite a libertação de possíveis voláteis que a amostra possa conter. Foi necessário realizar várias purgas com hélio em cada amostra, efectuando-se as medições apenas quando se obtiveram valores estáveis. As medições efectuadas permitem o cálculo do volume real da amostra, pela equação (3.17) e, pelo conhecimento da massa da amostra que foi colocada na câmara, determina-se a massa volúmica estrutural.

Seguidamente, realizou-se a porosimetria de mercúrio, sendo necessário cortar a película seca de tinta em dimensões muito pequenas para colocar no penetrómetro. Por esta técnica determina-se a massa volúmica aparente das amostras testadas.

Com os resultados obtidos nas duas técnicas, procede-se ao cálculo da porosidade interna de cada tinta, equação (3.16).

Na Tabela 8 apresentam-se os valores obtidos para as massas volúmicas e para a porosidade das sete tintas formuladas.

Tabela 8: Valores experimentais das massas volúmicas estrutural (ρ_{est}) e aparente (ρ_{ap}) de cada amostra e respectiva porosidade interna obtida (ϵ).

Tinta	$\rho_{\text{est}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{ap}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\epsilon / \%$
A	1,5804	1,5495	1,96
B	1,4927	1,4660	1,79
C	1,5258	1,4748	3,34
D	1,5586	1,4952	4,07
E	1,5644	1,4580	6,80
F	1,5547	1,4945	3,87
G	1,5001	1,4615	2,58

Realizando uma primeira análise à Tabela 8, verifica-se que todas as tintas apresentam uma porosidade interna muito baixa, entre aproximadamente 2-7 %, isto revela que todas as tintas têm um volume de poros muito reduzido.

Pela análise mais detalhada dos valores obtidos para a porosidade das películas de tinta, comprova-se mais uma vez que a tinta B é a que possui melhores condições para realizar as funções de protecção superficial do betão. A tinta B é, então, a tinta formulada que possui uma menor porosidade interna e, conseqüentemente, uma menor quantidade de poros por unidade de volume.

Além disso, os valores obtidos para a massa volúmica estrutural são superiores aos obtidos para a massa volúmica aparente, o que era esperado. No ensaio de obtenção da densidade estrutural, utiliza-se o hélio, um gás com baixa massa atómica e que consegue passar em todos os poros, logo esta medição permite determinar apenas o volume da amostra sólida de tinta; enquanto que a técnica utilizada para determinação da densidade aparente engloba a medição do volume da amostra e do volume de poros, pois o mercúrio a baixas pressões não consegue vencer a força interfacial e não consegue penetrar nos poros das películas da tinta.

Para conseguir perceber melhor se estes métodos experimentais permitem caracterizar os revestimentos por pintura quanto à sua porosidade interna, seguidamente representa-se na forma gráfica a variação do tamanho médio de poros das películas de tinta em função da porosidade interna destas, Figura 22.

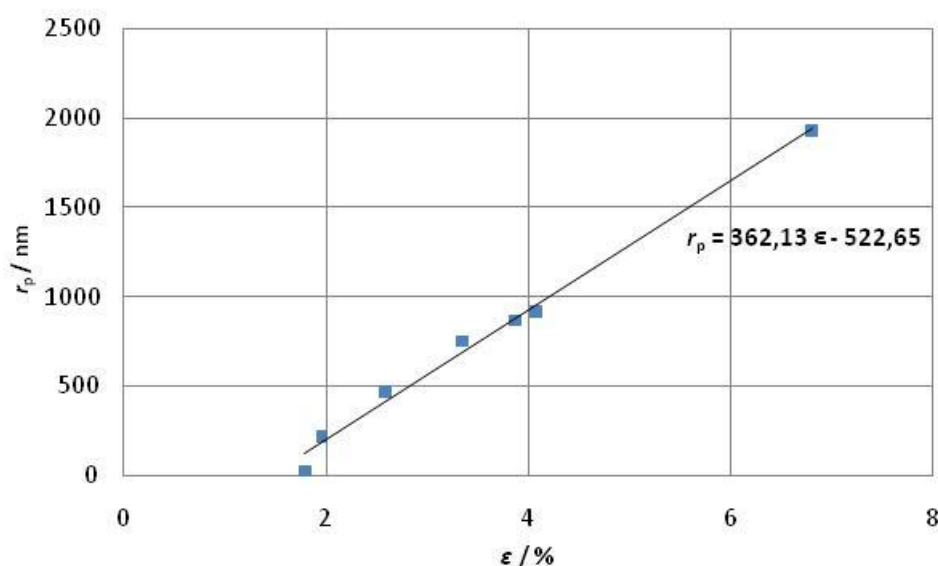


Figura 22: Representação gráfica do raio médio dos poros das tintas em função da porosidade interna destas.

Pela observação da Figura 22 pode concluir-se que a porosidade está directamente relacionada com o aumento do raio médio dos poros, ou seja, verifica-se a existência de uma relação linear entre o raio médio dos poros das tintas e a porosidade interna do meio. Assumindo que o formato dos poros é o mesmo, conclui-se ainda que o número de poros está a diminuir com o aumento da porosidade, ou seja, que o aumento dos poros se faz pelo seu alargamento e inclusão de poros vizinhos.

Além disso, como o tamanho dos poros varia linearmente com a permeabilidade das películas de tinta ao cloreto de sódio, também se pode dizer que existe uma relação linear entre a porosidade e a permeabilidade ao NaCl. Deste modo, quanto maior for a porosidade e o raio médio dos poros das películas de tinta maior será a permeação aos sais de cloro, o que não é desejado para tintas com esta função.

Assim, analisando a Figura 22, constata-se que a tinta B é a que apresenta um menor tamanho de poros, uma menor porosidade e é a que permite uma menor permeação do NaCl, sendo a que apresenta um melhor comportamento de protecção superficial do betão armado contra os agentes agressivos do ambiente. Já a tinta E é a que apresenta um pior comportamento em relação aos parâmetros anteriormente referidos.

Contudo, não se sabia se a determinação da porosidade interna, utilizando os métodos de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio, ia ou não ser possível, na medida em que a sua realização em conjunto nunca tinha sido usada para caracterizar películas de tinta (não se encontrou nada nas pesquisas bibliográficas efectuadas). Neste sentido, a determinação da porosidade interna das tintas utilizando estes métodos, torna-se um método inovador e que apresenta resultados bastante satisfatórios.

