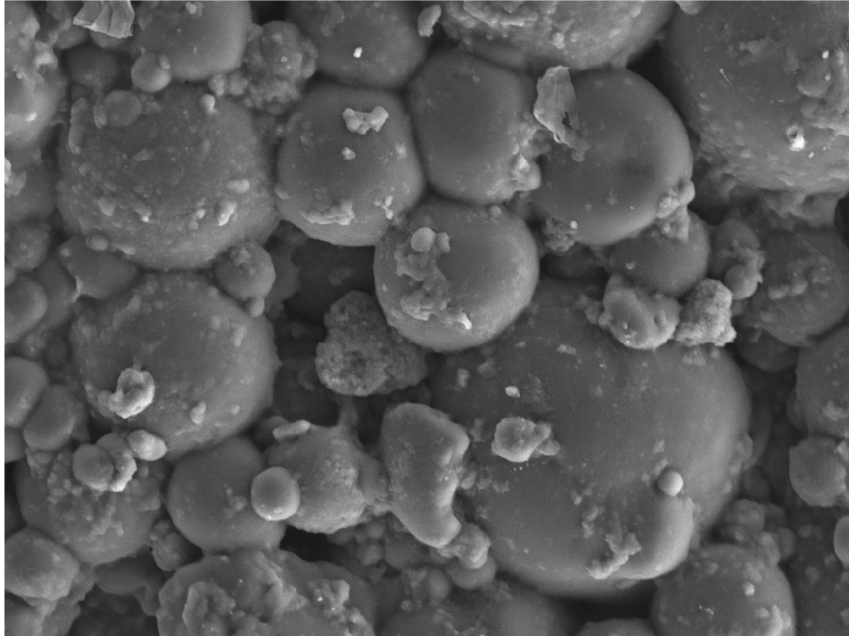




**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA  
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Velocidade da corrosão do aço em argamassas cimentícias modificadas com polímeros**

**MÓNICA CECÍLIA RODRIGUES MACHADO**  
(Licenciada em Engenharia Química - Ramo Indústria)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutor Nelson Cortez Nunes  
Doutora Elsa Vaz Pereira

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

Vogais:

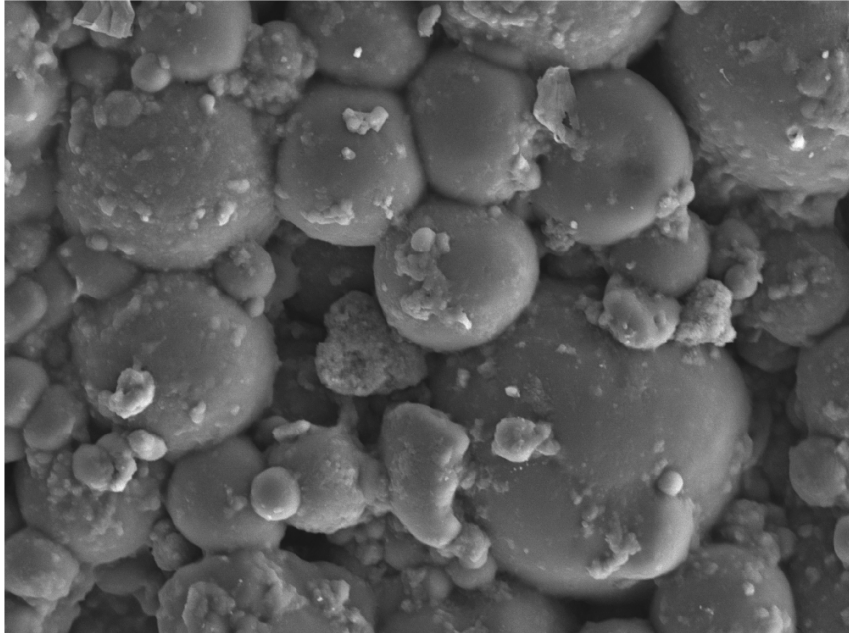
Doutor Ruben Elvas Leitão  
Doutora Elsa Vaz Pereira  
Doutora Isabel Rute Fontinha  
Doutor Nelson Cortez Nunes

**Novembro de 2013**



**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**  
**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Velocidade da corrosão do aço em argamassas cimentícias modificadas com polímeros**

**MÓNICA CECÍLIA RODRIGUES MACHADO**  
(Licenciada em Engenharia Química - Ramo Indústria)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutor Nelson Cortez Nunes  
Doutora Elsa Vaz Pereira

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

Vogais:

Doutor Ruben Elvas Leitão  
Doutora Elsa Vaz Pereira  
Doutora Isabel Rute Fontinha  
Doutor Nelson Cortez Nunes

**Novembro de 2013**

## **Agradecimentos**

O meu profundo agradecimento aos meus orientadores Doutor Nelson Nunes e Doutora Elsa Vaz Pereira pelo apoio incondicional e disponibilidade para esclarecimento de duvidas, ideias e sugestões de melhoria, bem como pelos conhecimentos transmitidos para resolução de problemas que surgiram ao longo do trabalho.

Um agradecimento muito especial à Engenheira Paula Melo por todo o tempo e ajuda na preparação e realização dos estudos experimentais, bem como na ajuda na interpretação dos resultados obtidos nos diferentes métodos utilizados.

Agradeço toda a ajuda e disponibilização prestada pela Engenheira Patrícia na preparação e realização de métodos experimentais.

Um agradecimento especial a todo o Núcleo de Materiais Metálicos do LNEC por toda a atenção e disponibilização no desenvolvimento da presente dissertação.

Agradeço ao meu irmão Rafael Machado por todo o apoio logístico e incentivo, e à amiga Sílvia Costa por todo o apoio ao longo de todo o trabalho no LNEC.

**Muito Obrigada a Todos, que contribuíram para o sucesso do trabalho final !**

## Resumo

As argamassas cimentícias modificadas com polímeros (PCM) são materiais onde é utilizado um ligante hidráulico modificado com diferentes tipos de polímeros que, ao serem adicionados em quantidade suficiente, alteram e melhoram algumas propriedades das argamassas cimentícias comuns. Estes tipos de materiais são muito utilizados no âmbito de reparações de estruturas de betão danificadas por corrosão das armaduras.

Pretendeu-se com este trabalho contribuir para a compreensão dos mecanismos de atuação de dois polímeros, um co-polímero de estireno-butadieno e um polímero acrílico (composto por estireno, n-butilacrilato e acrilamida), na velocidade de corrosão das armaduras induzida por carbonatação no interior de argamassas cimentícias modificadas com estes dois tipos de polímeros.

O trabalho desenvolvido contribuiu para aumentar o conhecimento da atuação do polímero de estireno-butadieno (SB) e do polímero acrílico (As) na evolução da corrosão no aço de construção em argamassas cimentícias modificadas com estes dois tipos de polímeros. Os resultados obtidos sugerem que o polímero acrílico estudado diminui a velocidade de corrosão das armaduras através do aumento das propriedades de efeito barreira da argamassa à penetração de água.

Relativamente ao polímero estireno-butadieno, foi possível observar a formação de um filme na superfície do aço, ao fim de 110 dias em contacto com a respetiva PCM. Desta forma e tendo em conta os resultados obtidos em estudo anterior [19, 37], sugere-se que este filme interfira com o filme de passivação que habitualmente se forma no aço não ligado em contacto com materiais de matriz cimentícia, o que explicaria o aumento de velocidade de corrosão do aço em contacto com argamassas modificadas com este polímero e carbonatadas, quando comparado com argamassas comuns e sujeitas a um ambiente húmido e rico em oxigénio.

**Palavras-chave:** polímeros, betão, argamassas modificadas com polímeros, inibidores de corrosão

## Abstract

The polymer modified cementitious mortar (PCM) are materials where is used a hydraulic binder modified with different types of polymers that, when added in sufficient quantity alter and improved some properties of cementitious mortar joint. These types of materials are widely used in the context of repair of concrete structures damaged by reinforcement corrosion.

The intention of this work was to contribute to the understanding of the mechanisms of action of two polymers, one co-polymer butadiene-styrene and an acrylic polymer (consisting of styrene, n-butyl acrylate and acrylamide), in the rate of reinforcement corrosion induced carbonation within cementitious mortar modified with the two types of polymers.

The work contributed to increasing knowledge of the role of styrene-butadiene (SB) and the acrylic polymer (As), the evolution of corrosion of the steel construction in cementitious mortars modified with these two types of polymers. The results suggest that the acrylic polymer studied, decreases the corrosion rate of the reinforcement by increasing the barrier properties of the mortar to effect water penetration.

For the styrene-butadiene polymer, it was possible to observe the formation of a film on the steel surface after 110 days in contact with the respective PCM. In this way and considering the results from studies [19, 37], it is suggested that this film interfer with the passivating film which normally form on unalloyed steel materials in contact with the cement matrix, which would explain the increased rate of corrosion of steel in contact with this polymer-modified mortars and carbonated, compared with ordinary mortar and subjected to a moist environment, rich in oxygen.

**Keywords:** polymers, concrete, mortar modified with polymers, corrosion inhibitors

## Glossário

<b>A/C</b>	Razão água/cimento
<b>AFM</b>	Microscópio de Força Atômica
<b>AFm</b>	Fase monofásica composta por $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ na hidratação do cimento
<b>Aft</b>	Fase composta por 3 fases de $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ na hidratação do cimento
<b><math>Al_2O_3</math></b>	Alumina
<b>As</b>	Polímero acrílico
<b>C</b>	Betão de peso normal com massa volúmica entre 2000 e 2800 $kg/m^3$
<b><math>Ca^{2+}</math></b>	íons cálcio
<b><math>Ca(OH)_2</math></b>	Hidróxido de cálcio
<b><math>CaCO_3</math></b>	Carbonato de cálcio ou calcite
<b>CaO</b>	Óxido de cálcio
<b>CM</b>	Pasta cimentícia
<b>CM-1</b>	pasta cimentícia nº1 utilizada no estudo de referência
<b>CO2</b>	Dióxido de carbono
<b>COMP</b>	Modo de visualização no MEV
<b>C-S-H</b>	Fase de silicato de cálcio hidratado
<b>Cu</b>	Cobre
<b>ddp</b>	Diferença de potencial
<b><math>E_{corr}</math></b>	Potencial de corrosão
<b><math>E_{pite}</math></b>	Potencial de início de corrosão por picadas
<b><math>E_{pp}</math></b>	Potencial de início de passivação
<b><math>E_t</math></b>	Potencial de início da região anódica transpassiva
<b>ESEM</b>	Microscópio eletrónico de varrimento ambiental
<b>FeO</b>	Óxido de ferro
<b>FeS</b>	Sulfato de ferro
<b>GD-OES</b>	Espectrómetro de emissão óptica de descarga luminescente
<b><math>H^+</math></b>	íons hidrogénio
<b>HC</b>	Betão pesado com massa volúmica superior a 2800 $kg/m^3$
<b>HR</b>	Humidade relativa
<b>LC</b>	Betão leve com massa volúmica inferior a 2000 $kg/m^3$

<b>MEV</b>	Microscópio eletrônico de varrimento
<b>MEV/EDS</b>	Microscópio eletrônico de varrimento com microanálise de raios-X por dispersão de energia.
<b>MFT</b>	Temperatura mínima de formação do filme polimérico
<b>MnS</b>	Sulfureto de manganês
<b>MO</b>	Microscópio óptico
<b>P/C</b>	Razão polímero/cimento
<b>PCM</b>	Pastas cimentícias modificadas
<b>PCM-As</b>	Pasta cimentícia modificada com polímero acrílico
<b>PCM-SB</b>	Pasta cimentícia modificada com polímero estireno-butadieno
<b>SB</b>	Polímero estireno-butadieno
<b>SCE</b>	Elétrodo padrão de referência de calomelanos
<b>SEI</b>	Modo de visualização no MEV referente aos elétrons secundários
<b>SiC</b>	Carboneto de silício
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de silício
<b>TOPO</b>	Modo de visualização no MEV referente a análise topográfica da amostra

## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Abstract .....	iii
Glossário .....	iv
Índice .....	vi
Índice das Figuras .....	x
Índice das Tabelas .....	xiv
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>1</b>
Introdução .....	1
1.1 Enquadramento teórico e objetivos do trabalho .....	1
1.2 Betão .....	2
Hidratação do cimento .....	3
1.3 Betão Armado/Aço .....	6
Aço para betão armado .....	6
Produção de armaduras .....	7
Inclusões não metálicas .....	7
Características das inclusões .....	8
Corrosão do aço no betão .....	9
Rotura da película de passivação por carbonatação .....	10
Composição do betão .....	13
Compactação e cura .....	13
Condições de exposição .....	13
1.4 Polímeros .....	16
Tipos de polímeros .....	18
Adição de polímeros em betões e argamassas.....	18
Propriedades e aplicações das argamassas modificadas com dispersão polimérica .....	22
Interação polímero-cimento .....	23
Formação da microestrutura em argamassas modificadas com dispersões poliméricas.....	25
Polímero Acrílico .....	29
Polímero estireno-butadieno .....	29
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>33</b>
Métodos e Equipamentos .....	33
2.1 Introdução .....	33

2.2 Preparação metalográfica .....	34
a) Escolha do local da amostra a observar .....	34
b) Corte ou desbaste .....	34
c) Polimento .....	36
d) Ataque químico (Contrastação).....	36
2.3 Microscopia óptica .....	37
Elementos constituintes de um microscópio óptico de reflexão .....	38
2.4 Microscópio Eletrónico por Varrimento .....	38
2.4.1 Princípio de funcionamento .....	40
2.4.2 Detecção de raios-X (EDS) Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X .....	42
2.5 Microscópio de força atómica .....	42
Modo Contacto .....	43
Modo não contacto .....	44
Modo contacto intermitente .....	44
Aplicações e vantagens .....	45
Limitações .....	45
2.6 Curvas de polarização .....	46
2.7 Espectrometria de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES) .....	50
<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>52</b>
Procedimento Experimental .....	52
3.1 Introdução .....	52
3.2 Reagentes e auxiliares .....	53
3.3 Material e equipamento .....	55
3.4 Procedimento experimental .....	56
3.4.1 Tratamento da superfície dos provetes de aço analisados em MEV/EDS, GD-OES e AFM .....	57
Tratamento da superfície do aço para análise da microestrutura em microscopia óptica ..	58
3.4.2 Caracterização dos provetes de aço – Microestrutura .....	59
Análise química .....	60
3.4.3 Preparação das amostras para análise em MEV/EDS, GD-OES e AFM.....	61
3.4.4 Observação ao microscópio eletrónico de varrimento (MEV) .....	66
3.4.5 Observação ao Microscópio de Força Atómica (AFM) .....	67
3.4.6 Observação ao espectrómetro de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES) .....	68
3.7 Estudos Eletroquímicos – Curvas de Polarização .....	68
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>72</b>
Resultados Experimentais .....	72

4.1 Introdução .....	72
4.2 Estudos eletroquímicos .....	73
Soluções não carbonatadas .....	73
Soluções carbonatadas .....	75
4.3 Caracterização química por GD-OES/EDS .....	76
4.3.1 Superfície do aço .....	77
4.3.2 Superfície das PCM .....	80
4.4 Análise superficial por MEV/EDS .....	82
4.4.1 Análise da superfície do aço .....	82
4.4.1.1 Polímero SB .....	82
4.4.1.2 Polímero As .....	83
4.4.1.3 CM .....	84
4.4.1.4 PCM-SB .....	85
4.4.1.5 PCM-As .....	87
4.4.2 Análise da superfície das pastas cimentícias .....	89
4.4.2.1 Polímero SB .....	89
4.4.2.2 Polímero As .....	89
4.4.2.3 CM .....	91
4.4.2.4 PCM-SB .....	91
4.4.2.5 PCM-As .....	92
4.5. Análise superficial por AFM .....	94
4.5.1 Análise da superfície do aço .....	94
4.5.1.1 Aço .....	94
4.5.1.2 CM .....	95
4.5.1.3 PCM-SB .....	96
4.5.1.4 PCM-As .....	97
4.5.2 Superfície das pastas .....	99
4.5.2.1 Polímero SB .....	99
4.5.2.2 Polímero As .....	101
4.5.2.3 CM .....	102
4.5.2.4 PCM-SB .....	104
4.5.2.5 PCM-As.....	105
<b>Capítulo 5 .....</b>	<b>109</b>
Conclusões finais e perspectivas futuras.....	109
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>112</b>
Anexos .....	119
Anexo I – Ficha de segurança do Polímero As .....	120

Anexo II – Ficha Técnica do Polímero SB .....	127
Anexo III – Tabela de classificação dos aços .....	132

## Índice das Figuras

Fig.1.1 - Tipos de Corrosão no aço das armaduras .....	9
Fig.1.2 - Processo de corrosão do aço das armaduras .....	10
Fig.1.3 - Zonas envolvidas no mecanismo da carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade do betão .....	11
Fig.1.4 - Diagrama de Pourbaix .....	12
Fig.1.5 - Influência da HR do ar na velocidade de carbonatação .....	14
Fig.1.6 - Processo de corrosão por carbonatação no aço das armaduras .....	15
Fig.1.7 - Fendas no betão que proporcionam o aparecimento de células de corrosão .....	16
Fig.1.8 - Representação de Polímero .....	17
Fig.1.9 - Diagrama do tipo de polímeros utilizados na modificação de argamassas e betão .....	21
Fig.1.10 - Representação esquemática de soluções de polímero a diferentes concentrações: a) solução diluída; b) concentração limite de diluída para concentrada; c) solução concentrada .....	23
Fig.1.11 - Representação esquemática da ligação de colóides .....	24
Fig.1.12 - Representação esquemática duma micela composta por cadeias poliméricas em dispersão .....	24
Fig.1.13 - Filme polimérico ligando dois agregados: a) em argamassas modificadas com 10% e b) 15% de dispersão éster de estireno acrilato .....	25
Fig.1.14 - Modelo integrado da formação da estrutura sugerido por Beeldens, ilustrado por imagens ESEM .....	27
Fig.1.15 - Fórmula estrutural do polímero SB composto por estireno e 1,3-butadieno .....	30
Fig.1.16 - Densidade de corrente em câmara de humidade das amostras CM-1 e PCM-As .....	32
Fig.2.1 - Sequência do processo de desbaste e polimento .....	36
Fig.2.2 - Microscópio óptico .....	38
Fig.2.3 - Diagrama esquemático dos constituintes do microscópio óptico .....	38
Fig.2.4 - Microscópio eletrónico por varrimento .....	39
Fig.2.5 - Principais componentes do MEV .....	40
Fig.2.6 - Interação do feixe eletrónico com a amostra e reflexão dos eletrões e raios-x .....	41
Fig.2.7 - Esquema do princípio de funcionamento do AFM .....	43
Fig.2.8 - Curva de Polarização típica de um aço ( $E_{corr}$ -potencial de corrosão; $E_{pp}$ -potencial de Início de passivação; $E_t$ -potencial de início da região anódica transpassiva .....	48
Fig.2.9 - Modelo de películas passiva e transpassiva .....	49
Fig.2.10 - Quebra de película passiva pela ação de iões .....	49