5. Conclusões

Os métodos experimentais utilizados neste projecto para caracterização das películas de tinta desenvolvidas podem ser aplicados com sucesso.

Assim, o método de time-lag aplicado à permeabilidade a gases (hélio e argon) permitiu a determinação do tamanho médio dos poros e verificou-se a existência de uma relação com a permeabilidade aos sais de cloro. Neste sentido, considera-se uma técnica poderosa para a caracterização de tintas para protecção superficial das estruturas de betão armado. A rápida execução do procedimento experimental deste método permite concluir que a caracterização deste tipo de tintas deve iniciar-se com a realização desta técnica e apenas mediante os resultados obtidos para o tamanho dos poros se deverá ou não avançar com os restantes ensaios, nomeadamente com a permeabilidade ao cloreto de sódio, cuja duração é bastante superior.

A utilização em conjunto das técnicas de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio permitiu o cálculo da porosidade interna das tintas, verificando-se também a existência de uma relação entre esta e a permeabilidade ao cloreto de sódio.

Por outro lado, conseguiu-se desenvolver um revestimento aquoso para protecção do betão (tinta B) que obedece ao requisito estipulado pelo LNEC, com uma permeabilidade ao NaCl de $9,45 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. No entanto, é necessário realizar os restantes ensaios de caracterização descritos na norma EN 1504-2, para obtenção de marcação CE.

Por fim, constatou-se que a razão PVC/CPVC é um parâmetro que influencia o comportamento de uma tinta e que poderá existir uma gama de valores para o qual uma tinta de protecção de betão contra agentes agressivos cumpre o limite de permeabilidade ao NaCl estipulado em Portugal. Este facto poderá facilitar a formulação de novas tintas aquosas com esta função.

6. Avaliação do trabalho realizado

6.1. Objectivos realizados

Os objectivos do presente trabalho consistiam no desenvolvimento de um revestimento aquoso por pintura para protecção de estruturas de betão, afinável num sistema tintométrico, para obtenção de marcação CE. Para tal, pretendeu-se avaliar a influência da razão PVC/CPVC e verificar se existia uma gama de valores de Λ para o qual se obtinha uma permeabilidade ao NaCl inferior a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. De todas as tintas formuladas, apenas a tinta B cumpriu este requisito.

Em simultâneo, caracterizaram-se os revestimentos desenvolvidos para conseguir perceber se existe uma relação entre a permeabilidade ao NaCl e o tamanho médio dos poros do revestimento. Para tal, utilizou-se o método de time-lag aplicado à permeabilidade aos gases hélio e árgon e verificou-se a existência de uma relação linear entre ambos, ou seja, as tintas menos permeáveis ao NaCl são as que apresentam um menor tamanho dos poros. Também se aplicaram as técnicas de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio, para determinação da porosidade interna das tintas, servindo, estes ensaios, como um estudo complementar.

Com o desenvolvimento destas metodologias experimentais comprovou-se que no futuro será útil avaliar primeiro o tamanho dos poros das tintas e, mediante os resultados, prosseguir ou não com os outros ensaios mais demorados.

6.2. Limitações e trabalho futuro

Como limitações à realização do trabalho efectuado saliento a curta duração do estágio, que impossibilitou a realização de todos os trabalhos propostos com o maior rigor possível.

Foi impossível a realização de duplicados de todos os ensaios de permeabilidade das tintas ao NaCl, que iriam ajudar a comprovar os resultados obtidos e encontrar uma gama de valores de Λ para o qual esta família de tintas de protecção de betão obedecerá ao requisito estipulado pelo LNEC para esta permeabilidade. O conhecimento desta gama de valores de Λ facilitará drasticamente a formulação de novas tintas aquosas de protecção de betão.

6.3. Apreciação final

No final do projecto só consigo retirar experiências positivas e gratificantes, pois apesar de ter sido um período bastante cansativo, revelou-se um período com desafios constantes.

A passagem por um ambiente empresarial, onde existem diversas metas a cumprir, implicou uma maior responsabilidade e empenho de minha parte, nomeadamente no desenvolvimento de objectivos pessoais e métodos de trabalho.

Considero que foi uma experiência estimulante que contribuiu para a aprendizagem de novos conceitos, para relembrar outros e, também, para aumentar a capacidade crítica.

Como conclusão, sinto-me realizada e satisfeita com todos os resultados obtidos e obstáculos ultrapassados.

Referências bibliográficas

- [1] Appleton, J., "CONSTRUÇÕES EM BETÃO - Nota histórica sobre a sua evolução" de <https://woc.uc.pt/darq/getFile.do?tipo=2&id=299>, consultado em Março de 2010;
- [2] Coutinho, J. S., "Ciências de Materiais - 1ª Parte" (2002), de https://civil.fe.up.pt/pub/apoio/ano1/.../teorica.../JSC_017a030.pdf, consultado em Março de 2010;
- [3] Freire, K. R., "Avaliação do desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto", Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, 2005;
- [4] Lima, M. B., "Corrosão das Armaduras em Concreto", Capítulo 2, de http://bdtd.ufg.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=678, consultado em Março de 2010;
- [5] EN ISO 4618 - "Paints and varnishes - Terms and definitions.", 2006;
- [6] Couto, J. P. [et al.], "A Reabilitação de Estruturas de Betão com Argamassas de Retracção Controlada", de http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/9098/1/Paper%2055_07.pdf, consultado em Julho de 2010;
- [7] Ferrari, M. N., "Corrosão das armaduras devido à ação dos íons cloreto no concreto", Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Civil - Universidade Federal de Santa Maria, 2008;
- [8] Rodrigues, M. P., "Durabilidade de revestimentos por pintura para protecção de betão armado", Tese de Douturamento, FEUP, 1998;
- [9] 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;
- [10] Carneiro, C. [et al.], "Revestimento Acrílico Monocomponente de base aquosa para protecção de betão por pintura", despacho de concessão de 04/07/2008 publicado no Boletim de Propriedade Industrial no. 136/2006, editado em 14-07-2008, com a PT 103 563;
- [11] EN 1062-3 - "Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior masonry and concrete - Part 3: Determination and classification of liquid water transmission rate (permeability)", 2001;
- [12] Especificação LNEC E 468 - "Revestimentos por pintura para protecção de betão armado contra a penetração dos clorestos: Método de ensaio e Requisitos", 2005;