Fig.3.1 - Pormenor do método de desbaste e polimento, suspensões de diamante utilizadas no polimento.....	57
Fig.3.2 - Pormenor dos provetes de aço após polimento e exsiccador onde foram guardados os provetes de aço contra agressões ambientais .....	58
Fig.3.3 - Aço ao MO sem ataque químico a uma ampliação 50x, após ataque químico a ampl.500x, aço com presença de inclusão a ampl.500x .....	59
Fig.3.4 - Aço ao MEV e espectro do ponto 7 correspondente a uma inclusão .....	60
Fig.3.5 - Máquina de corte automática Struers Accutom-2 utilizada no corte dos provetes de aço .....	61
Fig.3.6 - Provetes de aço envolvidos em manga termoretrátil e isolados com cola araldite .....	62
Fig.3.7 - Provetes de aço impregnados em resina epóxi e colocados em caixas de rolos fotográficos isolados com fita adesiva isoladora Tesa .....	62
Fig.3.8 - Provetes de aço impregnados em resina epóxi e envoltos em manga termoretrátil colocados em base de esferovite .....	62
Fig.3.9 - Amostras antes de serem colocadas em câmara de humidade (a)) e após cura de 28 dias (b)) .....	63
Fig.3.10 - Amostra de polímero SB após desmoldagem (a)) e amostra de polímero As após desmoldagem (b)) .....	64
Fig.3.11 - Diagrama esquemático da campanha experimental .....	65
Fig.3.12 - Câmara de desumidificação e recobrimento com ouro das amostras .....	66
Fig.3.13 - Imagem do AFM e da superfície do polímero As observada em AFM .....	67
Fig.3.14 - GD-OES utilizado na campanha experimental e superfície do aço em contacto com CM após análise ao GD-OES, vista no MEV .....	68
Fig.3.15 - Célula eletroquímica composta por: a) elétrodo de trabalho; b) elétrodo auxiliar de platina e c) elétrodo de referência de SCE .....	70
Fig.3.16 - Berbequim automático Record – RPD58P utilizado no desbaste dos elétrodos de trabalho .....	70
Fig.3.17 - Elétrodo de trabalho após ataque de corrosão em solução de carbonato de cálcio a pH 8,5 e solução de hidróxido de cálcio e polímero As após estudo eletroquímico .....	71
Fig.4.1 - Curvas de polarização do aço a pH 11,0 nas respetivas soluções: Ca(OH) <sub>2</sub> – solução saturada de hidróxido de cálcio; SB-solução de polímero SB; As-solução de polímero As; PCM-SB - solução de pasta cimentícia modificada com polímero SB; PCM-As - solução de pasta cimentícia modificada com polímero As .....	73
Fig.4.2 - Diagrama de Pourbaix com representação do pH 11,0 e pH 8,5 das soluções simulativas das PCM's.em solução de Ca(OH) <sub>2</sub> e polímero As .....	74

Fig.4.3 - Curvas de polarização do aço a pH 8,5 nas respetivas soluções: CaCO <sub>3</sub> -solução saturada de carbonato de cálcio; SB-solução de polímero SB; As-solução de polímero As; PCM-SB – solução de pasta cimentícia modificada com polímero SB; PCM-As – solução de pasta cimentícia modificada com polímero As .....	75
Fig.4.4 - Percentagem do elemento Ferro detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respetivas amostras, em função da profundidade de desbaste .....	77
Fig.4.5 - Percentagem do elemento Carbono detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respetivas amostras, em função da profundidade de desbaste .....	77
Fig.4.6 - Percentagem do elemento Alumínio detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respetivas amostras, em função da profundidade de desbaste .....	78
Fig.4.7 - Percentagem do elemento Silício detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respetivas amostras, em função da profundidade de desbaste .....	78
Fig.4.8 - Percentagem do elemento Ferro detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade de desbaste .....	80
Fig.4.9 - Percentagem do elemento Carbono detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade de desbaste .....	80
Fig.4.10 - Percentagem do elemento Alumínio detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade de desbaste .....	81
Fig.4.11 - Percentagem do elemento Silício detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade de desbaste .....	81
Fig.4.12 - Superfície do aço em contacto com o polímero SB e respetivos espetros de 2 zonas distintas .....	83
Fig.4.13 - Superfície do aço em contacto com o polímero As e respetivos espetros de 2 zonas distintas (ponto 1 e ponto2) .....	84
Fig.4.14 - Superfície do aço em contacto com a CM e respetivos espetros de 2 zonas distintas (ponto 1 e ponto2) .....	85
Fig.4.15 - Análise da superfície do aço após cura de 35 dias da PCM-SB ao MEV com caracterização química de 2 pontos distintos .....	86
Fig.4.16 - Análise ao MEV da superfície do aço em contacto com PCM-SB após 110 dias de cura .....	86
Fig.4.17 - Análise da superfície do aço em contacto com a PCM-As após 35 dias de cura e respetivos espetros de 3 zonas distintas (ponto 1, ponto 2 e ponto 3) .....	87
Fig.4.18 - Análise da superfície do aço em contacto com a PCM-As após 110 dias de cura e respetivos espetros de 3 zonas distintas (ponto1, ponto 2 e ponto 3) .....	88
Fig.4.19 - Superfície do polímero SB em contacto com o aço e respetivo espetro geral da superfície do mesmo .....	89

Fig.4.20 - Observação ao MEV da superfície do polímero As em contacto com o aço e respetivos espectros de 3 zonas distintas (ponto 1, ponto 2 e ponto 3) .....	90
Fig.4.21 - Superfície da CM em contacto com o aço observada ao MEV .....	91
Fig.4.22 - Análise da PCM-SB após 35 dias de cura e respetivos de 2 pontos distintos (ponto 1 e ponto 2) .....	92
Fig.4.23 - Análise da PCM-As após 35 dias de cura e respetivos espectros de 3 zonas distintas (ponto 1, ponto 2 e ponto 3) .....	93
Fig.4.24 - Análise topográfica da superfície do aço ao AFM .....	94
Fig.4.25 - Análise topográfica da superfície do aço ao AFM representada a 3D .....	95
Fig.4.26 - Superfície do aço em contacto com a CM ao AFM .....	95
Fig.4.27 - Superfície do aço em contacto com a CM ao AFM representada a 3D .....	96
Fig.4.28 - Superfície do aço em contacto com a PCM-SB ao AFM .....	96
Fig.4.29 - Superfície do aço em contacto com a PCM-SB ao AFM representada a 3D .....	97
Fig.4.30 - Superfície do aço em contacto com a PCM-As ao AFM .....	98
Fig.4.31 - Superfície do aço em contacto com a PCM-As ao AFM representada a 3D .....	98
Fig.4.32 - Análise da superfície do aço em contacto com a PCM-As após 110 dias de cura com representação da zona analisada ao AFM .....	99
Fig.4.33 - Superfície do polímero SB ao AFM .....	99
Fig.4.34 - Superfície do polímero SB ao AFM representada em 3D .....	100
Fig.4.35 - Superfície do polímero SB observada ao MEV com destaque da zona observada ao AFM .....	100
Fig.4.36 - Superfície do polímero As ao AFM .....	101
Fig.4.37 - Superfície do polímero As ao AFM representada em 3D .....	101
Fig.4.38 - Observação ao MEV da superfície do polímero As com destaque da zona analisada ao AFM .....	102
Fig.4.39 - Superfície da CM em contacto com a superfície do aço ao AFM .....	102
Fig.4.40 - Superfície da CM em contacto com a superfície do aço ao AFM representada em 3D.....	103
Fig.4.41 - Superfície da CM em contacto com o aço observada ao MEV e representação da zona analisada ao AFM .....	103
Fig.4.42 - Superfície da PCM-SB ao AFM .....	104
Fig.4.43 - Superfície da PCM-SB ao AFM representada em 3D .....	104
Fig.4.44 – Análise da PCM-SB ao MEV .....	105
Fig.4.45 - Superfície da PCM-As ao AFM .....	105
Fig.4.46 - Superfície da PCM-As ao AFM representada em 3D .....	106
Fig.4.47 - Análise da PCM-As após 35 dias de cura e identificação da zona analisada ao AFM.	106

## Índice de tabelas

Tabela 3.1 – Características químicas e físicas do cimento CEM I 42,5R .....	53
Tabela 3.2 – Características do polímero As, segundo Ficha técnica .....	54
Tabela 3.3 – Características do polímero SB, segundo Ficha técnica .....	54
Tabela 3.4 – Descrição de micro ataque .....	58
Tabela 3.5 – Composição química do aço em estudo .....	60
Tabela 3.6 – Composição das amostras .....	63
Tabela 3.7 – Composição das soluções simulativas com base nas razões P/C=0,05 e A/C=0,4 ..	69
Tabela 4.1 – Resultados obtidos nos estudos eletroquímicos e análise de superfície por GD-OES .....	107
Tabela 4.2 – Resultados obtidos na análise de superfície por MEV/EDS e AFM .....	108

## Capítulo 1

### Introdução

#### 1.1. Enquadramento teórico e objetivos do trabalho

O betão armado é suscetível a diversos tipos de degradação, sendo a corrosão das armaduras o tipo de degradação mais comum. O aço no interior do betão encontra-se no estado passivo devido à elevada alcalinidade da pasta cimentícia.

A degradação por corrosão deve-se principalmente a dois mecanismos: à carbonatação, onde a penetração do dióxido de carbono ambiental conduz à perda de alcalinidade do betão e à penetração de iões cloreto, principalmente em ambientes marítimos e zonas circundantes. Estes dois mecanismos, juntamente com a presença de humidade e de oxigénio, provocam a rotura da película passivante e a consequente corrosão das armaduras.

As armaduras corroídas originam produtos expansivos que ao ultrapassarem a resistência à tração do betão, causam o aumento das tensões internas deste, levando à fendilhação, destacamento do material de recobrimento das armaduras e à redução da secção dos varões de aço, alterando a capacidade resistente do betão [1, 2].

Uma das formas de melhorar as características do betão, nomeadamente as referentes à degradação por corrosão das armaduras, é a adição de adjuvantes, entre eles, os polímeros.

As argamassas cimentícias modificadas com polímeros (PCM's) são muito utilizadas no âmbito de reparações de estruturas de betão danificadas por corrosão das armaduras.

As PCM são argamassas onde é utilizado um ligante hidráulico modificado com diferentes tipos de polímeros que, ao serem adicionados em quantidade suficiente, alteram e melhoram propriedades das argamassas cimentícias comuns, nomeadamente em termos de resistência e durabilidade.

Pretendeu-se com este trabalho contribuir para a compreensão dos mecanismos de atuação de dois polímeros, o estireno-butadieno e um polímero acrílico, na velocidade de corrosão das armaduras induzida por carbonatação no interior de argamassas cimentícias modificadas com estes dois tipos de polímeros.

## 1.2. Betão

O betão é o material mais usado na construção civil, composto por uma mistura de cimento, pedra, areia e água, além de outros materiais como os aditivos.

O betão é constituído essencialmente por três elementos distintos: o ligante (cimento), o material inerte (partículas sólidas) e a água. Como partículas sólidas são utilizadas normalmente cascalho, gravilha, brita e escórias e, se se desejar um betão mais compacto, utilizam-se areias para preencher os espaços vazios. Uma mistura homogénea destes três constituintes permite obter um betão com consistência de terra húmida. O endurecimento do betão começa poucas horas após o seu fabrico e atinge, aos 28 dias de idade, cerca de 60 a 90% da sua resistência final, dependendo do tipo de cimento e do tipo de cura utilizado [3, 4].

Nos elementos sujeitos à tração, torna-se necessário reforçar o betão com armaduras de aço, designando-se o betão como betão armado. A armadura metálica é responsável por resistir aos esforços de tração enquanto que o betão resiste aos esforços de compressão.

Os moldes para as construções de betão, ou cofragens, são geralmente de madeira, de chapa de ferro ou telas metálicas de malha fina e permitem desenhar os elementos constituintes com a forma desejada.

A água representa um papel importante na hidratação do cimento e é essencial para a trabalhabilidade da mistura fresca, reagindo com as partículas de cimento não hidratado formando a matriz de cimento hidratada e uma rede de poros capilares [5].

Além dos três constituintes essenciais, é comum adicionarem-se adjuvantes, que têm como objetivo melhorar as propriedades do betão. Os adjuvantes são classificados em função da sua atuação sobre o betão. Assim, há os redutores de água (plastificantes), os redutores de água de alta gama (superplastificantes), introdutores de ar (para garantir a durabilidade do betão a temperaturas negativas), os retentores de água (reduzem a exsudação), os aceleradores de presa, os retardadores de presa, os aceleradores de endurecimento e os adjuvantes expansivos (fazem aumentar o volume quando o betão ainda está fresco e garantem um endurecimento perfeito) [4,6].

As argamassas são materiais de construção constituídos essencialmente por um ligante, agregados finos e água, com adição ou não de aditivos, com propriedades de aderência e

endurecimento. As pastas cimentícias são apenas constituídas pelo elemento ligante e água, com possível adição de aditivos.

Existem diversas classificações para os betões, consoante a característica principal que esteja em causa. Por exemplo um betão pode ser classificado em função da sua massa volúmica ( $\text{kg/m}^3$ ), e pode ser [4]:

- betão leve (LC) aquele que possui uma massa volúmica inferior a  $2000 \text{ kg/m}^3$ ;
- betão pesado (HC), aquele que possui uma massa volúmica superior a  $2800 \text{ kg/m}^3$ ;
- betão de peso normal (C), situa-se entre  $2000$  e  $2800 \text{ kg/m}^3$

Um betão leve possui inertes de partículas sólidas leves, como a esferovite, cortiça ou argila expandida, apresentando vantagens como o seu baixo peso, ser isolante térmico e melhorar a resistência ao fogo. Apresenta no entanto a desvantagem de possuir resistências mecânicas inferiores e menor módulo de elasticidade (isto é, maior deformabilidade). Este tipo de betão é aplicado em divisórias, enchimentos de laje, pavimentos e na pré-fabricação [3, 4].

Nos betões pesados são utilizados inertes pesados como basaltos, barita e magnetite e são aplicados para absorver a radiação em laboratórios, instalações de radiologia, oncologia e hospitais [3].

### **Hidratação do cimento**

O processo mais importante da fabricação do betão é a hidratação do cimento, é nesta fase que o betão adquire as suas propriedades mais relevantes em termos de força e durabilidade. A natureza dos produtos adicionados ao cimento alteram as reações de hidratação do cimento, devido às interações químicas e físicas que ocorrem entre o cimento hidratado e os produtos adicionados. Como consequência, a cinética das reações de hidratação e a morfologia dos produtos de hidratação podem ser alterados [7].

Na mistura fresca a razão água/cimento é um fator importante no desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento hidratada. Uma maior razão água /cimento implica a ocorrência de processos de difusão durante a hidratação, em que a zona de interface que envolve os agregados pode ser caracterizada como uma zona heterogénea com gradiente de porosidade das fases anidra e hidratada [8].

Segundo estudos microestruturais, o processo de hidratação do cimento pode ser dividido em 5 fases. A fase 1 e 2 correspondem ao período inicial, até cerca de 3 horas após a mistura. Fase 3 e

4 correspondem ao período intermédio, em que cerca de 30% do cimento reage (até 24 horas da hidratação). A fase 5 é o período tardio da hidratação. O desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento é dominado pela formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Devido à baixa concentração de silicatos em solução, o C-S-H começa a precipitar à volta dos grãos de cimento [5].

Inicialmente, é formada à superfície das partículas de cimento, uma película coloidal amorfa tipo “gel” rica em alumina e sílica.

Durante o período de hidratação intermédio forma-se uma película de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) à volta das partículas de cimento, deixando espaços entre as partículas de cimento não hidratadas e a pasta já hidratada. A concentração dos iões de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) em solução é muito maior que a de sílica, provocando uma inibição na nucleação do  $\text{Ca(OH)}_2$ . Por conseguinte, o hidróxido de cálcio, que forma grandes cristais, é precipitado preferencialmente em poros abertos, a partir das partículas de cimento não hidratadas.

Durante o período final de hidratação, a permeabilidade da pasta hidratada diminui e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) inicia a sua deposição no interior da pasta.

Durante toda a fase de hidratação do cimento, a pasta cimentícia hidratada é composta basicamente por:

- Silicato de cálcio hidratado (C-S-H);
- Fase AFt (tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado);
- Fase AFm (mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado);
- Fase ferrítica;
- Cristais de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ );
- Compostos de cimento não hidratados;
- Água nos poros da estrutura.

A fase constituída por C-S-H é a mais importante nos produtos de hidratação do cimento, perfazendo entre 50 a 60% do volume total de sólidos presentes numa pasta cimentícia completamente hidratada [5].

Os cristais de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), também designados por portlandite, representam cerca de 20-25% do volume total de sólidos nas pastas cimentícias hidratadas e são consideradas as fases mais fracas da matriz cimentícia. São responsáveis pela elevada alcalinidade da pasta de

cimento (pH entre 12 e 13). Reagem com o dióxido de carbono, ( $\text{CO}_2$ ), atmosférico originando calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), provocando uma diminuição do valor do pH para cerca de 8.

A estrutura porosa de argamassas cimentícias hidratadas tem um impacto importante nas propriedades mecânicas, físicas e na durabilidade do material. As argamassas cimentícias hidratadas são constituídas por diversos tipos de poros, que podem variar em tamanho, forma e origem.

Materiais com porosidades totais semelhantes, diferentes estruturas porosas e diferente distribuição do tamanho dos poros, podem afetar o comportamento do material final de maneiras diferentes, por esta razão continuam a ser realizados estudos para melhor compreender a estrutura porosa, o alinhamento das propriedades macroscópicas e o comportamento na caracterização da estrutura porosa [5].

Na matriz da pasta cimentícia, geralmente são considerados 3 tipos de poros: o espaço interpelícula da fase C-S-H, os poros capilares e os espaços vazios.

- O espaço interpelícula na fase C-S-H representa cerca de 28% da fase sólida do C-S-H, em que o tamanho dos poros varia entre 5 e 25 Angstroms. Este tipo de poros é muito pequeno para ter um efeito adverso na força e permeabilidade da argamassa, no entanto podem reter a água através das ligações de hidrogénio. Existem determinadas técnicas de secagem, que permitem remover a água retida, influenciando assim a microestrutura.
- Os poros capilares representam o espaço não preenchido pelos compostos sólidos nas argamassas cimentícias hidratadas, ou seja, o espaço deixado pela água inicial que preenchia os espaços entre os grãos de cimento. A porosidade capilar depende da razão inicial água/cimento (A/C) e do grau de hidratação da pasta cimentícia. Este tipo de poros é influenciado pelo tempo de hidratação e pela precipitação dos hidratos de cimento na água inicial nos espaços, variando de tamanho entre 2nm e 10 $\mu\text{m}$ .
- Os espaços vazios são geralmente de forma esférica e devem-se ao facto de o ar poder ficar retido durante a mistura, ou à presença do ar na água da mistura, nos agregados ou nos espaços intergranulares do cimento húmido ou dos agregados.

No processo de hidratação do cimento, após 3 horas de hidratação, a precipitação da fase C-S-H à volta dos grãos de cimento é acelerada, enquanto que a formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ocorre preferencialmente nos espaços dos poros abertos.

À medida que a quantidade de partículas de cimento não hidratado decresce e as reações são controladas por fenômenos de difusão e químicos no estado de desaceleração, a velocidade de hidratação baixa. No entanto mesmo durante o período final, as reações de hidratação continuam lentamente enquanto a água estiver disponível. A velocidade de hidratação é fortemente influenciada pela presença de polímeros solúveis em água [5].

Num betão hidratado existe sempre uma solução intersticial na estrutura porosa que tem um papel importante na durabilidade deste material, como será descrito em maior detalhe em seguida.

### **1.3. Betão Armado / Aço**

No betão armado são utilizadas armaduras fabricadas a partir do aço, embora existam atualmente também armaduras de fibra de vidro e fibras de carbono.

O aço é composto por ferro, impurezas e vários elementos de liga, adicionados em diferentes proporções para que a liga atinja as propriedades requeridas.

O principal componente não metálico do aço é o carbono, elemento que influencia significativamente a resistência e deformabilidade do aço. Os outros componentes principais da liga são: manganês, silício, cromo, níquel, cobre e alumínio [9].

#### **Aço para betão armado**

Consoante o teor em elementos de liga, os aços são classificados em [9]:

- Aços não ligados (também designados por aços carbono), contêm percentagem de elementos de liga inferior a 2,5%;
- Aços baixa liga, com elementos de liga inferior a 5%;
- Aços ligados, compostos por elementos de liga superior a 5%.

De uma forma geral, todos os tipos de aço para betão armado são aços não ligados, contendo um baixo teor em elementos de liga.

As propriedades mecânicas do aço, como a resistência e deformabilidade, a soldabilidade, a aptidão para a dobragem e a aptidão para tratamento térmico, dependem quase totalmente do teor em carbono, sendo que para as armaduras ordinárias, este teor é da ordem de 0,15 a 0,20% [9].

## **Produção de Armaduras**

O processo de produção das armaduras passa por diferentes fases. Numa primeira fase, os “lingotes” (metal vazado) são sujeitos a uma laminagem a quente, sendo então transformados no “produto base”.

A partir do produto base, os varões podem ser obtidos por simples laminagem a quente ou por laminagem a quente seguida de endurecimento a frio. No primeiro caso, o aço é designado por laminado a quente, no segundo caso o aço é designado por aço endurecido a frio.

Uma terceira forma de produzir varões de aço consiste no designado processo de têmpera (laminagem a quente e tratamento térmico superficial através de água na linha de laminagem). Trata-se de um tratamento térmico de acabamento após a laminagem em que os varões são submetidos a um arrefecimento rápido (têmpera). Este processo conduz a uma alteração da estrutura interna do aço, aumentando-lhe a resistência e conferindo-lhe uma excelente soldabilidade e ductilidade, sem necessidade de adicionar componentes de liga.

Os aços de baixa liga são aços carbono acrescidos de elementos de liga (Nióbio, Manganês, Cobre, Silício, etc.) em pequenas quantidades, com teor de carbono da ordem de 0,20%. Estas adições garantem ao aço um aumento da sua resistência mecânica, permitindo ainda, uma boa soldabilidade.

Durante o processo de fabricação do aço são geradas inclusões não metálicas, impossíveis de eliminar, tornando os aços mais susceptíveis à ação corrosiva de qualquer meio, até mesmo o ar. É assim de suma importância a caracterização do tipo de inclusões não metálicas, pois elas irão influenciar as propriedades do aço [9].

As inclusões não metálicas podem ser observadas através de microscópio óptico, da superfície do aço após devida preparação metalográfica.

## **Inclusões não metálicas**

São denominadas inclusões não metálicas, as partículas de compostos com diferentes composições químicas (óxidos, sulfetos, silicatos, nitretos, etc) que surgem na matriz dos diferentes tipos de aço, como consequência dos processos de fabrico dessas ligas ferrosas, geralmente ainda no estado líquido, que muitas vezes não permitem a eliminação completa dessas impurezas, provenientes de diversas fontes (matéria-prima, condições ambientais durante a fabricação e outras), ficando assim retidas no material após todos os processos de fabricação,

no alto-forno, aciaria, lingotamento contínuo e processos de conformação mecânica (laminação, trefilação e outros).

Estas partículas apresentam características peculiares, afetando as propriedades mecânicas e químicas dos aços. As inclusões geradas durante o processo de fabricação podem ser classificadas como **endógenas**, resultantes do processo de desoxidação do aço ou partículas que se precipitam durante o arrefecimento e solidificação do aço, ou **exógenas**, que surgem principalmente como consequência de reações químicas incidentais (reoxidação) e de interação mecânica do aço líquido com o que está em volta: aprisionamento da escória flutuante e erosão do revestimento refratário [10].

### **Características das inclusões**

As inclusões não metálicas mais comumente encontradas nos aços são partículas de óxidos, incluindo alumina ( $Al_2O_3$ ), possuindo contornos agudos que atuam como pontos para a iniciação de fissuras e consequente degradação das propriedades dos aços. Quanto maior o teor de enxofre e oxigênio nos aços, maior a presença dessas inclusões.

A fração volumétrica e o tamanho das inclusões são duas das principais características que determinam se as inclusões são mais ou menos nocivas às propriedades dos aços. Quando as inclusões estão alinhadas, geralmente o seu efeito nas propriedades do aço é mais nocivo do que quando estão aleatoriamente dispersas. O tamanho crítico das inclusões é normalmente definido como aquele acima do qual essas inclusões podem causar a falha dos produtos de aço. Este tamanho crítico varia de acordo com o tipo de propriedade analisada, nomeadamente na resistência à fadiga, soldabilidade, tenacidade à fratura, conformabilidade e resistência à corrosão. No caso da corrosão, as inclusões vão aumentar a susceptibilidade dos aços à ação corrosiva de qualquer meio, até mesmo ao ar.

As inclusões com composição química totalmente distinta da matriz do aço possuem características físico-químicas completamente distintas, proporcionando a possibilidade de ataque corrosivo localizado (causado por picadas), principalmente na interface inclusão-matriz, que é uma região de alta energia, onde os átomos estão mais desordenados e as ligações químicas não são tão fortes [10, 11].

## Corrosão do aço no betão

A facilidade de fabrico e aplicação, aliado à sua baixa manutenção e ao desempenho eficaz, fizeram do betão o material preferido na construção e aplicação em todo o tipo de estruturas. No entanto, quando empregue sob condições de exposição desfavoráveis, o betão armado pode sofrer uma redução significativa na durabilidade.

O aço no betão está normalmente protegido devido à formação de uma película constituída na sua maioria por óxidos de ferro na interface aço/betão. A ação protetora desta película designada por passivante é assegurada pela elevada alcalinidade do betão (pH 13-14).

A rotura da película de passivação do aço pode ocorrer devido a fatores, tais como [12, 14]:

- Presença de agentes despассивantes, principalmente cloretos, em quantidade suficiente para que haja destruição da película passivante;
- Decréscimo do pH do betão a valores inferiores a 9,5 – 8, principalmente por ação do dióxido de carbono atmosférico (carbonatação).

A presença de iões cloreto no meio ambiente, ou a sua adição durante a fabricação do betão, pode destruir a passivação do aço e originar a corrosão das armaduras, a qual pode ocorrer sob várias formas: corrosão localizada, corrosão generalizada ou uniforme e corrosão localizada sob tensão [12].

Na figura 1.1 apresenta-se de forma esquemática, uma armadura no interior do betão. A corrosão por ação de carbonatação é, em geral, do tipo generalizada, ao passo que a corrosão por ação dos iões cloreto é geralmente do tipo localizada. Pode também existir corrosão sob tensão em situação em que o aço se encontra sob a ação de forças atuantes, como é o caso do aço de pré-esforço.



Fig. 1.1 Tipos de corrosão no aço das armaduras [15].

Uma vez iniciada a despassivação das armaduras, a corrosão do aço desenvolve-se sempre que exista água e oxigénio à superfície, como demonstrado na figura 1.2:

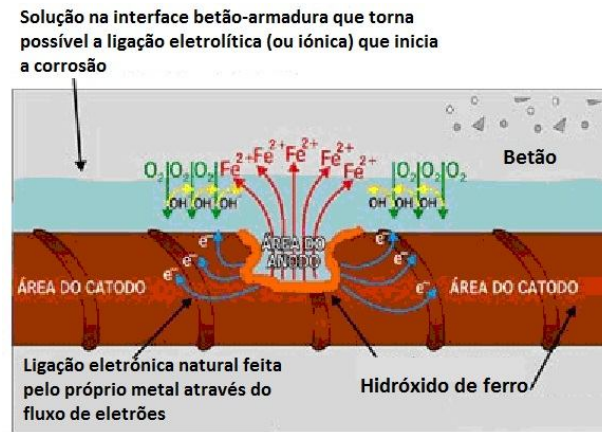


Fig.1.2 Processo de corrosão do aço das armaduras [16].

Na corrosão do aço no betão podem formar-se macro e microcélulas. As microcélulas são criadas por heterogeneidades do aço à superfície da armadura, tais como imperfeições na rede cristalina, inclusões, tensões residuais e ainda por heterogeneidades na distribuição de iões contaminantes à superfície das armaduras.

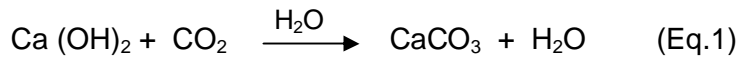
A existência de diferenças de potencial detetáveis nas várias zonas das armaduras, que por vezes permitem delimitar zonas ativas e passivas, confirma a formação efetiva de macrocélulas junto da superfície das armaduras. Embora estas células possam dar início à corrosão localizada, a sua ação é particularmente importante na progressão da corrosão [12].

A corrosão das armaduras é um fenómeno dinâmico, que a partir do momento em que se dá a rotura da passivação, evolui no tempo originando, mais tarde ou mais cedo, a degradação das estruturas, desde que, entretanto não tenham sido tomadas medidas que o evitem.

### Rotura da película de passivação por carbonatação

A carbonatação do betão armado é mais relevante em meios citadinos, em que o dióxido de carbono da atmosfera (cerca de 0,03 a 0,1%) em contacto com as estruturas de betão armado penetra nos poros do betão, reagindo com o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) na presença da água,

consumindo-o e originando o composto carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), o que resulta na diminuição da alcalinidade da solução nos poros [17, 18].



Na fig.1.3, pode-se observar as variações das concentrações dos produtos e dos reagentes da equação 1 ao longo da profundidade do betão. Consoante a concentração destes produtos ou reagentes, o recobrimento pode ser dividido em três zonas com valores de pH distintos: zona carbonatada, frente de carbonatação e zona não carbonatada.

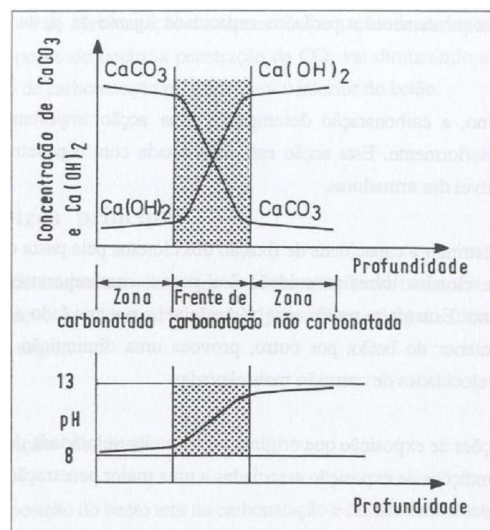


Fig.1.3 Zonas envolvidas no mecanismo de carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade do betão [19].

Considera-se frente de carbonatação no betão, a linha que limita a zona onde o fenómeno da carbonatação reduziu a alcalinidade do betão detetável pela viragem do indicador de fenolftaleína, de rosa para incolor, com o valor de pH entre 9 a 10. Esta linha pode desenvolver-se de diferentes modos e quando alcança as armaduras dá-se a despassivação destas, podendo iniciar-se a corrosão [19].

A carbonatação, reação do dióxido de carbono com os hidróxidos de cálcio do betão, modifica lentamente a estrutura do betão reduzindo o seu pH e o volume dos poros, com conseqüente alteração do seu comportamento. Ainda que do ponto de vista do comportamento mecânico e químico as alterações introduzidas sejam benéficas, pois aumentam a resistência mecânica e química do betão, o mesmo não acontece com a corrosão, pois a sua ação traduz-se numa diminuição do valor de pH, criando as condições termodinâmicas favoráveis à despassivação do aço das armaduras [12].

Na figura 1.4 apresenta-se o diagrama de Pourbaix para o ferro, onde se pode observar o efeito do pH na corrosão deste metal e o comportamento termodinâmico da passivação do aço decorrente da elevada alcalinidade no betão.

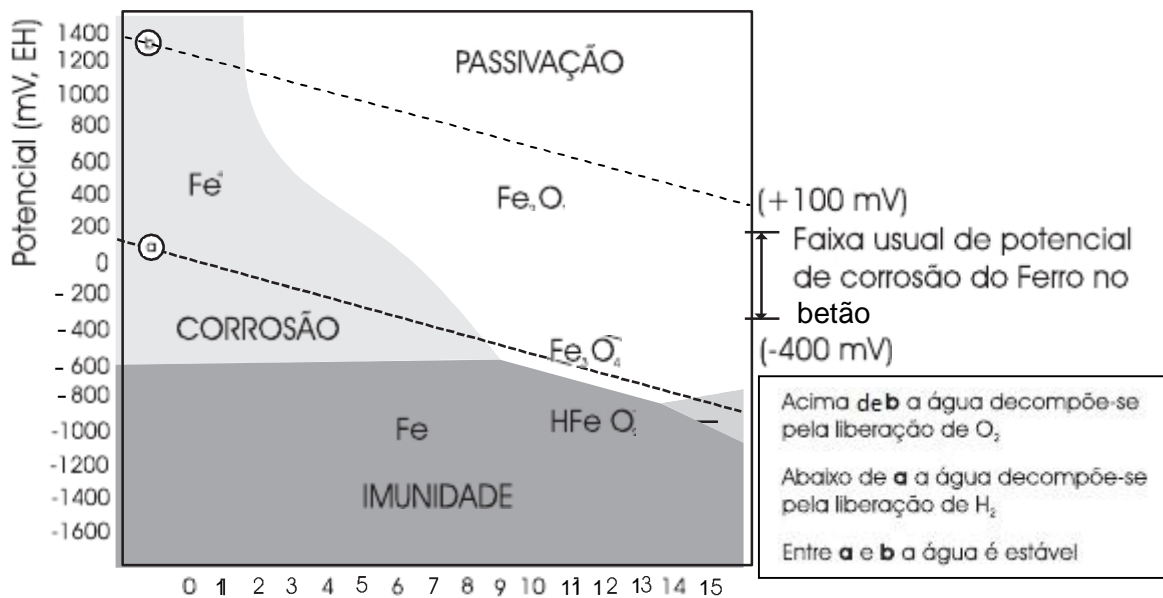


Fig. 1.4 – Diagrama de Pourbaix [20, 21].

O diagrama de potencial de equilíbrio-pH para o sistema Ferro-água, permite identificar se o aço se encontra numa região passiva, ativa ou de imunidade, em relação à corrosão. Pode-se distinguir três regiões: corrosão, passivação e imunidade, delimitando os domínios para o sistema ferro-água.