- [13] EN 1062-6 - “Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior masonry and concrete - Part 6: Determination of carbon dioxide permeability”, 2004;
- [14] EN ISO 7783-2 - “Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior masonry and concrete - Part 2: Determination and classification of watervapour transmission rate (permeability)”, 2001;
- [15] Carneiro, C. [et al.], “Tinta aquosa para protecção de betão armado”, 1º Congresso Nacional sobre Segurança de Conservação de Pontes, Lisboa, 2009;
- [16] Nogueira, J. L., “Noções Básicas de Tintas e Vernizes”, Volume 1, Edição ARCP;
- [17] Asbeck, W.K., Van Loo, M., “Critical pigment volume relationships”, Ind. Eng. Chem. 41 (1949), 1470;
- [18] Rodríguez, M. T. [et al.], “The influence of pigment volume concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating. Part I - Thermal and mechanical properties”, Progress in Organics Coatings 50, 2004;
- [19] Lobnig, R. E., “Development of a new experimental method to determine critical pigment-volume-concentrations using impedance spectroscopy” Progress in Organics Coatings 55, 2006;
- [20] Jost, W., “Diffusion in Solids, Liquids and Gases” , Loeb, E. M., ed., Academic Press, 1960;
- [21] Mendes, A., “Laboratórios de Engenharia Química”, FEUP edições, 2002;
- [22] Mulder, M., “Basic Principles of Membrane Technology”, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, 1997;
- [23] Taveira, P. [et al], “On the determination of diffusivity and sorption coefficients using different time-lag models”, Journal of Membrane Science 221, 2003;
- [24] Carneiro, C. [et al.], “Permeability of Paint Films Towards Chloride Ion”, JCT Research, Vol.3, No.2, 2006;
- [25] Moura, M. J., Figueiredo, M. M., “ Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. Globulus*”, Silva Lusitana 10(2), 2002;
- [26] Mata, V. L. G., “Caraterização de Meios Porosos”, Tese de Douturamento, FEUP, 1998;

Anexo A - Determinação do volume da amostra de tinta pelo método de picnometria de hélio

Para o cálculo do volume real de uma amostra utilizando o picnómetro de hélio, considera-se que as trocas de calor entre o sistema e a vizinhança são desprezáveis, que não ocorrem variações de temperatura e admitindo comportamento ideal do hélio é possível aplicar a lei dos gases ideais aos estados assumidos pelo sistema. ^[26]

Assim, para o estado inicial, considera-se que a câmara 2 contém a amostra pressurizada até um valor P_0 , atribuindo ao volume desta câmara com a amostra no seu interior a designação V_m e a câmara 1, com volume V_1 , é mantida à pressão P_1 , sendo possível escrever as seguintes equações:

$$P_0 V_m = n_2 RT \quad (\text{A.1})$$

$$P_1 V_1 = n_1 RT \quad (\text{A.2})$$

No estado final, o sistema atinge a pressão de equilíbrio P_f , ocupando um volume final de V_f , igual à soma dos volumes V_1 e V_m e aplica-se também a lei dos gases ideais:

$$P_f V_f = n_f RT \quad (\text{A.3})$$

Assumindo que não existem vazamentos no sistema, tem-se $n_f R = n_1 R + n_2 R$ que conduz à equação (A.4).

$$P_f V_f = P_0 V_m + P_1 V_1 \quad (\text{A.4})$$

Considerando $V_f = V_1 + V_m$ e substituindo na equação anterior, determina-se o valor do volume da câmara 1 com amostra (V_m):

$$V_m = V_1 * \frac{P_f - P_1}{P_0 - P_f} \quad (\text{A.5})$$

O volume da amostra (V_a) pode ser facilmente calculado através da diferença entre o volume da câmara 2 vazia (V_2) e o volume da câmara 1 com amostra (V_m):

$$V_a = V_2 - V_m \quad (\text{A.6})$$

Por substituição da equação (A.5) na equação (A.6), obtém-se a equação que permite efectuar o cálculo do volume da amostra, que se encontra no subcapítulo 3.3.1:

$$V_a = \frac{P_1 \cdot V_1 + P_0 \cdot V_2 - P_f \cdot V_1 - P_f \cdot V_2}{P_0 - P_f} \quad (\text{A.7})$$

Anexo B - Método de time-lag aplicado à permeabilidade ao NaCl

a) Rectas de calibração dos condutivímetros

Foram utilizados dois condutivímetros para as medições de condutividade das soluções de permeado, sendo um deles da marca EDT e o outro da marca WTW. Ambos foram utilizados para medir a condutividade de soluções de cloreto de sodio. Nas Figuras seguintes representa-se a condutividade do permeado em função da concentração de NaCl para cada condutivímetro.

Célula 1- Cond. EDT

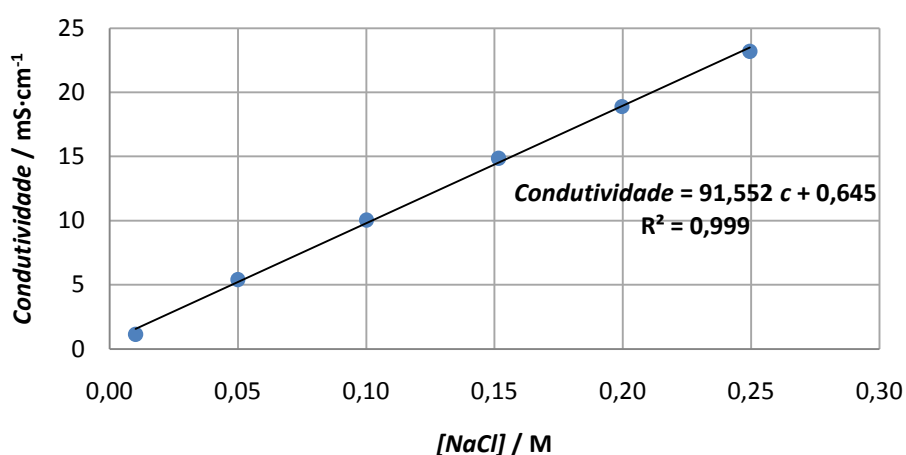


Figura B1: Condutividade lida em função da concentração de NaCl para o condutivímetro EDT.