Para valores de pH entre 12 e 13, na presença de oxigénio, os potenciais de corrosão do ferro situam-se normalmente entre 100mV e -400mV, em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio, correspondendo ao domínio de passividade. É o que acontece com o aço no betão, quando são formadas as películas passivantes de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hidratados ou não). A região de corrosão, onde o ferro se dissolve formando iões  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , representa situações onde pode ocorrer corrosão do aço no betão, principalmente para pH inferior a 9 e potenciais entre -250mV e -600mV. Na região de imunidade, para valores de potenciais muito negativos (inferiores a -600mV), o ferro metálico é a fase estável e não ocorre corrosão, e pode ser conseguida através da aplicação da proteção catódica das armaduras [12].

A progressão da carbonatação praticamente não ocorre em betão seco, pois o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) necessita de água para reagir com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nem ocorre em betão saturado, pois é muito

reduzido o acesso do ar contendo dióxido de carbono e a difusão do mesmo na água é cerca de  $10^4$  vezes menor do que no ar. Assim sendo, a progressão da carbonatação depende de vários fatores, tais como:

- Composição do betão;
- Compactação e cura;
- Condições de exposição [12].

### **Composição do betão**

A progressão da carbonatação é influenciada pela composição do betão, nomeadamente a estrutura porosa do betão e a capacidade de fixação do  $\text{CO}_2$  pela pasta de cimento.

A porosidade do betão está dependente da relação água/cimento, sendo que, quanto maior a sua relação, maior a porosidade aberta, e conseqüentemente, maior a progressão da carbonatação.

A capacidade de fixação do  $\text{CO}_2$  do betão é determinada pela quantidade de substâncias carbonatáveis, essencialmente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que vão reagir com o  $\text{CO}_2$ . Como tal, quanto maior a quantidade destas substâncias menor será a velocidade de carbonatação [12].

### **Compactação e cura**

Sendo o recobrimento do betão sobre a armadura a principal barreira física à entrada de agentes agressivos no betão, é essencial obter uma boa compactação do betão e uma cura correta, por forma a se conseguir um recobrimento de boa qualidade. Um betão poroso e/ou fissurado, possibilita uma maior progressão da carbonatação.

### **Condições de exposição**

A progressão da carbonatação também é influenciada pela humidade relativa (HR) do betão que depende das condições de exposição do betão. A velocidade de progressão da carbonatação ocorre de forma mais acentuada em ambientes de humidade relativa entre os 50 e os 70%. Na Figura 1.5 destaca-se que, para valores extremos de HR não se dá a progressão da carbonatação, e que esta só se efectua num intervalo restrito de HR [12].

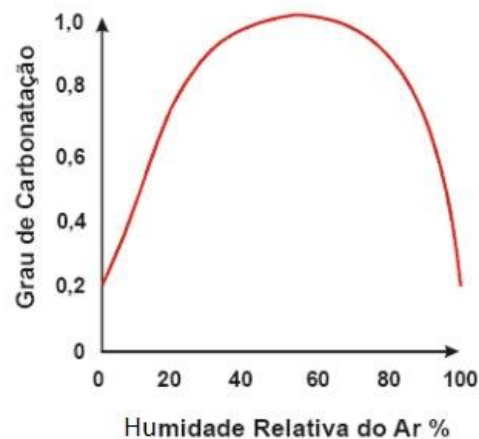


Fig.1.5 – Influência da HR do ar na velocidade de carbonatação (adaptado de [12]).

Nos ambientes em que a concentração de  $\text{CO}_2$  é mais elevada do que na atmosfera, entre 0,03 e 0,1%, como em garagens subterrâneas, a progressão da carbonatação é mais elevada devido à maior diferença de concentração de  $\text{CO}_2$  entre o interior e o exterior do betão [12].

Outra condição de exposição que influencia a progressão da carbonatação é a temperatura, verificando-se que quanto mais elevada, maior será a progressão da carbonatação, pois a temperatura acelera a velocidade das reacções associadas. Este efeito foi demonstrado por Uomoto et al. em ensaios experimentais [5, 18].

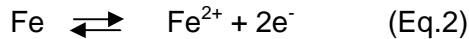
Sendo a carbonatação um mecanismo de degradação, a corrosão do aço incorporado no betão é um processo electroquímico que envolve correntes eléctricas e reacções químicas, dando-se logo após a despassivação das armaduras, desde que estejam reunidas determinadas condições.

Para que a corrosão ocorra é necessário a presença de elementos, como:

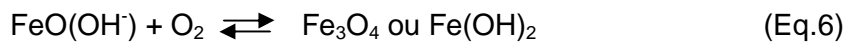
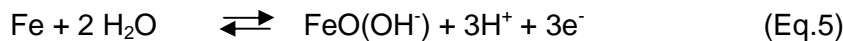
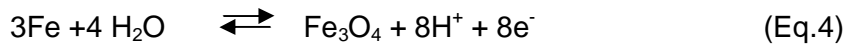
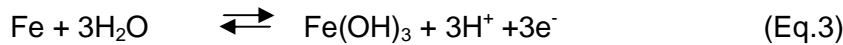
- Ânodo - onde ocorre a oxidação electroquímica;
- Cátodo - onde ocorre a redução electroquímica;
- Eletrólito - por onde circula a corrente iónica.

O eletrólito no betão é constituído basicamente pela solução intersticial aquosa que contém iões em solução. Estes três elementos formam entre si um circuito fechado, que dependendo da diferença de potencial (ddp) aplicada, assim ocorrerá corrosão. A presença de agentes agressivos no eletrólito, tais como o  $\text{CO}_2$ , acentua a ddp e facilitam a dissolução da camada de passivação. Nas zonas anódicas (regiões corroídas) ocorre a dissolução do metal a partir da superfície (Eq.2). Nas zonas catódicas (não corroídas) ocorre redução do oxigénio (Eq.7 e Eq.8).

Reação anódica principal [12, 13]:



Dependendo da disponibilidade de oxigénio e das condições de humidade do meio envolvente, podem formar-se diferentes produtos de corrosão, segundo reações anódicas secundárias [12]:



Os produtos de corrosão provenientes das reações anódicas secundárias podem também formar películas protetoras à superfície do aço. As reações secundárias envolvem a libertação de hidrogénio ( $\text{H}^+$ ) o que em condições de agitação deficiente, como no caso do betão, pode originar acidez local na zona anódica, não havendo contudo alteração do pH total do meio.

Como reações catódicas podem considerar-se as seguintes [12, 13]:



O processo catódico ocorre na interface betão / armadura e depende da disponibilidade de oxigénio dissolvido e do pH na interface dos dois materiais. A ocorrência de fendas no betão permite o rápido acesso das substâncias agressivas ao nível das armaduras, originando células de corrosão (Fig.1.6).

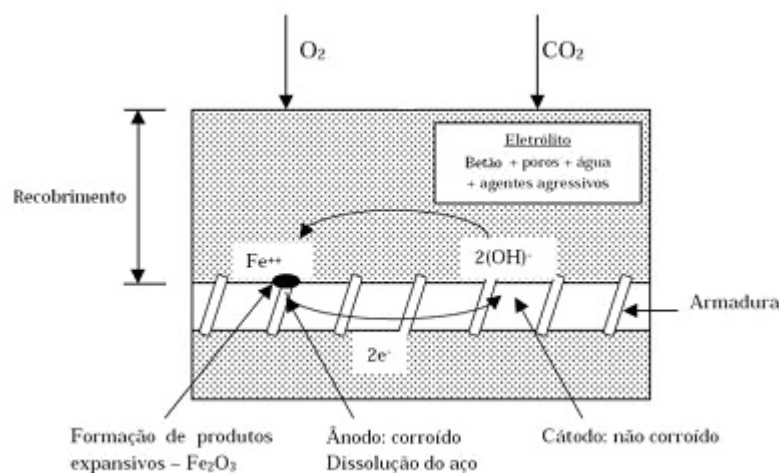


Fig.1.6 – Processo de corrosão por carbonatação no aço das armaduras [22].

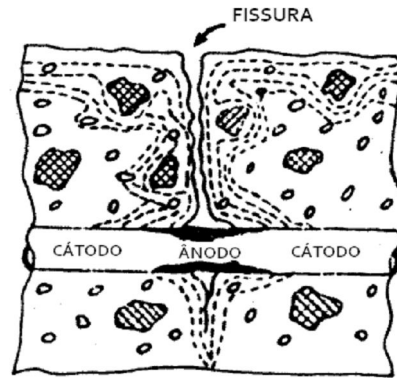


Fig.1.7 – Fendas no betão que proporcionam o aparecimento de células de corrosão [22].

Todos os processos envolvidos na perda da passivação das armaduras são principalmente controlados por fenómenos de difusão. A carbonatação é controlada pela difusão do dióxido de carbono, a penetração de cloretos pela difusão dos cloretos e a propagação da corrosão das armaduras pela difusão do oxigénio e da água. Em suma, pode dizer-se que a qualidade do betão entendida em termos de espessura do recobrimento e da porosidade aberta do betão de recobrimento, vulgarmente qualificada pela permeabilidade, é determinante na manutenção ou perda da passivação do aço no betão.

Existem vários mecanismos de proteção do betão face à carbonatação, nomeadamente os revestimentos superficiais. Uma forma de avaliar o desempenho destes mecanismos de proteção é o recurso a ensaios realizados em altas concentrações de  $\text{CO}_2$ . Desta forma obtém-se resultados que, em ambiente real, levariam anos a acontecer [12].

Um outro processo utilizado para melhorar as características do betão, nomeadamente as referentes à degradação por corrosão das armaduras, é a adição de adjuvantes, entre eles os polímeros. As forças de adesão entre a pasta cimentícia e os agregados são melhoradas quando se adicionam polímeros à mistura fresca, por dispersão ou em solução e, deste modo, as propriedades barreira do betão de recobrimento também melhoram.

#### 1.4. Polímeros

Os polímeros são produzidos a partir de moléculas orgânicas (monómero do grego mono=um+mero=parte) que se combinam para formar estruturas mais complexas através de um processo denominado polimerização.

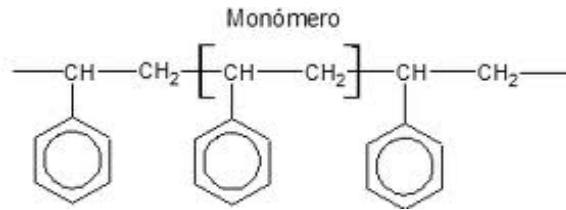


Fig.1.8 – Representação de polímero [23]

Os polímeros sempre fizeram parte do quotidiano humano. Desde os tempos mais remotos, o homem tem utilizado polímeros naturais como amido, celulose e seda, entre outros. Além disso, cerca de 18% do nosso organismo é constituído por proteínas, que são polímeros naturais.

A partir da primeira metade do século XX, quando o Químico alemão Hermann Staudinger (1881-1963), pioneiro no estudo da química dos polímeros, galardoado com o Prémio Nobel da Química em 1953 descobriu o processo de polimerização, a síntese de polímeros deixou de ser apenas um processo natural. Desde então, o estudo dos polímeros naturais e principalmente dos sintéticos desenvolveu-se rapidamente. Atualmente, é difícil imaginar a vida humana sem a utilização de polímeros. Assim, a indústria de polímeros constitui uma base importante do estilo de vida contemporâneo. É enorme a quantidade de bens produzidos a partir de materiais poliméricos, desde a indústria automóvel, embalagens, revestimentos e vestuário. Este facto deve-se também aos polímeros sintéticos terem conquistado muitos mercados através da substituição de outros materiais, como papel, madeira e metais [24, 25].

Os polímeros são cadeias longas, substâncias macromoleculares de elevado peso molecular que contêm um elevado número de unidades repetitivas (monómeros) ligadas por ligações covalentes. Entre as cadeias poliméricas, podem existir ligações secundárias ou intermoleculares, tais como forças de van der Waals, ligações de hidrogénio ou forças dipolares, que permitem a transferência do peso de uma cadeia para outra [5].

As propriedades macromoleculares dos polímeros são determinadas pela sua estrutura molecular e conformação. Os polímeros podem ser compostos por um tipo de monómero (homopolímero) ou por diversos tipos de monómeros (copolímeros). O comportamento do polímero e a sua solubilidade em água são influenciados por diversos fatores, tais como:

- Tipo de monómeros, a sua quantidade relativa e configuração;
- O tamanho e linearidade da cadeia;
- A estrutura espacial das moléculas de polímero;
- O grau de cristalização;
- A ligação e a adição de plastificantes.

## **Tipos de polímeros**

Os polímeros podem dividir-se em termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros (borrachas).

**Termoplásticos:** Constituem o tipo de polímeros mais utilizados, com a possibilidade de serem reaquecidos e reenformados em novas formas sem perderem as suas propriedades (denominados assim de plásticos). Necessitam de calor para serem enformados e, após o arrefecimento, mantêm a forma que adquiriram durante a enformação. A maior parte dos termoplásticos é constituída por cadeias principais, muito longas, de átomos de carbono ligados covalentemente [26].

Tornam-se plásticos quando aquecidos acima da sua temperatura de transição “vítrea” [5].

**Termoendurecíveis:** São polímeros muito estáveis a variações de temperatura. Têm como característica a sua elevada rigidez sendo por isso mais frágeis. São enformados para uma determinada forma e depois curados (ou endurecidos) através de uma reação química; não podem ser refundidos ou reenformados noutra forma, uma vez que se decompõem quando aquecidos a temperaturas elevadas. A maior parte dos termoendurecíveis é constituída por uma rede de átomos de carbono ligados covalentemente entre si, de forma a formar um sólido rígido [5, 26].

**Elastómeros (Borrachas):** São polímeros que apresentam alta elasticidade. Analogamente ao verificado para os termoendurecíveis, o processo de reciclagem é complicado devido à incapacidade de fusão [16]. Possuem uma temperatura de transição “vítrea” abaixo da temperatura ambiente. Após deformação, voltam ao seu estado normal, com alívio da pressão exercida [9].

## **Adição de polímeros em betões e argamassas**

O betão de cimento Portland e polímero pode ser considerado uma pré-mistura da pasta de cimento e agregados, na qual um monómero é adicionado durante a etapa da mistura. Isto significa que este tipo de betão é um material cujo aglomerante é formado por dois componentes ativos - cimento Portland e uma dispersão polimérica em água.

Os polímeros são adicionados ao betão ou argamassas hidráulicas na fase fresca como dispersão aquosa, em quantidades suficientes de forma a proporcionarem propriedades específicas [27]:

- Elevada aderência nos pontos de ligação entre um betão pré-existente e um betão novo, nos casos de recuperação estrutural;
- Resistência química e à abrasão;
- Resistência à flexão e tração;
- Permeabilidade e módulo de elasticidade reduzido;
- Excelente propriedade dielétrica;
- Baixa porosidade e absorção de água;
- Resistência a gelo/degelo.

Os polímeros atuam, simultaneamente, como superplastificantes, retardadores de presa e introdutores de ar. Ao permitirem a formação de um filme polimérico (contínuo ou não) que reveste as partículas de cimento e a estrutura porosa (onde se inclui a interface pasta-agregado), atuam ainda como retardadores do processo de hidratação da pasta de cimento e atrofiam o desenvolvimento cristalino, o que se reflete no aumento da resistência à tração e flexão, sem grande benefício para a resistência à compressão. Admite-se também que atuam como “cera” nos poros capilares reduzindo a sucção capilar, como agente de cura interna reduzindo a microfissuração superficial na pasta e na interface pasta-agregado, como redutores do módulo de elasticidade e retração de secagem, conferindo aos materiais cimentícios melhoria na impermeabilidade aos fluidos e no aumento da resistência à tração [28].

O polímero é adicionado à água da amassadura antes da mistura com os componentes sólidos. Durante o endurecimento dos betões modificados com polímeros, ocorre a hidratação do cimento e também ocorre a formação de um filme polimérico, resultando numa co-matriz em que o filme está interligado com os hidratos de cimento. A natureza e extensão destes fenómenos estão no entanto dependentes da razão polímeros sólidos/cimento (P/C) [19, 29].

Quando a razão P/C é baixa, a hidratação do cimento é preponderante e os produtos de hidratação crescem através da matriz polimérica. Se por outro lado, a razão P/C é elevada, a matriz polimérica não é interrompida pelos produtos de hidratação do cimento, resultando num material menos frágil e menos suscetível à ocorrência de fendilhação [19].

O comportamento de argamassas é melhorado substancialmente pela adição de polímeros, não apenas devido à ação combinada de “capa” do filme polimérico e hidratos de cimento, mas também devido às propriedades individuais do polímero, como a dureza, flexibilidade, adesão, etc., que contribuem para melhorar o comportamento mecânico das argamassas.

Uma característica importante dos polímeros é a sua elevada temperatura de transição vítrea, ou seja, a temperatura à qual o polímero se altera/transforma de rígido, estado tipo “vidro”, para um estado elástico. O seu comportamento irá depender da temperatura.

Dado que uma parte dos efeitos benéficos da adição de polímeros se deve à formação do filme polimérico, estes devem apresentar forte capacidade de formação do filme. A temperatura mínima de formação do filme deve ser mais baixa do que a temperatura de cura, por forma a permitir a formação adequada do filme. O filme polimérico deverá também permanecer estável na matriz cimentícia endurecida.

Devido à forte alcalinidade nas pastas cimentícias e a cura ser efetuada em condições de humidade e temperatura ambientes, o tipo de polímeros apropriados para o uso em argamassas é limitado. Para poderem ser utilizados em argamassas, os polímeros devem ser compatíveis com compostos inorgânicos, ligações hidráulicas e não devem ser influenciados pela elevada alcalinidade. Os polímeros podem ser adicionados às argamassas cimentícias e betão de diferentes formas, tais como; dispersão polimérica, polímero em pó redispersivo, polímeros solúveis em água ou através de resinas poliméricas [5, 30, 31].

Na figura 1.9 está representado a aplicação dos diferentes tipos de polímeros adicionados ao betão e argamassas cimentícias.