Célula 2- Cond. WTW

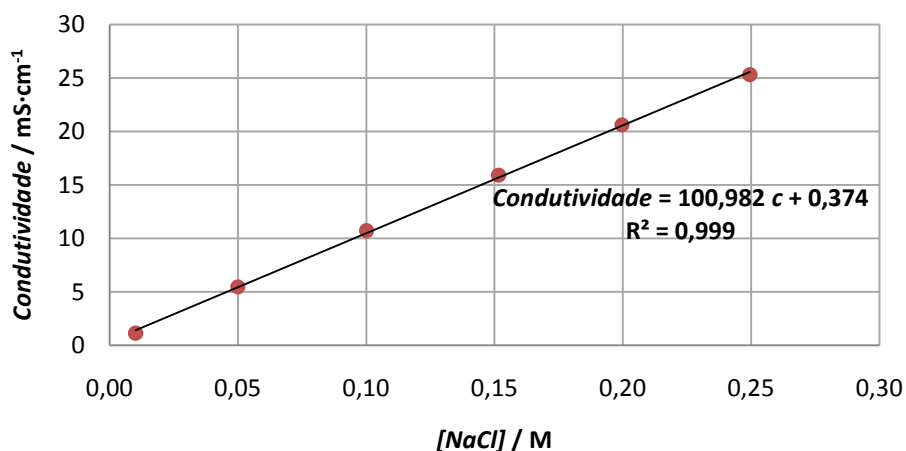


Figura B2: Condutividade lida em função da concentração de NaCl para o condutivímetro WTW.

b) Representação gráfica de $\ln(C_U - C_L)$ em função do tempo (t)

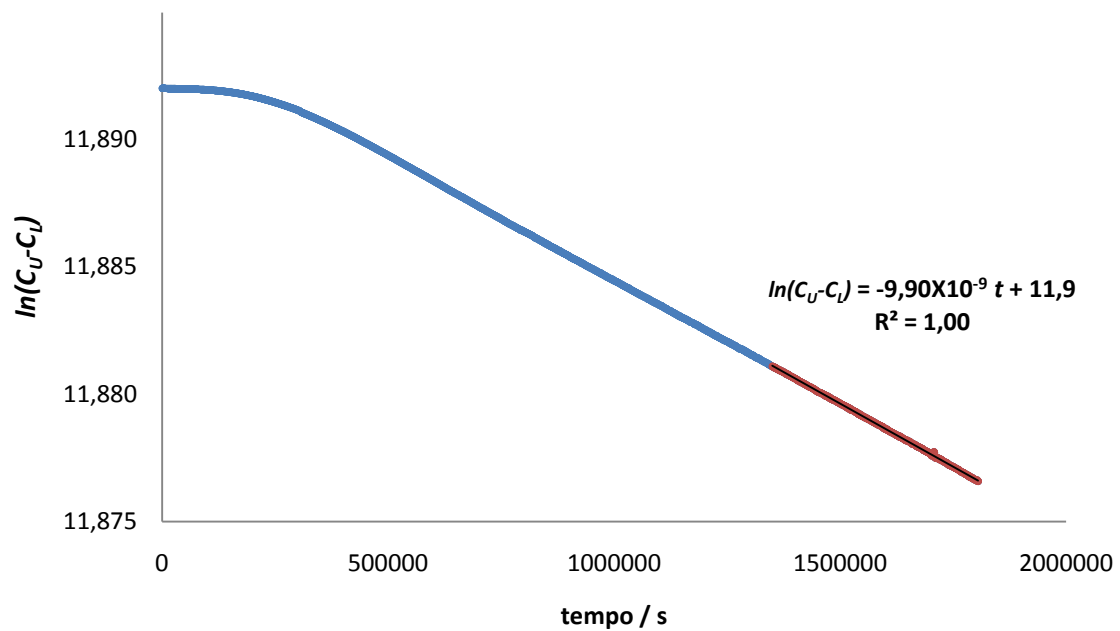


Figura B3: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta A.

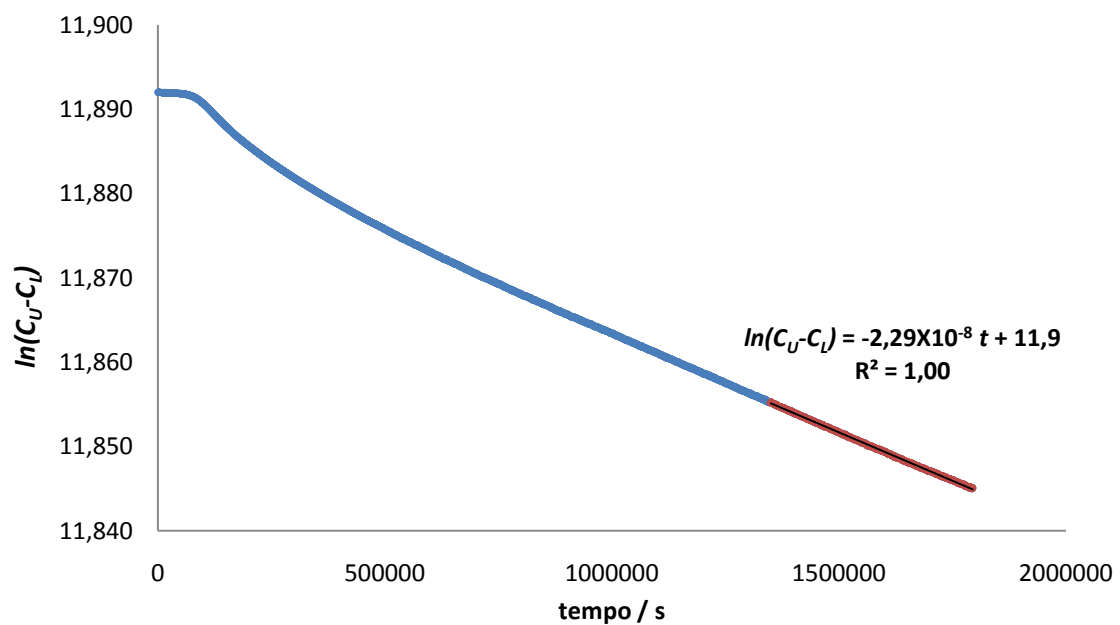


Figura B4: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta C.