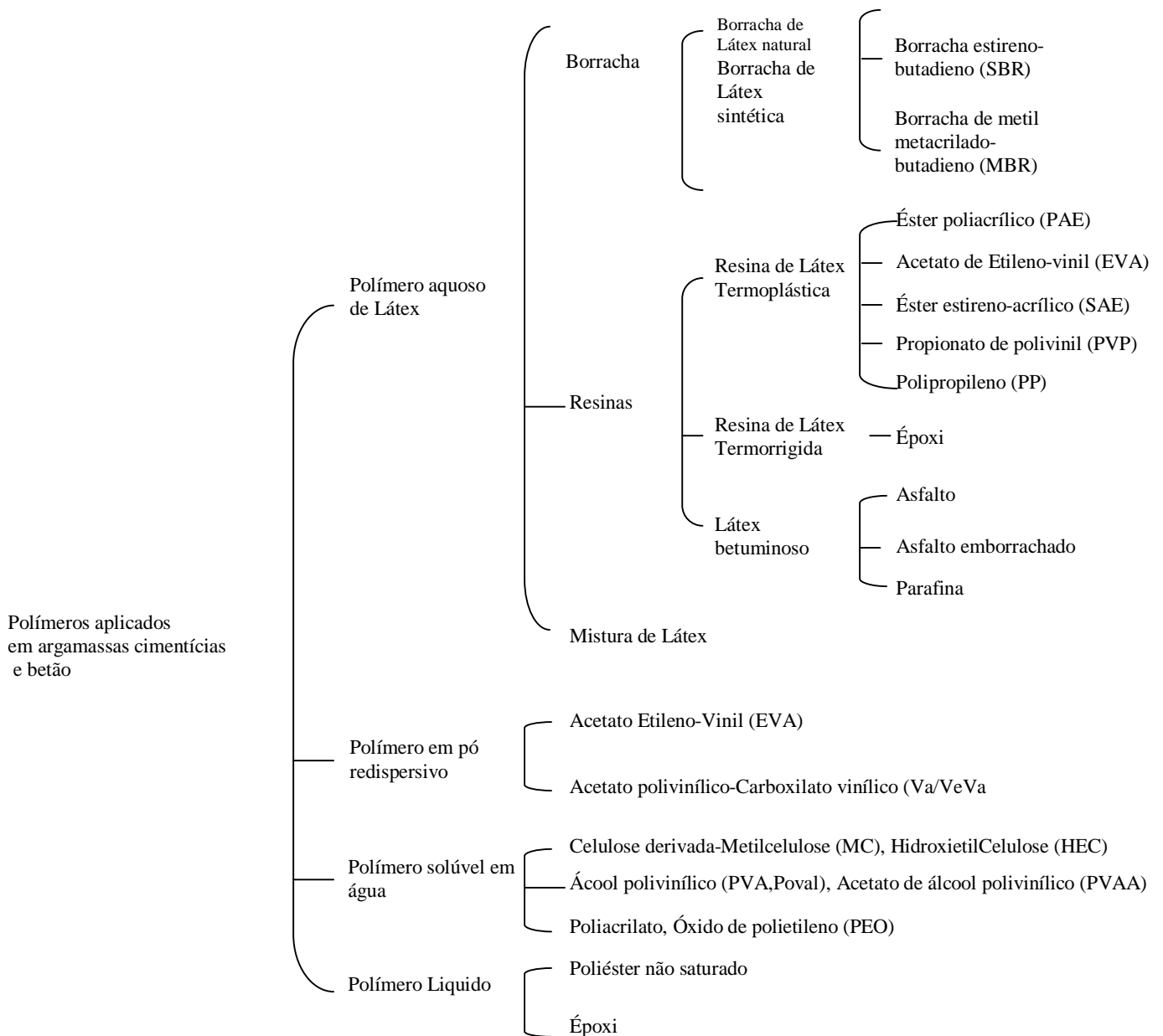


Fig.1.9 – Diagrama do tipo de polímeros utilizados na modificação de argamassas e betão [5, 31].

Os polímeros em pó redispersivo são normalmente produzidos a partir de dispersões poliméricas comuns através dum processo de secagem por sopragem. Durante a mistura com água, o polímero em pó redispersivo é disperso, estabelecendo-se uma dispersão estável. A partir deste ponto são verificadas propriedades e comportamento similares às dispersões poliméricas [5].

No entanto, quando comparado com o polímero em pó redispersivo, constata-se que a adição de dispersões poliméricas proporciona a formação de um filme de uma forma mais fácil e uniforme [31].

As dispersões poliméricas são adicionadas em proporções relativamente altas, entre 5-20% da massa de cimento. Assume-se que em casos de modificação de argamassas com polímeros redispersivos, a proporção necessária baixe, entre os 5%, por forma a formar um filme polimérico contínuo ao longo da matriz cimentícia. Concentrações acima dos 30% podem resultar numa matriz cimentícia descontínua com excesso de arrastamento de ar [5, 32].

### **Propriedades e aplicações de argamassas modificadas com dispersão polimérica**

A adição de dispersão polimérica proporciona melhoramentos nas argamassas, tais como:

- Aumento da trabalhabilidade da mistura fresca, o que deverá ser considerado como um aumento da fluidez. Este melhoramento pode dever-se à ação esférica de transporte das partículas de polímero, a um maior arrastamento de ar e a um efeito dispersivo dos surfactantes;
- O aumento da trabalhabilidade permite uma redução na proporção A/C, com efeitos positivos nas propriedades mecânicas. No entanto, o aumento do arrastamento de ar, estabilizado pelos surfactantes, tem uma influência negativa nas propriedades mecânicas, é por esta razão que as dispersões poliméricas comerciais contêm na sua formulação agentes anti-espuma;
- A retenção da água em argamassas e betão é melhorada, provavelmente devido à capacidade hidrofílica dos polímeros, e aos efeitos de preenchimento e selante dos filmes poliméricos. A capacidade hidrofílica permite também um aumento na resistência à segregação.

Devido ao elevado arrastamento de ar, as argamassas modificadas com dispersões poliméricas não são normalmente caracterizadas por uma elevada força compressiva, por outro lado, forças de flexão e de tensão são largamente optimizadas, devido à presença de uma rede interpenetrante de filme polimérico com uma elevada força de tensão e devido a um aumento das forças de ligação entre a matriz cimentícia e os agregados. As fissuras são recobertas pelo filme polimérico, prevenindo futura propagação das mesmas.

Normalmente as argamassas modificadas com polímeros apresentam uma elevada ductilidade e elasticidade, em comparação com as argamassas simples. As dispersões poliméricas também

podem ser adicionadas como forma de aumentar a adesão ou as forças de ligação a vários substratos.

O efeito de preenchimento e selante dos filmes poliméricos proporcionam uma redução na absorção de água, na permeabilidade e na transmissão de vapor de água, contribuindo assim para um aumento da durabilidade e impermeabilidade [5, 33].

As argamassas modificadas com dispersões poliméricas são normalmente utilizadas como argamassas de reparação, mas também em pavimentos como impermeabilizantes, adesivos, revestimento decorativo, etc. [5].

### Interação polímero-cimento

Os polímeros introduzidos em água quebram a estrutura do material inicial, conduzindo depois a novas formas de estrutura nas regiões onde interferem. A distribuição ideal de polímeros em água é conseguida através de dissolução, em que são dissolvidos à escala molecular, podendo ser obtida uma distribuição homogénea.

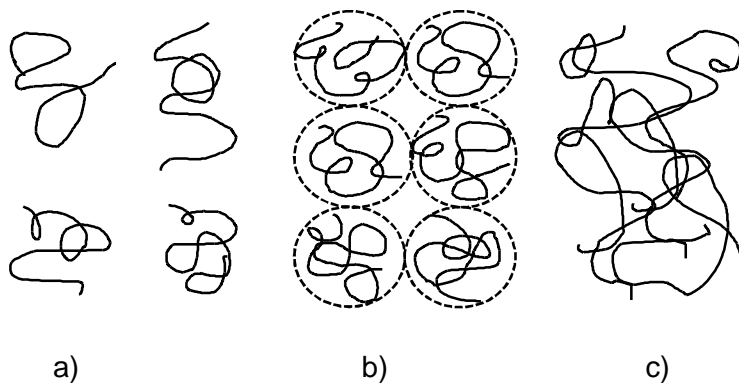


Fig. 1.10 Representação esquemática de soluções de polímero a diferentes concentrações: a) solução diluída, b) concentração limite de diluída para concentrada e c) solução concentrada [5].

A baixas concentrações, as cadeias em espiral estão isoladas em solução, não existindo praticamente interpenetração (Fig.1.10 a)), o contacto físico entre as espirais de polímero é iniciado a uma concentração crítica limite (Fig.1.10 b)) e em soluções de elevada concentração em polímero, as cadeias poliméricas interpenetram-se por completo (Fig.1.10c)). No entanto, são poucos os polímeros solúveis em água sendo os restantes tipos de polímeros dispersos em solução [5].

A grande maioria dos monómeros ou polímeros são insolúveis em água devido à presença da cadeia de hidrocarbonetos. Os monómeros ou polímeros têm assim de ser dispersos em água, através de emulsificantes ou agentes ativos de superfície, surfactantes [32, 34]. A emulsificação e posterior estabilização podem ser conseguidas através de diferentes modos:

- Adição de carga elétrica às partículas;
- Adição de colóides poliméricos de elevado peso molecular;
- Alteração da solubilidade das partículas, ou seja, alterando a tensão superficial das mesmas.

Os colóides poliméricos de elevado peso molecular são elementos fortemente hidrofílicos, em que por um lado demonstram elevada afinidade para com as partículas de polímero disperso, por outro lado permitem obter elevada solubilidade das partículas através do aumento da capacidade de ligação com as moléculas de água. Como resultado obtém-se partículas dispersas rodeadas por uma película fortemente hidrofílica de colóides monomoleculares. O aumento do diâmetro das partículas de polímero proporciona a diminuição das forças de atração entre as partículas, prevenindo a floculação e coagulação, criando uma força de repulsão extra [5, 34].

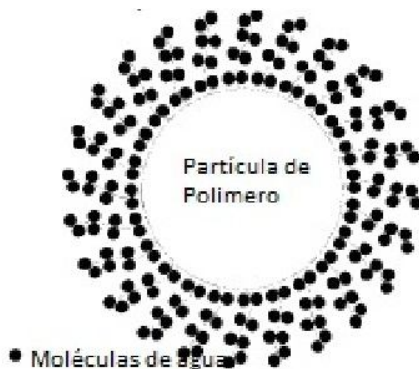


Fig. 1.11 Representação esquemática da ligação de colóides [5, 34].

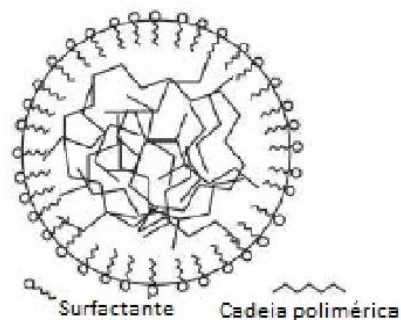


Fig.1.12 Representação esquemática duma micela, composta por cadeias poliméricas em dispersão [5].

As dispersões poliméricas (polímeros látex) consistem em pequenas partículas de polímero (0,05 - 5µm) dispersas em água, sendo este um modo de emulsificação. São geralmente formadas através da polimerização da emulsão. Os emulsificantes não são apenas adicionados para permitirem a emulsificação durante o processo de produção da dispersão, mas também para preservarem a estabilidade da dispersão até ocorrer a coalescência das partículas de polímero no material.

A quantidade de sólidos e o tamanho das partículas de polímero são propriedades importantes das dispersões. Para a utilização em cimento modificado, o tamanho das partículas deve ser

pequeno, devido à necessidade de elevada reatividade para a formação de um filme adequado nas argamassas cimentícias [5, 34].

### Formação da microestrutura em argamassas modificadas com dispersões poliméricas

O mecanismo de formação do filme polimérico dos polímeros dispersivos é desenvolvido em 3 etapas:

- 1ª Etapa (durante o armazenamento) - enquanto não ocorre a evaporação da água, as partículas de polímero estão dispersas e estáveis em água através de um surfactante;
- 2ª Etapa - assim que a água se evapora a distância entre as partículas diminui, no entanto as forças repulsivas exercidas pelos surfactantes dificultam o movimento das partículas. Quanto mais água se evaporar, mais próximas vão ficar as partículas do polímero, ocorrendo a sua deformação e floculação;
- 3ª Etapa - se as energias cinéticas e térmicas das cadeias poliméricas forem suficientemente elevadas para a criação de uma barreira energética pelos surfactantes, as cadeias poliméricas podem coalescer formando um filme polimérico contínuo.

A formação do filme em argamassas modificadas com dispersões poliméricas é determinada pela temperatura de formação mínima do filme polimérico (MFT). A MFT indica a temperatura à qual as partículas de polímero têm mobilidade e flexibilidade suficiente para coalescerem e formarem um filme contínuo e livre de fissuras. Se a MFT for maior que a temperatura de cura, as partículas de polímero não irão coalescer. O polímero irá atuar com efeito de preenchimento na matriz cimentícia, em vez de um agente de ligação adicional. Contudo a MFT é uma propriedade do material que depende da humidade relativa e da velocidade de secagem: quanto mais rápida for a secagem mais elevada será a temperatura necessária para a formação do filme contínuo. Além disso, na presença de partículas de cimento hidratado, são exercidas forças adicionais nas partículas de polímero e pode formar-se um filme contínuo a temperaturas mais baixas que a MFT [5].

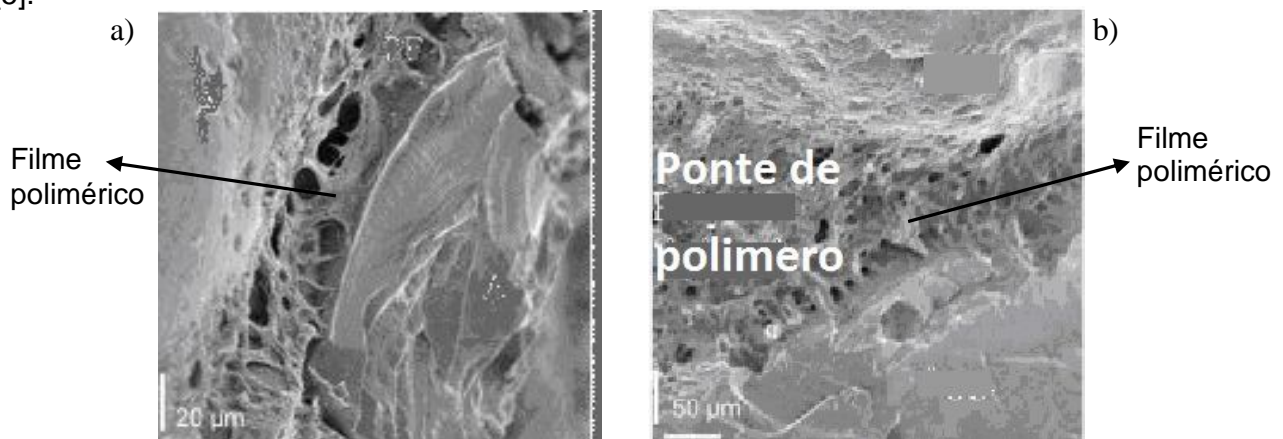


Fig. 1.13 Filme polimérico ligando dois agregados, em argamassas modificadas com 10% (imagem a)) e 15% (imagem b)) de dispersão éster de estireno acrilato [4, 29].

Os surfactantes são necessários à polimerização da emulsão e por conseguinte mantêm as partículas de polímero em dispersão. Devido à sua propriedade de introdutor de ar eliminam o efeito da presença de polímero na interface entre os agregados e o ligante no melhoramento das propriedades do betão [5, 34].

A velocidade de hidratação do cimento é influenciada pelos surfactantes, uma vez que estes aprisionam a água necessária à hidratação, atrasando assim a mesma, sendo este efeito mais notório nos locais onde o filme polimérico se começou a desenvolver. O filme polimérico pode cobrir parcial ou totalmente os grãos de cimento hidratado e a hidratação pode ser interrompida temporariamente ou até mesmo completamente [5, 35].

Em argamassas cimentícias ou betão modificado com dispersões poliméricas, a presença de surfactantes pode conduzir a um aumento da trabalhabilidade e da retenção de água. Por outro lado, a hidratação do cimento é atrasada, a formação do filme polimérico é impedida e a entrada de ar é excessivamente aumentada. Devido a este facto, são utilizados preferencialmente surfactantes não iónicos ou colóides poliméricos de proteção elevada.

O melhoramento das propriedades em argamassas modificadas com dispersões poliméricas é atribuído à formação do filme polimérico que interage com os hidratos de cimento formando uma rede interpenetrante. Por forma a beneficiar do efeito sinérgico da modificação por polímero, é extremamente importante providenciar óptimas condições de cura para a formação do filme polimérico adequado, sendo este um tema que tem suscitado muito interesse nos estudos realizados, nomeadamente os mecanismos de formação da microestrutura e as influências mútuas entre as reações de hidratação do cimento e a formação do filme polimérico [5].

Segundo Ohama [27] a formação da estrutura em argamassas modificadas com dispersões poliméricas é descrita em 3 etapas, que descrevem a formação da co-matriz dos hidratos de cimento e do filme polimérico, que se formam independentemente, mas que no entanto, estão interligados. Durante a primeira etapa ocorre a hidratação do cimento e as partículas de polímero podem ser parcialmente adsorvidas nas superfícies dos componentes de cimento e hidratos. Contudo, os polímeros estão confinados nos poros, e a formação do filme polimérico ocorre preferencialmente nos poros capilares e na zona de transição interfacial entre a pasta cimentícia e os agregados. Finalmente é formada uma rede interpenetrante monolítica de filme polimérico e hidratos de cimento [5, 27, 29].

O modelo de hidratação sugerido por Beeldens et al.[28] (Fig.1.14) baseia-se num processo composto por 3 etapas como no modelo de Ohama, focando as interações sinérgicas entre os diferentes componentes e no posicionamento dos mecanismos à escala temporal.