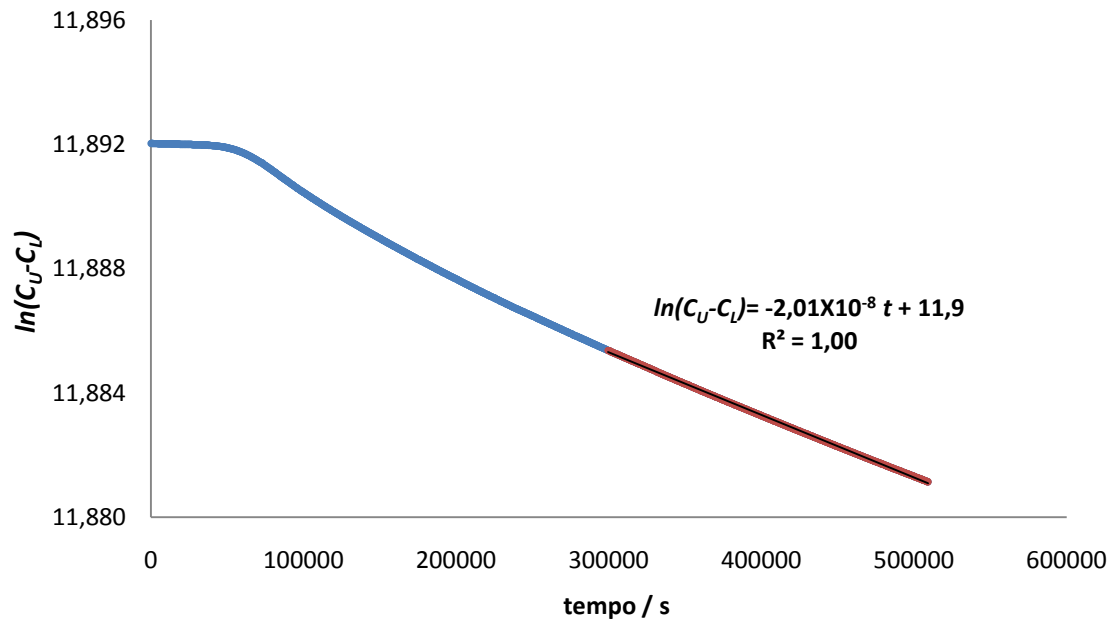


Figura B5: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta D.

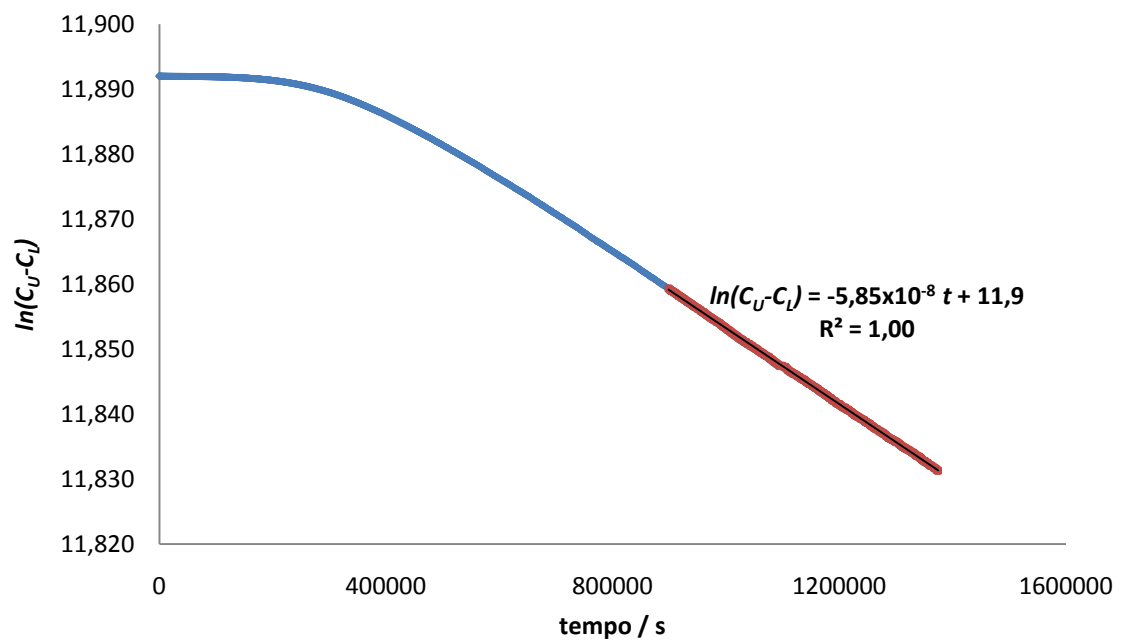


Figura B6: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta E.