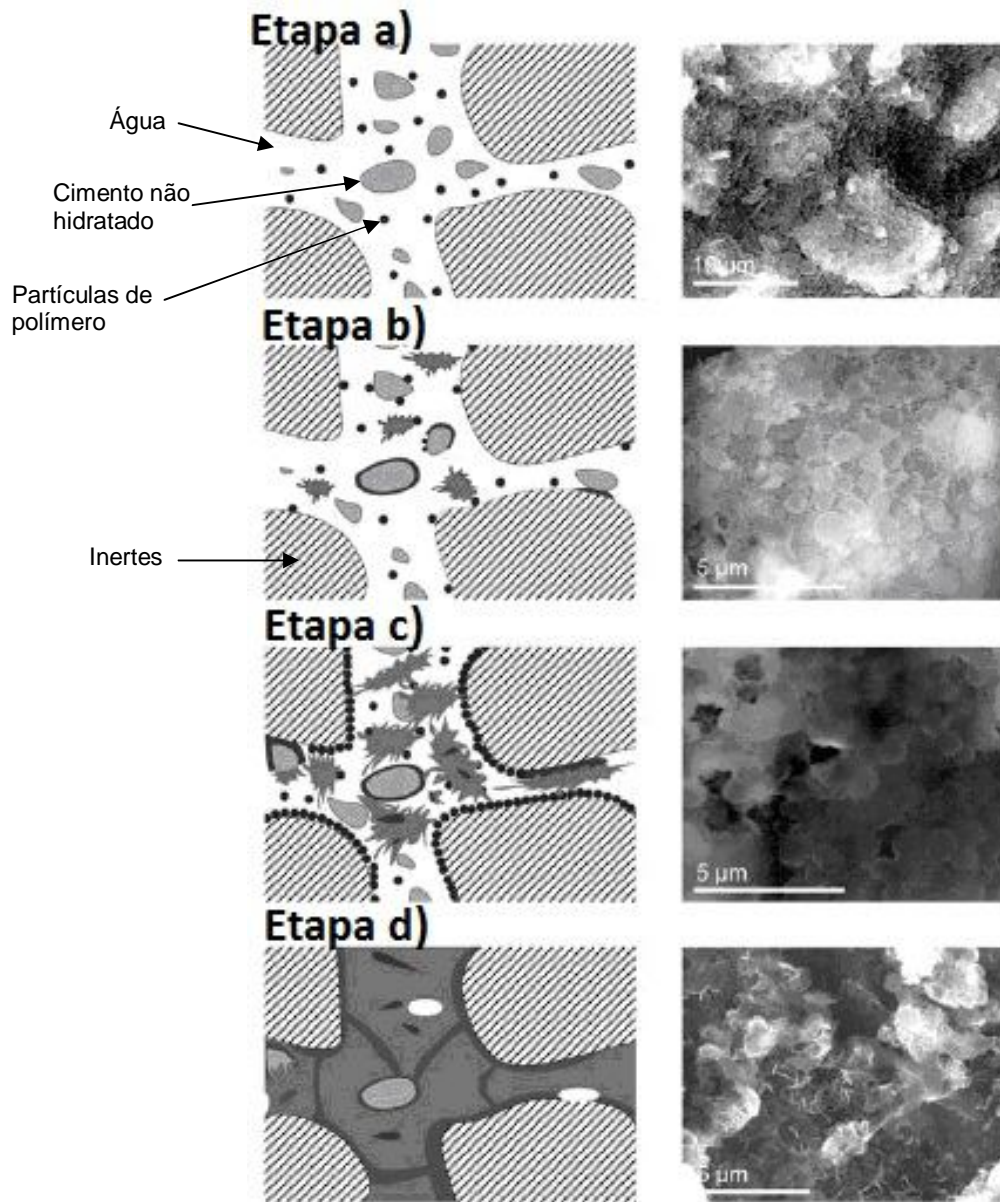


Fig. 1.14 Modelo integrado da formação da estrutura, sugerido por Beeldens's, ilustrado com imagens ESEM [5, 29, 35].

Imediatamente após a mistura, o cimento e as partículas de polímero são dispersas na água de mistura (Fig.1.14 a) onde ocorre a primeira hidratação do cimento, podendo-se formar ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ).

Durante a segunda etapa (Fig1.14 b)), as partículas de polímero são parcialmente depositadas na superfície dos compostos de cimento ou hidratos e agregados. Parte das partículas poliméricas podem coalescer formando um filme contínuo, ocorrendo preferencialmente à superfície das partículas não hidratadas do cimento onde são exercidas forças adicionais na água ao redor das partículas de polímero pelo cimento hidratado. Estes filmes poliméricos podem parcial ou completamente encapsular os grãos de cimento não hidratados, originando um atraso ou inibição de futura hidratação dos grãos de cimento.

A terceira etapa (Fig.1.14 c)), consiste na hidratação do cimento, a flocculação do polímero e possível coalescência do polímero num filme, dependendo das condições de cura. Se ocorrer uma cura seca, irá ocorrer a formação do filme polimérico, influenciando o processo de hidratação do cimento.

Durante a etapa final (Fig.1.14 d)), ocorrerá a formação do filme polimérico e possível hidratação adicional. Através dos hidratos de cimento é formado um filme polimérico contínuo enquanto a água é removida dos poros de solução. As partículas de polímero que ainda se encontram em dispersão estão restritas aos poros capilares e à interface dos agregados, e à fase de massa cimento/polímero. São estas partículas (ainda em dispersão) que contribuem para o aumento da elasticidade e de propriedades de força finais. Em casos em que a MFT da dispersão polimérica é extremamente elevada em relação à temperatura de cura, pode não ocorrer a formação dum filme contínuo, devido à não coalescência das partículas de polímero, permanecendo como um aglomerado de partículas [5, 35].

Em suma, pode-se afirmar, que uma cura húmida promove a hidratação do cimento, enquanto uma cura seca promove a formação do filme polimérico. No entanto, se é aplicada uma cura seca muito cedo no processo de hidratação, a formação do filme polimérico ocorre em simultâneo com as reações de hidratação do cimento, resultando num elevado número de grãos de cimento não hidratados encapsulados e na incorporação de polímeros nos produtos de hidratação. Por outro lado, quando o tempo de cura húmida é prolongado, as partículas de cimento permanecem nos poros de solução coalescendo num filme contínuo apenas mais tarde, com efeitos positivos nas forças finais.

E. Knapen [5], elaborou um estudo sobre a formação da microestrutura em argamassas cimentícias modificadas com polímeros solúveis em água. O estudo teve como principal objetivo a análise do efeito das soluções aquosas de polímero nas reações de hidratação do cimento, as interações polímero-cimento logo após a mistura e a formação do filme polimérico a baixas concentrações de polímero (1% da massa de cimento).

A autora conseguiu demonstrar, através de ensaios de resistência mecânica e observação ao microscópio eletrônico de varrimento (MEV), a presença de filmes e pontes poliméricas na matriz cimentícia. Verificou também que a presença de polímeros solúveis em água influencia as reações de hidratação do cimento. Apesar de uma retardação inicial das reações de hidratação, verifica-se um aumento no grau de hidratação após 90 dias para PCM's. As soluções poliméricas também afetam a morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), promovendo a coesão interna da pasta cimentícia, criando uma microestrutura mais coesa com um menor teor de fissuras.

Atualmente, os polímeros mais utilizados como modificadores da argamassa ou betão cimentício são o acrílico, o estireno-butadieno, o acetato de polivinil e o acetato de vinilo e etileno. Do ponto de vista da aplicação destas argamassas na construção, estas têm a particularidade de serem aplicadas da mesma forma que as argamassas e betões convencionais.

### **Polímero Acrílico**

Os polímeros acrílicos são obtidos pela polimerização em conjunto (copolimerização) de monómeros ácido acrílico ou ácido metacrílico ou seus derivados, produzindo polímeros com dureza e propriedades intermediárias entre os dois extremos da cadeia polimérica, sem necessidade de plastificação. Por este motivo são materiais mais estáveis e mantêm as suas propriedades por tempos mais longos.

Este tipo de polímero quando adicionado à argamassa/betão proporciona um aumento de resistência à flexão, tração, compressão, abrasão e flexibilidade [5].

### **Polímero Estireno-Butadieno**

O estireno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$ ) e o butadieno ( $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$ ) são os monómeros de base para a produção do polímero estireno-butadieno.

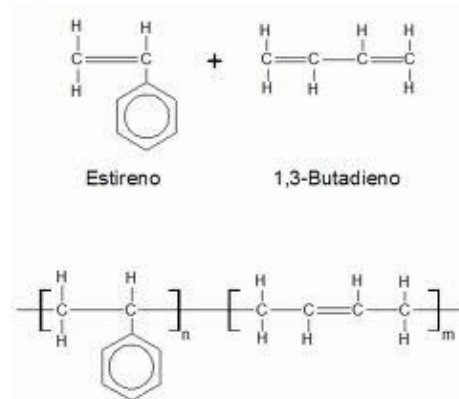


Fig.1.15 – Fórmula estrutural do polímero SB composto por estireno e 1,3-butadieno [36]

À medida que aumenta o teor de estireno, o produto da polimerização assume mais a característica de produto termoplástico.

Quando adicionado, este tipo de polímero proporciona uma argamassa final plástica e mais trabalhável. Proporciona uma diminuição da absorção de água, o que origina um aumento da resistividade elétrica, melhorando assim a resistência à corrosão das armaduras nas argamassas. Aumenta a resistência à tração, limita a fissuração, melhora a dureza, impermeabilidade e reduz a sensibilidade aos ácidos e gorduras [13].

Tendo em conta todas as vantagens conferidas pela adição de polímeros aos materiais cimentícios, nomeadamente na redução da mobilidade da água, da resistividade e da proteção à carbonatação; propriedades que influenciam diretamente a corrosão do aço no interior das argamassas cimentícias, é de extrema importância o seu uso como elemento adicional nos materiais cimentícios, proporcionando melhorias significativas no produto final.

Sendo as argamassas cimentícias modificadas com polímeros (PCM's) muito utilizadas, no âmbito de reparações de estruturas de betão danificadas por corrosão das armaduras, muitos estudos têm sido desenvolvidos, como forma de compreender o modo de atuação dos polímeros na diminuição da velocidade de corrosão em PCM's [37]. A adição de polímeros afeta diretamente a corrosão do aço no interior das argamassas cimentícias, tal facto revelou-se de suma importância para a compreensão do mecanismo de atuação dos polímeros na redução da velocidade de corrosão do aço em argamassas modificadas com polímeros, com possível formação de um filme polimérico que atuará como proteção à corrosão, sendo este o principal objetivo deste estudo.

A concretização deste objectivo implicou a análise da superfície do aço através de técnicas recentes neste tipo de estudo, das quais existem poucas referências quanto à sua aplicação no estudo de superfícies de aço e pastas cimentícias. Uma das principais razões da adição de

polímeros a argamassas/pastas cimentícias prende-se com o facto de estes actuarem como inibidores de corrosão, ou seja, diminuem a velocidade de corrosão quando presentes no sistema de corrosão na concentração adequada, sem alterar significativamente a concentração de qualquer outro agente de corrosão.

Um outro estudo elaborado no âmbito da ação dos polímeros em argamassas modificadas com polímeros foi desenvolvido por T. Dias [37] tendo como principal objetivo a determinação da ação do polímero na velocidade de corrosão do aço induzida por carbonatação em argamassas cimentícias. No desenvolvimento do estudo, foram produzidas argamassas cimentícias e argamassas cimentícias modificadas com 2 tipos de polímero, um polímero composto por estireno-butadieno e um polímero acrílico de solução aquosa, com uma relação água/cimento (A/C) de 0,4 e uma relação polímero/cimento (P/C) de 0,15.

As amostras foram sujeitas a uma cura ao ar durante 28 dias, sendo depois colocados numa câmara de carbonatação acelerada, com um teor de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de 5% até um período total de 378 dias. Segundo o estudo desenvolvido, a autora conseguiu concluir vários aspetos da ação dos polímeros, dos quais se destacam:

- Os resultados obtidos confirmam a ação de superplastificante e de introdutor de ar dos polímeros nas argamassas cimentícias e o consequente baixo valor da massa volúmica fresca das PCM's;
- A maior eficácia dos polímeros, em particular do polímero acrílico (As), na redução da absorção de água à pressão atmosférica, em comparação com as CM's, devido à impermeabilidade conferida pelo filme polimérico característico das argamassas modificadas com polímeros;
- Os resultados obtidos permitiram confirmar o efeito marcante da temperatura e da presença da água na intensidade da corrente e na velocidade de corrosão do aço no interior das argamassas cimentícias;
- Os resultados promissores do polímero acrílico em inibir a corrosão do aço no interior das argamassas cimentícias já carbonatadas, conservadas a 20°C, 65%HR e 5% $\text{CO}_2$ ;
- A maior eficácia do polímero acrílico (As) na inibição da corrosão do aço nas argamassas cimentícias já carbonatadas, conservadas a 38°C e 90% HR, admitindo-se resultar da ação conjunta da colmatação e refinamento dos poros devido à carbonatação e do maior efeito de barreira no acesso de água para o interior da argamassa;
- A influência do polímero na morfologia e desenvolvimento dos produtos de corrosão do aço, apresentando-se de uma maneira geral menos desenvolvidos na PCM-SB, face a

morfologias mais volumosas e mais desenvolvidas, do tipo planares e rosáceas, presentes nas CM's.

Este último estudo serviu de base ao desenvolvimento da atual campanha experimental, tendo como objetivo a compreensão da ação dos polímeros utilizados no estudo anterior (polímero acrílico e polímero estireno-butadieno), na diminuição da velocidade de corrosão no aço em argamassas cimentícias modificadas com polímeros. Os resultados obtidos na presente campanha experimental e a sua comparação com os resultados obtidos na literatura [37], e de acordo com a Fig.1.17, vão permitir concluir sobre a atuação dos polímeros na redução da velocidade de corrosão das armaduras.

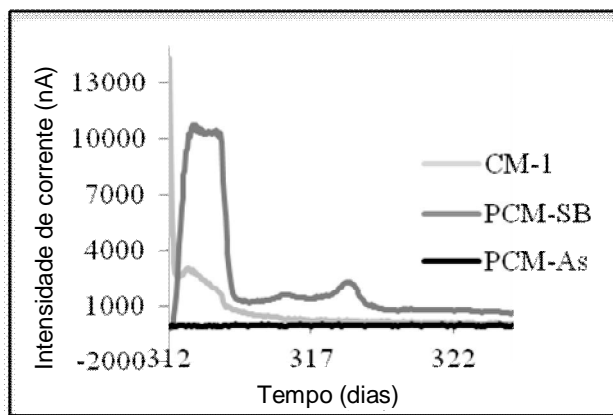


Fig.1.16 Intensidade de corrente em câmara de humidade das amostras de CM-1, e PCM-As [37].

Os dados descritos na figura 1.16 indicam que após a carbonatação das argamassas e apesar de expostas a um ambiente húmido, o aço não se corrói no caso de argamassas modificadas com polímero acrílico. No caso do aço em argamassas modificadas com polímero estireno-butadieno, este corrói-se a uma velocidade maior que no caso das argamassas sem adição de polímero.

Neste trabalho foram adotadas as condições e composições das argamassas por forma a uma melhor comparação com os resultados obtidos anteriormente e então determinar a ação dos polímeros no aço das armaduras das argamassas modificadas com polímeros.

## Capítulo 2

### Métodos e Equipamentos

#### 2.1 Introdução

A avaliação do modo de atuação dos polímeros foi feita através de estudos eletroquímicos (curvas de polarização) e por análise da superfície de provetes de aço e de pastas cimentícias modificadas com polímeros, através de observações em microscopia eletrônica de varrimento com microanálise (MEV/EDS), microscopia de força atômica (AFM) e análise elementar em profundidade por espectrometria de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES).

Neste capítulo faz-se um resumo dos princípios dos métodos de análise utilizados.

Para aplicação dos métodos de análise, foi necessário proceder à preparação do aço, ou seja, tornar a superfície do aço o mais polida possível, por esta razão faz-se também referência neste capítulo à preparação metalográfica.

## 2.2 Preparação Metalográfica

As propriedades e comportamento de uma peça metálica podem ser caracterizadas por observação metalográfica, permitindo conhecer a estrutura do material, ou seja, os seus constituintes micro-estruturais (fases), assim como a sua morfologia e distribuição.

Consoante a escala de observação, assim serão caracterizados os elementos possíveis de observar. Na observação macrográfica é possível caracterizar estruturas de grandes dimensões, discerníveis a olho nu ou recorrendo a pequenas ampliações. A observação micrográfica requer o uso de microscopia óptica ou microscopia eletrónica, permitindo a observação de aspectos micro-estruturais de reduzidas dimensões, como os limites de grão ou outros defeitos cristalinos.

Para a observação metalográfica é necessário proceder à preparação da amostra. A preparação deve ter em conta o tipo de material e os meios de observação com que efetivamente se irá trabalhar, pois esses dois fatores impõem determinados condicionalismos. Em geral, a preparação da amostra para observação metalográfica envolve os seguintes passos [38, 39]:

- a) Escolha do local da amostra a observar;
- b) Corte ou desbaste;
- c) Polimento;
- d) Ataque químico (contrastação).

### **a) Escolha do local da amostra a observar**

Em materiais heterogéneos é essencial a escolha do local a observar, podendo ser definida uma zona representativa da globalidade do material, ou apenas evidenciar determinada característica estrutural presente numa zona bem definida.

### **b) Corte ou desbaste**

O corte ou desbaste tem como principal objectivo a obtenção de uma superfície tão plana quanto possível, no local e com a orientação desejada. A estrutura do material pode ser afetada pelo calor desenvolvido e os esforços locais durante o desbaste, sendo então necessário proceder à eliminação dessa zona afetada, por forma a não influenciar os resultados da observação. No caso de amostras de elevada dureza poderá ser necessário recorrer a máquinas de corte, com discos de corte à base de alumina, carboneto de silício ou diamantados.

Para minimizar este efeito, o corte deve ser feito de forma lenta e progressiva e, sempre que necessário, com um adequado arrefecimento da amostra.