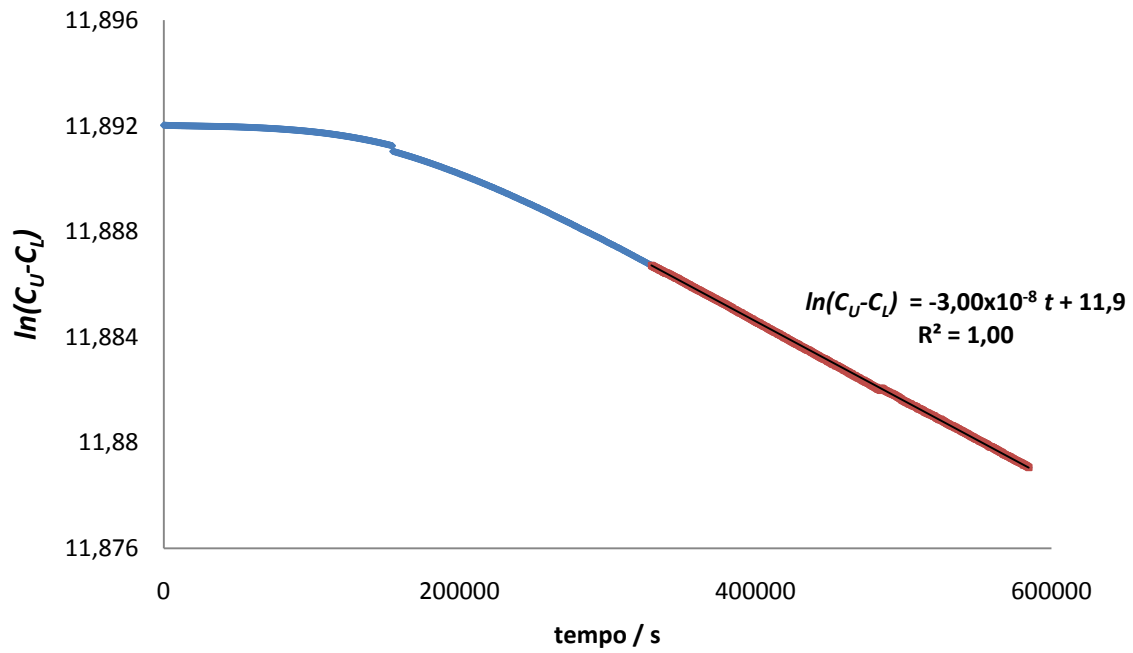


Figura B7: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta F.

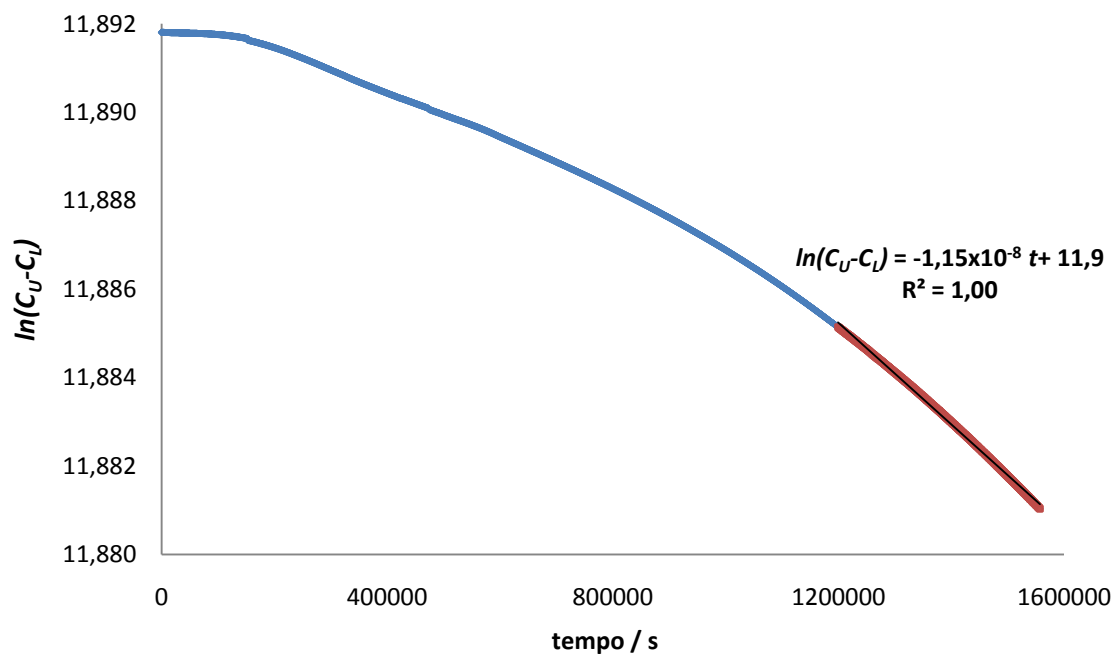


Figura B8: Representação gráfica da variação da concentração entre as câmaras de permeação e permeado para a tinta G.

Anexo C - Método de time-lag aplicado à permeabilidade aos gases hélio e argon

- c) Linearização dos resultados experimentais segundo a equação (3.11), presente no subcapítulo 3.2:

$$\underbrace{\frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}}_Y = \frac{\varepsilon}{\ell\tau} r_p + \underbrace{\frac{\varepsilon r_p^2 (P_h + P_l)}{\ell\tau 16 \mu v_k}}_X$$

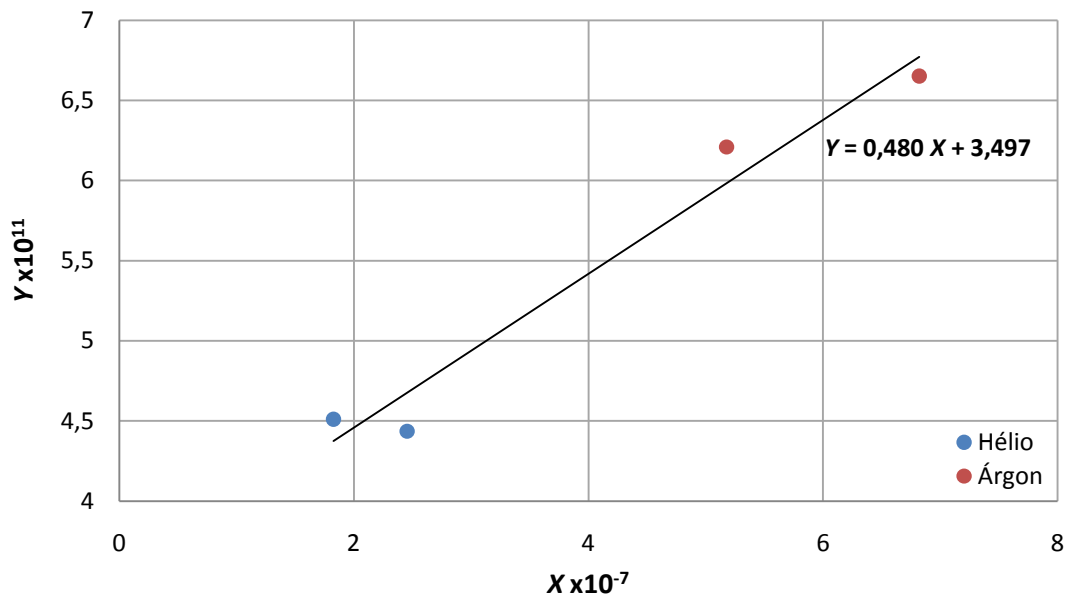


Figura C1: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional para a tinta A, com: $X = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ e $Y = \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$.