Por razões de incompatibilidades nas dimensões (dificuldade no manuseamento) da amostra pode ser necessário proceder à sua montagem num suporte. Este processo de montagem consiste na consolidação de um conjunto formado pela amostra e por um suporte que permita a manipulação sem dificuldade. O conjunto deve apresentar uma rigidez suficiente para resistir aos esforços causados pelo polimento, não devendo ocorrer movimentos relativos entre a amostra e o suporte.

A operação de desbaste é iniciada normalmente com lixa de granulometria grossa (100) e finalizada com lixa de granulometria fina (2400).

Uma lixa é uma folha com material abrasivo destinado a dar abrasão à peça, sendo necessário variar a granulação da mesma para ir melhorando o acabamento (rugosidade superficial).

O poder de desgaste é avaliado pela dureza do grão e pela sua granulometria na lixa. A granulometria é relatada em números. Quanto mais baixo o número mais grossa será a lixa, ou seja, maior o tamanho dos grãos abrasivos. Geralmente, para os trabalhos metalográficos as lixas utilizadas têm como grão abrasivo o óxido de alumínio, em casos especiais, são utilizados o diamante e o carbetto de boro [38].

Para um desbaste eficaz é necessário o uso adequado da técnica tendo em conta a natureza da amostra, a pressão de trabalho e a velocidade de desbaste, pois podem surgir deformações plásticas em toda a superfície, por pressão excessiva e aumento de temperatura. Estes fatores podem originar uma imagem falseada da amostra, devendo-se por isso ter os seguintes cuidados:

- Escolha adequada do material de desbaste consoante a amostra e o tipo de exame final (o que se quer analisar);
- A superfície deve estar rigorosamente limpa, isenta de líquidos e gorduras que possam provocar reações químicas na superfície;
- Riscos profundos que surjam durante o desbaste devem ser eliminados por novo desbaste;
- Entre cada mudança de lixa a amostra deve ser movimentada em 90°, conforme Fig.2.1;
- Metais diferentes não devem ser desbastados com a utilização da mesma lixa.

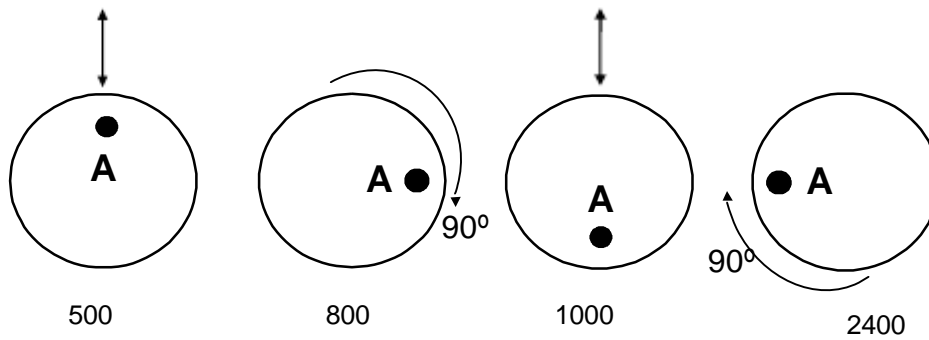


Fig. 2.1 Sequência do processo de desbaste e polimento (adaptado de [39]).

### c) Polimento

O polimento, como etapa final de preparação da amostra, assume extrema importância, procurando-se remover as irregularidades da superfície e a zona afetada durante o corte, obtendo uma superfície plana à escala a que se procederá a observação. No caso da macrografia, a superfície final poderá apresentar um relevo microscópico sem que isso prejudique a análise, no entanto, no caso da micrografia óptica, é essencial obter uma superfície especular, pois a presença de rugosidades superficiais conduzem à dispersão da luz em múltiplas direções.

O processo mais comum, o polimento mecânico, pressupõe a utilização de abrasivos de granulometria decrescente, tais como soluções de suspensão de diamante [38].

#### Cuidados a ter durante o polimento:

- A superfície deve estar rigorosamente limpa;
- A escolha do material do polimento deve ser a adequada;
- Evitar polimentos demorados;
- Nunca polir amostras diferentes sobre o mesmo pano de polimento (devido a diferenças de dureza entre elas, um pequeno pedaço da amostra mais dura irá riscar a mais macia);
- Evitar fricção excessiva;
- Evitar pressão excessiva sobre a amostra (aplicar um pouco mais que o próprio peso da amostra) [38].

**d) Ataque químico (contrastação)**

Uma superfície metálica, sobretudo após ter sido polida, reflete a luz de modo uniforme, o que não permite visualizar os detalhes da estrutura. Como tal são utilizados métodos de “ataque” para melhorar o contraste da superfície, sendo o mais utilizado o ataque químico através de reagentes apropriados, permitindo a formação de pilhas eletroquímicas localizadas que vão corroer seletivamente os diferentes elementos estruturais.

Antes de aplicar o ataque a amostra deve ser perfeitamente limpa e seca, utilizando líquidos de baixo ponto de ebulição como o álcool, éter, etc. Uma amostra lixada e polida está pronta para o exame macro ou microscópico desde que os seus elementos estruturais possam ser distinguidos uns dos outros, através da diferenciação de cor, relevo, falhas estruturais, poros, etc.

A escolha do tipo de ataque químico a utilizar é fortemente condicionada pelo material a observar e pelas condições de observação (iluminação em campo escuro, com luz polarizada, etc.).

Note-se, por último, que as técnicas desenvolvidas no âmbito da metalografia são adequadas, embora por vezes com algumas adaptações, para a observação de outros tipos de materiais que não apenas os metálicos. Este facto tem originado a substituição progressiva do conceito de metalografia por outro mais abrangente, o de materialografia [38, 39].

**2.3 Microscopia óptica**

A análise ao microscópio óptico permite obter informações da superfície da amostra através da reflexão da luz na superfície contrastada quimicamente, nomeadamente a microestrutura, com caracterização do grão da amostra e a presença de inclusões. Permite ainda o registo fotográfico da amostra.

O exame microscópico, com seus fatores de aumento, exige obviamente não só cuidados especiais, mas principalmente equipamento muito preciso e altamente especializado.

Devido à natureza dimensional das amostras envolvidas, é importante o posicionamento correto das amostras, iluminação e técnicas fotográficas apropriadas [40].

Na figura 2.2 está representado um microscópio óptico de reflexão.



Fig. 2.2 Microscópio óptico

### Elementos constituintes de um microscópio óptico de reflexão

Um microscópio óptico de reflexão é constituído essencialmente por elementos mecânicos, elementos ópticos, iluminador e acessórios, tal como descrito na figura 2.3.

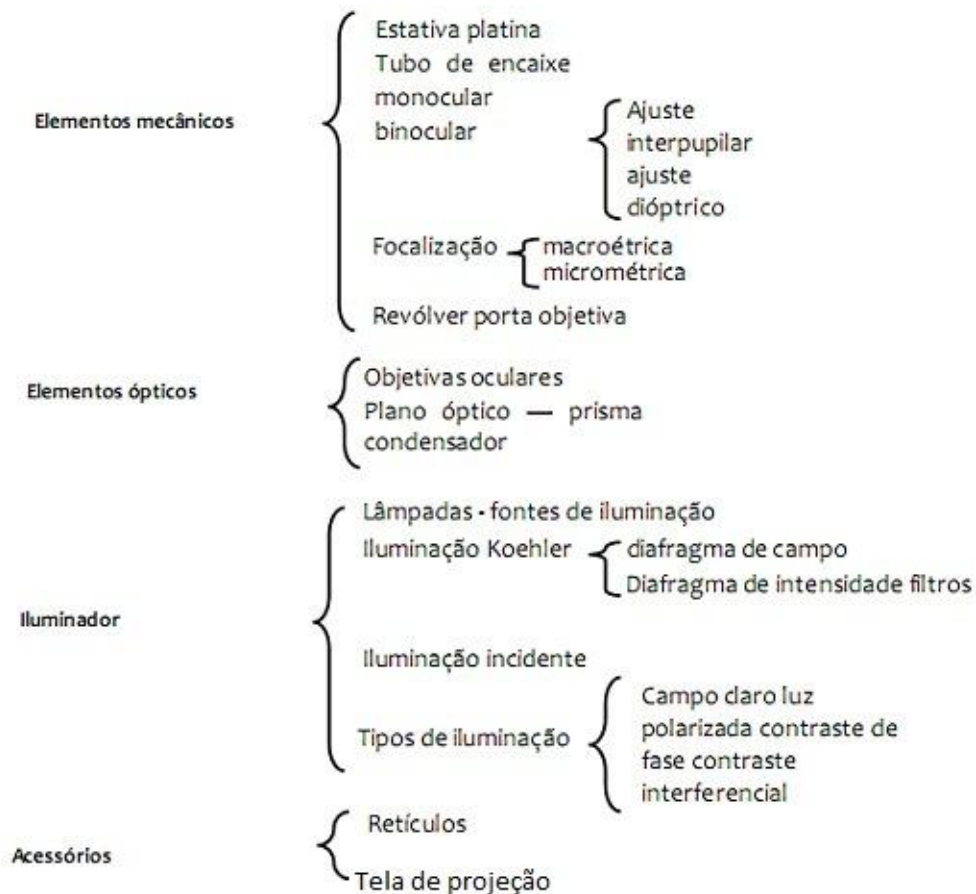


Fig. 2.3 Diagrama esquemático dos constituintes do microscópio óptico [40].

## 2.4 Microscópio Eletrónico por Varrimento

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de eletrões com o material não transparente aos eletrões, permitindo estudar características morfológicas, inclusões, fraturas, etc [41].



Fig. 2.4 Microscópio Eletrónico por Varrimento

O microscópio eletrónico por varrimento (MEV), representado na figura 2.4, é um instrumento muito versátil e muito utilizado na análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação. É capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um carácter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos eletrões, ao contrário da radiação de luz, à qual estamos normalmente acostumados.

No entanto, não são apenas estas características que fazem do MEV um método muito importante e muito utilizado na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química, são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

É importante entender os seus princípios básicos de funcionamento, assim como as funções dos principais componentes (Fig.2.5), para que se possa ajustar adequadamente os diversos

parâmetros (voltagem, diâmetro do feixe, etc.) e obter um bom sinal de elétrons secundários, elétrons retrodifundidos ou raios-X [41].

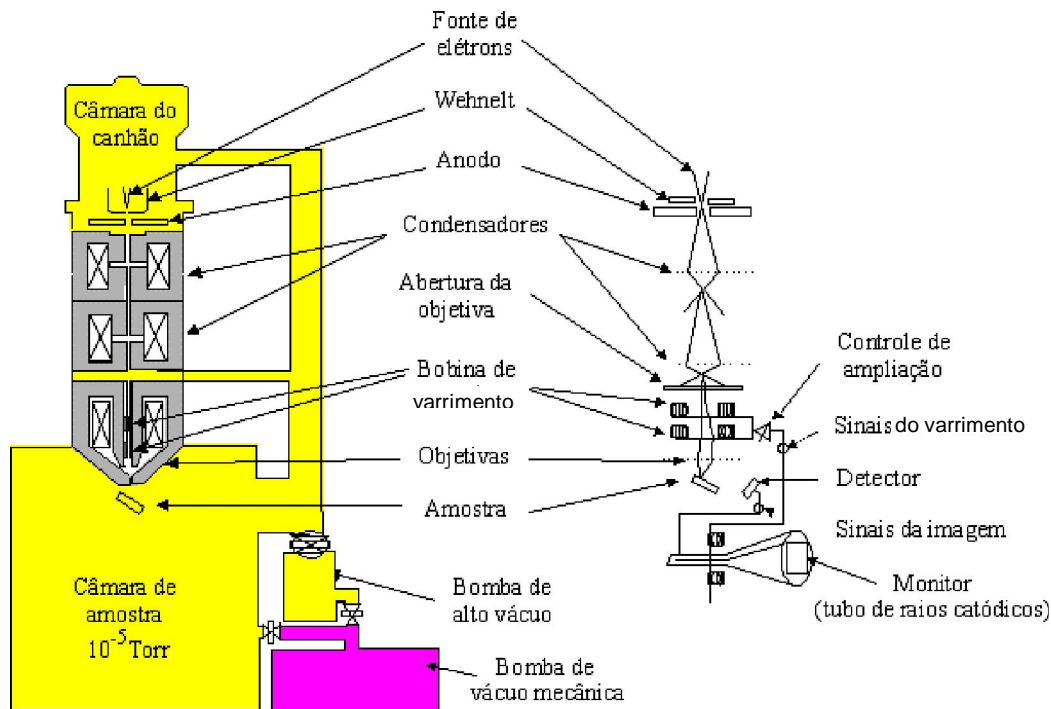


Fig. 2.5 – Principais componentes do MEV [42].

### 2.4.1 Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento do MEV baseia-se na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (elétrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30kv. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e o aquecimento do filamento [41, 42].

O elétrodo positivo atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em relação a este. As lentes condensadoras corrigem o percurso dos feixes de elétrons, através do alinhamento dos feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes destes atingirem a amostra analisada [41].

O MEV realiza o varrimento da superfície de uma amostra com um feixe eletrônico finamente focado, sincronizado com o varrimento de um ecrã de visualização, modulando o brilho em cada ponto pela intensidade de um sinal emitido pela amostra. Assim, consegue-se uma correspondência entre a imagem e a região observada da amostra, ponto por ponto.

O tipo de sinal obtido pela interação entre o feixe eletrónico e a amostra contém os eletrões secundários (ES), os eletrões retrodifundidos (ER), os raios-X característicos, entre outros (Fig.2.6). Estes são obtidos em volumes de emissão específicos da amostra e servem para analisar características como a microestrutura, a topografia da superfície e a composição química [41, 43].

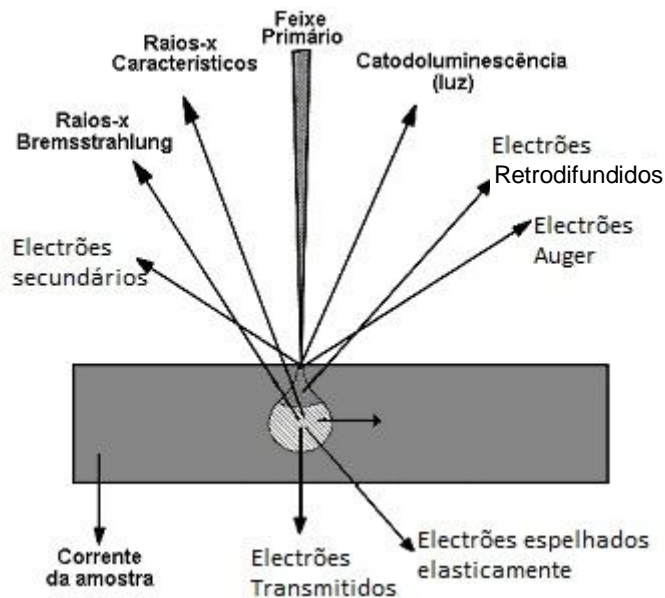


Fig.2.6 Interação do feixe eletrónico com a amostra e reflexão dos eletrões e raios-x [41].

Os eletrões secundários correspondem aos eletrões que são emitidos a partir da superfície da amostra com uma energia menor que 50 eV e está confinada a uma pequena área junto da zona de impacto do feixe eletrónico. A imagem obtida apresenta um forte contraste topográfico sendo uma imagem semelhante às imagens observadas, por exemplo, à lupa.

Os eletrões retrodifundidos são eletrões que incidem na superfície da amostra, com uma elevada energia e emergem das camadas mais profundas da amostra, onde a resolução da imagem depende da energia do feixe incidente e do número atómico dos elementos nesse local [41, 43]. Obtém-se um contraste de número atómico médio permitindo distinguir zonas com diferentes composições químicas, no caso de amostras planas.

O acoplamento do sistema de microanálise EDS, possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir de raios-X característicos [44].

### **2.4.2 Detecção de raios-X (EDS) – Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X**

A espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) pode ser utilizada como uma técnica de microanálise química conjuntamente com um microscópio eletrónico de varrimento. Nesta técnica, utilizam-se raios-X que são emitidos pela amostra durante o bombardeamento com o feixe de eletrões, caracterizando assim, a composição elementar do volume da amostra analisado. Os raios-X emitidos são característicos para cada elemento químico e depende do seu número atómico [45].

O detetor de EDS é um cristal semiconductor Si (Li) com janela de berílio ou polímero que gera um impulso de corrente elétrica no circuito exterior por cada fóton de raios-X absorvido. Através de um computador, é possível a visualização em tempo real e o exame em detalhe do espectro que, com a ajuda de bibliotecas de espectros, é possível o registo e processamento para análise quantitativa e qualitativa, através do qual, pela identificação de picos, facilmente se identifica o elemento químico a que pertence cada pico.

A micro-análise, em muitos casos, permite associar a composição química com a morfologia do microestrutura [45].

## **2.5 Microscopia de força atómica**

A microscopia de força atómica (AFM) é uma técnica desenvolvida por Binning Quate e Gerber em 1986, como resultado de uma colaboração entre a IBM e a Universidade de Standford, que permite obter imagens mais próximas da realidade, em três dimensões, da topografia das superfícies com uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atómicas.

Esta técnica permite a caracterização das propriedades interfaciais dos materiais, possibilitando a observação direta da arquitetura da superfície. Consequentemente, possibilita obter informações importantes sobre a morfologia da superfície dos materiais.

Em AFM é efetuado o varrimento da superfície da amostra através de uma sonda sensível à força (sensor de força), que consiste numa ponta de dimensões atómicas integrada num braço em movimento (fig.2.7). À medida que a ponta se aproxima da superfície, os átomos da ponta interagem com os átomos e moléculas da superfície do material, causando a deflexão do braço de AFM. Esta deflexão do braço é medida através da mudança de direção (angular) de um feixe laser

emitido por um díodo de estado sólido, e refletido pelo braço de AFM. O feixe laser refletido é captado por um fotodetector [46].