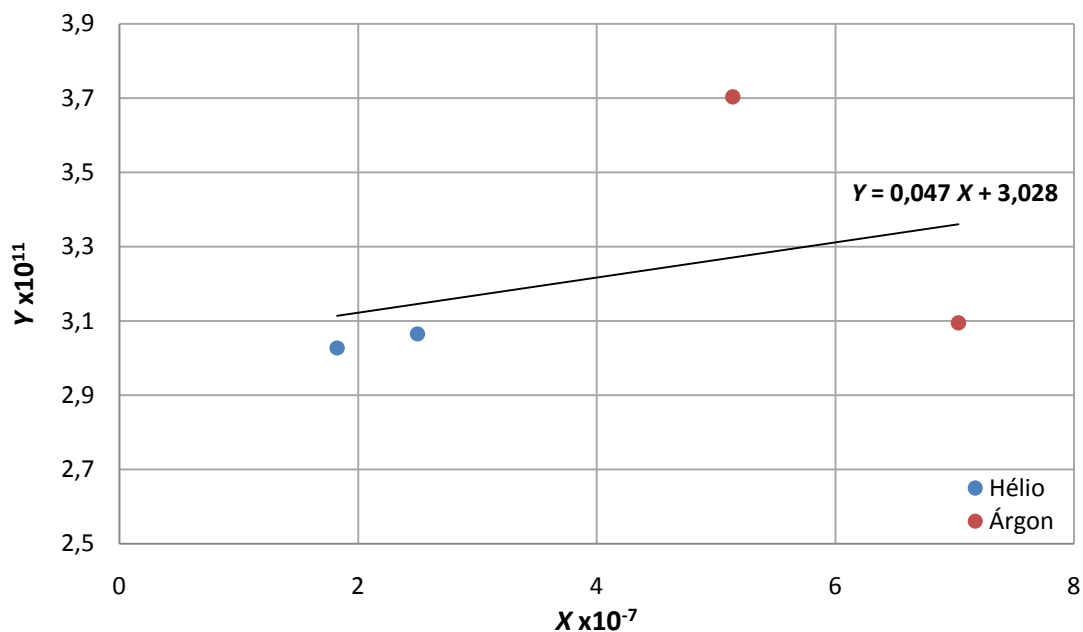


Figura C2: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional para a tinta B, com: $X = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ e $Y = \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$.

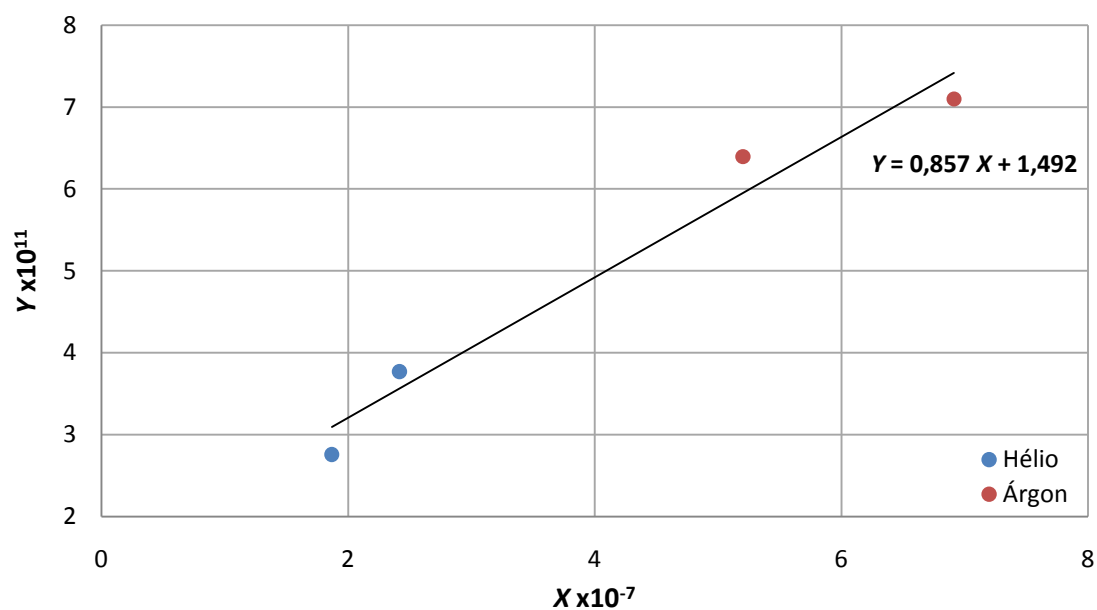


Figura C3: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional para a tinta D, com: $X = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ e $Y = \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$.

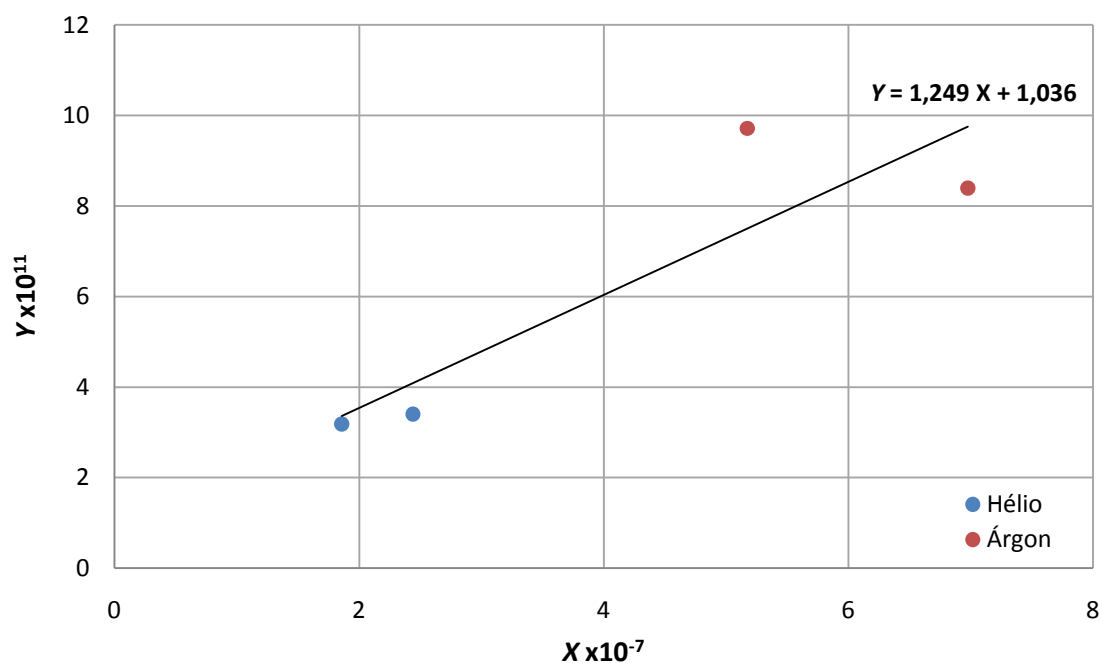


Figura C4: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional para a tinta E, com: $X = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ e $Y = \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$.

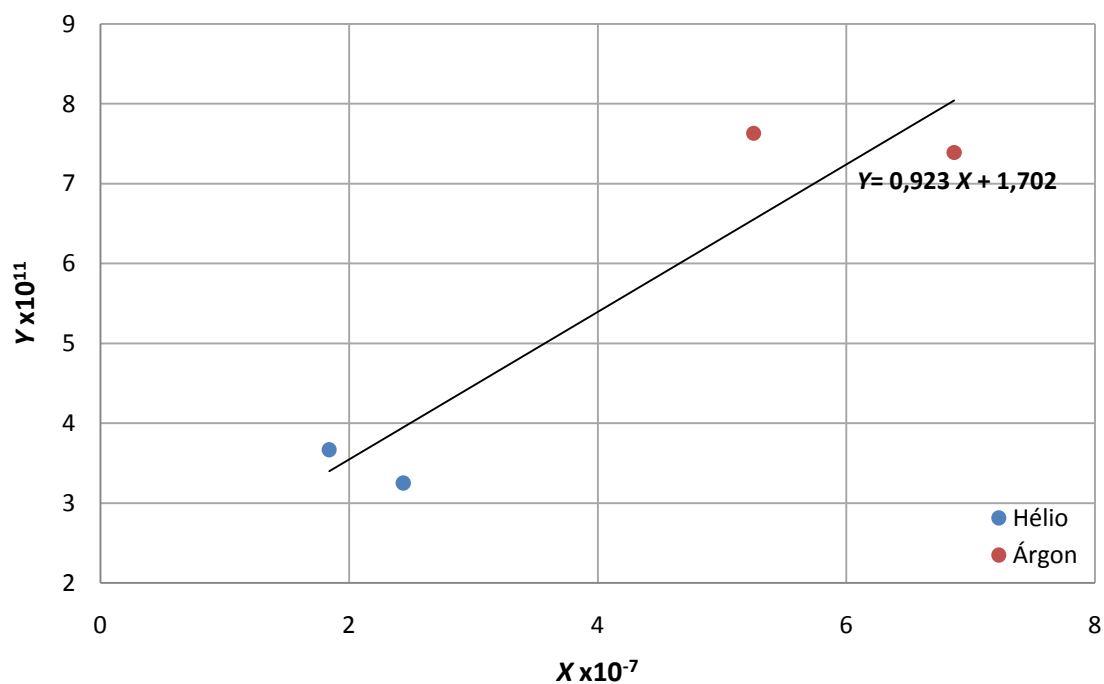


Figura C5: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional para a tinta E, com: $X = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ e $Y = \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$.

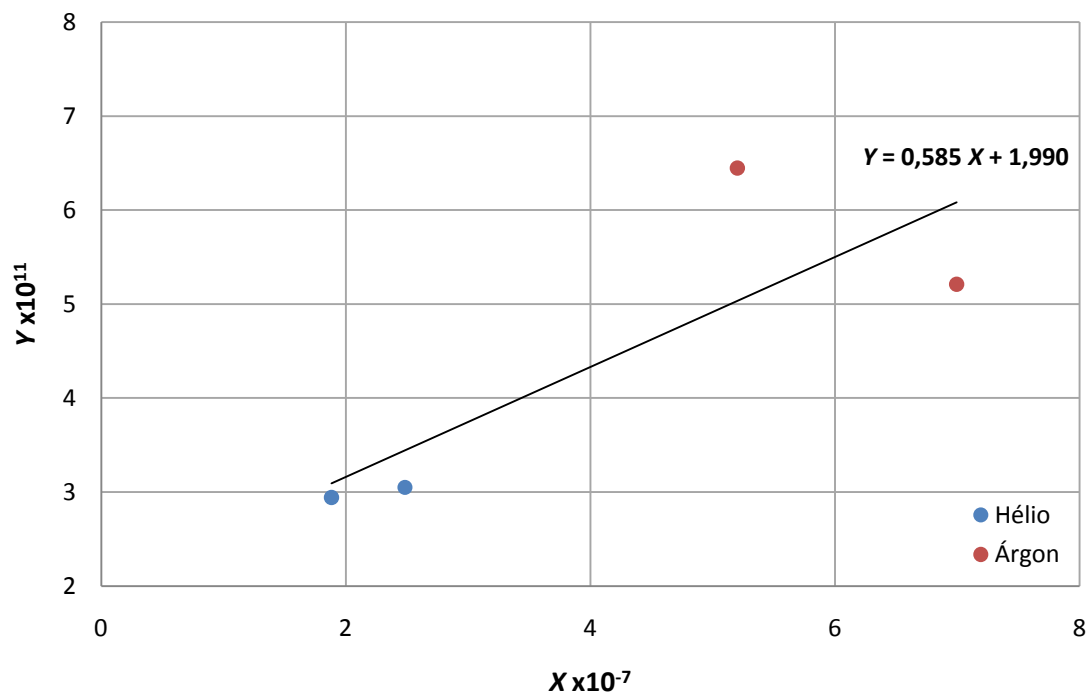


Figura C6: Resultados experimentais representados segundo a equação (3.11), sendo os diferentes valores expressos nas unidades do sistema internacional para a tinta F, com: $X = \frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k}$ e $Y = \frac{(P_h + P_l)}{\mu v_k}$.