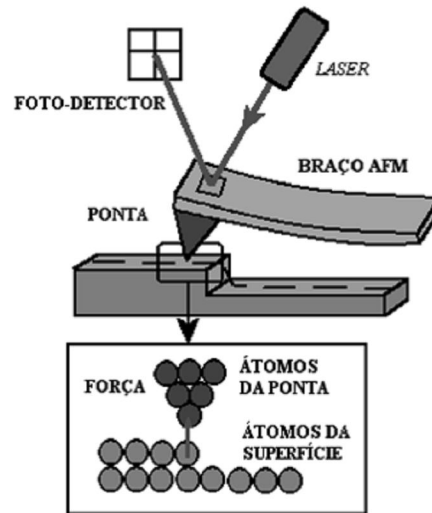


Fig.2.7 Esquema do princípio de funcionamento do AFM [46].

Entre a ponta e os átomos da superfície da amostra existem interações que podem ser atrativas ou repulsivas. Em grandes distâncias, as interações são predominantemente atrativas, devido às forças de van der Waals. Se aproximarmos ainda mais a ponta da superfície, as interações são repulsivas devido à repulsão entre as orbitais eletrônicas dos átomos da superfície da amostra e da ponta do microscópio de força atômica. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstrons (da ordem da distância característica de uma união química).

Num AFM estão disponíveis técnicas que fornecem diversas possibilidades de obter imagens de diferentes tipos de amostras e de gerar uma ampla gama de informações. Os modos de obter essas imagens, também chamados modos de varrimento ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponta) e a amostra, no momento do varrimento, e às formas de movimentar a ponta sobre a superfície a ser estudada. A escolha do modo apropriado de observação depende da aplicação específica que se deseja fazer [46].

### Modo contacto

No modo contacto, a haste sobre a qual está presa a ponta é mantida a uma distância de poucos ângstrons da superfície da amostra, havendo uma repulsão eletrônica. A ponta faz um leve contacto com a amostra e são produzidas imagens com alta resolução.

O modo contacto é especialmente indicado para amostras rígidas, pois se houver uma camada de líquido na amostra, a ponta penetrará na camada de líquido, influenciando a imagem da superfície. Este modo apresenta o inconveniente de, em condições ambientais, a maioria das amostras tenderem a desenvolver uma camada líquida e a compressão e as forças geradas pelo modo contacto, poderem causar danos nas amostras [46, 47].

### **Modo não-contacto**

No modo de não contacto, a haste é mantida a uma distância de dezenas de ângstrons da superfície da amostra, a ponta não chega a entrar em contacto com a amostra, gerando-se assim uma atração eletrónica entre a ponta e a superfície. A ponta oscila numa gama de frequência de 100 kHz a 1 MHz, e a força total entre a ponta e a amostra é aproximadamente entre 10 e 12 nN. Com esta maior oscilação obtemos uma maior sensibilidade do microscópio, o que faz com que forças de van der Waals e forças eletrostáticas sejam detectadas.

As forças de van der Waals atuam no sentido de diminuir a frequência de ressonância da haste, que em combinação com o sistema de retroalimentação mantém uma amplitude de oscilação/frequência constante, a ponta mantém-se assim a uma distância média da superfície da amostra, permitindo a obtenção da imagem através de respectivo software.

Neste modo, a amostra não sofre o atrito, presente no modo de contacto, causado pela ponta do AFM após um determinado número de varrimentos. Este método é utilizado preferencialmente em amostras “moles”. Porém essa grande distância entre a ponta e a amostra origina uma limitação à resolução da imagem, que no entanto pode ser contornada com a utilização do modo intermitente [46, 47].

### **Modo contacto intermitente**

No modo contacto intermitente a haste oscila próximo da sua frequência de ressonância, por um pequeno elemento piezoelétrico montado na ponta do AFM. O sinal obtido dos foto-detetores mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante. Os atuadores piezoelétricos controlam a altura da haste acima da amostra. Neste caso, a ponta toca suavemente na superfície da amostra, eliminando a força de atrito presente no modo contacto.

Este método é utilizado para contornar as restrições presentes nos modos de contacto e de não-contacto, a superfície da amostra sofre menos alterações neste misto de métodos. O modo de

contacto intermitente é utilizado em materiais biológicos, polímeros e amostras demasiadamente rugosas, pois estes são maleáveis e deformáveis pela ponta [46, 47].

### **Aplicações e vantagens**

1. O AFM permite obter imagens tridimensionais da superfície da amostra, contrariamente ao microscópio óptico que apenas possibilita a obtenção de uma imagem bidimensional;
2. Permite não só a análise de materiais condutores como também de materiais isolantes, no entanto as superfícies têm de ser muito planas, o que constitui uma limitação importante;
3. Na análise apenas é necessário um pequeno volume de amostra. Não necessita nenhum tratamento especial (como metal ou revestimento de carbono) o que poderia alterar ou danificar a amostra. Permite, por exemplo, analisar amostras biológicas vivas sem retirá-las do seu meio e sem perder as suas propriedades;
4. Possibilita a análise em ambientes diversos, inclusive na atmosfera (temperatura ambiente e em presença de ar) ou até mesmo em líquidos, diferentemente de um microscópio eletrónico que necessita de um ambiente de vácuo caro para o seu bom funcionamento;
5. Sendo o tempo de análise baixo, pode ser utilizado no acompanhamento de processos;
6. A alta resolução do AFM é compatível com a resolução do microscópio de tunelamento e com o de microscopia eletrónica de transmissão;
7. Pode ser aplicado na espectroscopia de força atómica, ou seja, na medição das forças de interação em função da distância entre a ponta e a superfície, permitindo obter uma curva de força-distância. O AFM tem sido muito utilizado na medição de diversas forças em nanoescala, tais como: ligação atómica e forças de van der Waals [46].

### **Limitações**

1. Vibrações podem interferir no funcionamento do microscópio de força atómica, ou seja, o som ambiente, vibrações mecânicas (como pessoas a circular na sala) e até mesmo a rede elétrica podem ser interferências na análise. Por isso o equipamento deve ser montado numa mesa com um sistema de amortecimento numa sala fechada;
2. Devido a requerer uma coleção de imagens, o AFM possui limitações na sua velocidade;
3. A presença de contaminantes na superfície pode conduzir a uma imagem irreal, pois o AFM analisa apenas a superfície mais externa da amostra. Os contaminantes mais comuns são carbonatos, carbonetos, água, hidrocarbonetos, etc. Quando esse contaminante é um líquido, uma operação do AFM no modo contacto irá penetrar na camada de líquido para a imagem da superfície subjacente, enquanto que no modo não-contato oscilará acima da camada adsorvida;

4. O movimento da ponta do AFM pode ocasionar alterações na superfície;
5. A imagem é o resultado da interação da ponta com a superfície, e como tal, diferentes pontas podem ocasionalmente gerar diferentes imagens [46].

## 2.6 Curvas de Polarização

Os métodos gravimétricos e eletroquímicos são as técnicas mais comuns na determinação da velocidade de corrosão, quando um material é exposto a um meio agressivo. Os ensaios gravimétricos consistem na avaliação da velocidade de corrosão através da determinação da perda de massa do material em estudo ao longo do tempo quando este é imerso em meio corrosivo.

Os métodos eletroquímicos permitem determinar, de forma rápida, a velocidade de corrosão. Consistem em submeter a interface eletrodo/solução a valores crescentes de sobrepotencial para obtenção de curvas de densidade de corrente ( $I$ ) vs. potencial ( $E$ ) em condições de equilíbrio estacionário. São assim obtidas curvas de polarização através de um varrimento contínuo do potencial, iniciando-se no potencial de corrosão (potencial que se estabelece aquando da imersão do material na solução, também denominado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (potenciais inferiores ao potencial de corrosão), elevando-se o potencial a velocidade de varrimento constante.

A forma das curvas de polarização pode ser influenciada por várias condições, tais como:

- Velocidade de varrimento;
- Composição da solução;
- Tempo de imersão anterior ao varrimento de potencial;
- Temperatura de ensaio.

A corrente nas curvas de polarização é dada em valores absolutos, ou é dividida pela área de material exposta às reações, representando-se assim a densidade de corrente [48].

A importância das curvas de polarização, reside na informação que podem fornecer quanto ao comportamento de um metal num meio específico, para uma dada gama de valores de potencial.

A partir do conhecimento do potencial que o metal apresenta relativamente ao meio, pode-se tirar conclusões sobre o estado em que este se encontra, se no domínio de imunidade, corrosão generalizada, corrosão localizada, passividade ou transpassividade. As curvas de polarização

permitem determinar a velocidade de corrosão dum metal, bem como as condições de proteção [48, 49].

A forma das curvas de polarização permite obter informação sobre a cinética das reações de corrosão, a proteção do filme passivante, a habilidade de um composto atuar como inibidor de corrosão e sobre a velocidade de corrosão ( $i_{corr}$ ) do metal [49].

Estas curvas têm uma grande aplicação na indústria, pois permitem resolver inúmeros problemas de forma rápida e precisa, necessitando para isso de quantidades mínimas de metal e do meio a ensaiar, não sendo também necessário um conhecimento exaustivo das composições do meio e do metal [48].

As aplicações industriais são variadas: por exemplo na escolha de materiais metálicos, no estudo de novas composições a aplicar num dado meio, ou no tipo de tratamento desse meio com o fim de reduzir a sua agressividade, quer usando inibidores ou variando o pH. Outra aplicação consiste no tratamento de superfícies, caso da fosfatização, cromatização, anodização, etc.

Mas para que estas utilizações conduzam a resultados aceitáveis é necessário que as curvas de polarização (Fig.2.8) dêem resultados reprodutíveis e facilmente interpretáveis. Para isso há que ter um domínio sobre as variáveis, superfície do metal e composição do meio, que irão caracterizar a curva de polarização, bem como sobre as características próprias da condução do processo: velocidade de polarização, agitação da solução, temperatura, tipo de célula, etc. [48].

Na Figura 2.8 é apresentado o esquema típico de uma curva de polarização de aço em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Na zona catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a taxa de dissolução do metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução do hidrogénio ( $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ ). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir desse ponto inicia-se a zona anódica da curva de polarização [48].

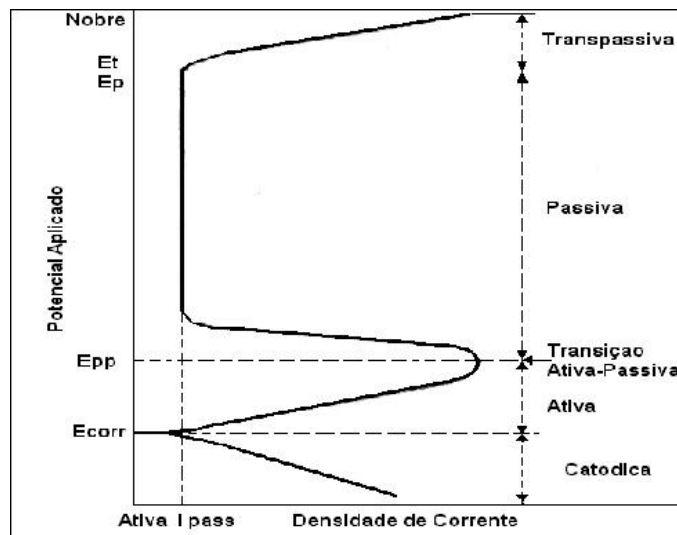


Fig .2.8 Curva de polarização típica de um aço. ( $E_{corr}$  – potencial de corrosão;  $E_{pp}$  potencial de início de passivação;  $E_t$  potencial de início da região anódica transpassiva) [48].

Toda a zona anódica da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal /solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns materiais, como os aços, atingindo-se um valor máximo de corrente e devido à formação de películas aderentes ou à estabilização de um determinado equilíbrio (metal/ião, metal/óxido ou metal/hidróxido), ocorre redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva, caracterizada nos aços pela baixa densidade de corrente, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, velocidade de corrosão.

A ocorrência da região passiva nos aços, iniciada no potencial indicado na Figura 2.8 por  $E_{pp}$ , deve-se à formação de uma película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto-regeneração. Um modelo de película passiva é o apresentado na Figura 2.9, onde ocorre a formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima à de um gel, protegendo o metal do contacto com a solução corrosiva. Na eventualidade de quebra desta película, o metal fica exposto à solução, originando a formação de iões metálicos, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH; este tipo de composto é “capturado” por moléculas de água e liga-se ao filme em forma de gel, com libertação de iões  $H^+$  e regeneração da película passiva.

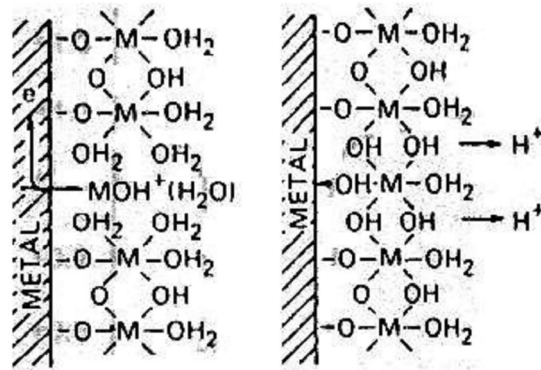


Fig .2.9 Modelo das películas passiva e transpassiva [48].

Contudo, nos aços a película passiva é muito estável, sendo o seu espessamento possível a potenciais próximos à transição das zonas anódicas ativo e passivo, ou no final da região passiva onde parte da película se começa a dissolver, permitindo a dissolução do metal e ainda assim a redeposição da película (no potencial indicado por  $E_t$  na Figura 2.8) [48].

Apesar das excelentes propriedades de proteção das películas passivas dos aços, pode ocorrer localmente a quebra da passividade, levando a fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por picadas. Uma das causas de quebra da película passiva é a presença de íões cloreto e brometo, os quais podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película (pontes  $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$  ilustradas na Figura 2.9), criando complexos cloreto/metálico como os evidenciados na Figura 2.10. Estes complexos são solúveis e facilmente removidos da película, expondo uma vez mais o metal base ao meio corrosivo, com libertação de íões cloreto: tem início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, as picadas [48].

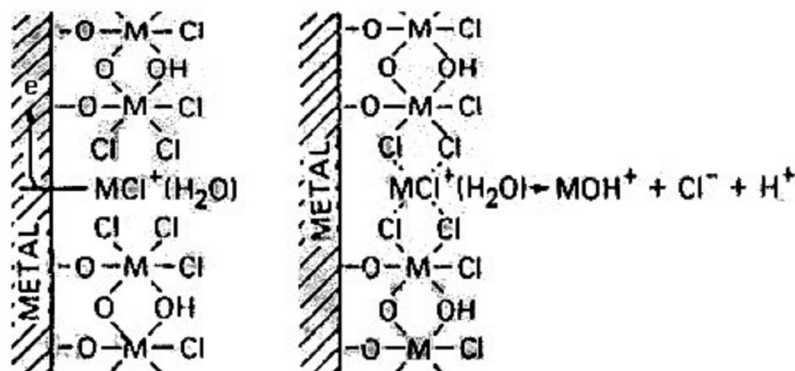


Figura 2.10 Quebra da película passiva pela ação de íões [48]

No entanto, a quebra prematura e localizada da película passiva gerando corrosão localizada, não é devida apenas à presença de íões cloreto. As inclusões não metálicas, como as de sulfeto de

manganês (de fácil dissolução, originam pontos de corrosão localizada) e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais, originam também a quebra da película passiva.

Assim, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, originando a ocorrência de corrosão por picada. Numa curva de polarização, a ocorrência de picadas gera um grande aumento de densidade de corrente, e o potencial eletroquímico é denominado de potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de picadas de corrosão.

Para o estudo de corrosão localizada, e particularmente da corrosão por picada, são utilizadas curvas de polarização cíclicas em soluções contendo íons cloreto e/ou brometo, em que o varrimento de potencial inicia-se no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que uma dada densidade de corrente é atingida; a partir deste ponto o varrimento de potencial é realizado no sentido inverso, na mesma velocidade de varrimento de potencial [48].

## 2.7 Espectrometria de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)

A espectrometria de emissão óptica de descarga luminescente é um método que permite determinar a composição química de uma amostra em função da profundidade, para espessuras de revestimentos de centenas de nm até 10-50  $\mu\text{m}$ .

É utilizada uma descarga elétrica em atmosfera de argon a baixa pressão, sendo necessário o emprego de gás argon ultra puro (99,9993%) para o processo de pulverização (“sputtering”). Os íons Ar (gerados pelo campo elétrico da fonte) carregados positivamente, são acelerados (em vácuo) através da superfície catódica da amostra (potencial negativo). Esses íons bombardeiam a amostra continuamente e provocam a ejeção de átomos na direção do ânodo. Esses átomos são excitados ou ionizados principalmente por colisão com os elétrons, emitindo energia na forma de luz característica do respectivo átomo [50].

A luz emitida pela amostra passa por tubos fotomultiplicadores que quantificam a intensidade das linhas (comprimentos de onda) espectrais. Cada elemento na amostra tem o seu espectro característico e o seu comprimento de onda específico, o que permite a sua identificação.

Em termos gerais, o espectrómetro de emissão óptica de descarga luminescente é utilizado na determinação da composição química em profundidade. Essa análise é conduzida por incrementos ao longo da espessura do material, varrendo de poucos nanômetros da superfície até cerca de 50  $\mu\text{m}$  da amostra. O espectro gerado representa as concentrações dos elementos constituintes da amostra em função da profundidade.

O método tem diversas aplicações sendo extremamente útil na análise de revestimentos e tratamentos de superfície [50, 51].

As suas principais vantagens são:

1. Elevadas taxas de “sputtering” que variam entre 10nm/s e 100nm/s, devido à elevada densidade de corrente empregue;
2. Alta sensibilidade de análise com um limite de deteção de 1ppm a 10ppm;
3. Análise de materiais condutores e não condutores, quando empregues descargas de alta frequência;
4. Linearidade da curva de calibração devido às baixas concentrações dos elementos na descarga, o que minimiza os efeitos da matriz;
5. Análise de Hidrogénio;
6. Possibilidade da análise simultânea de cerca de 60 elementos [50].

## Capítulo 3

### Procedimento Experimental

#### 3.1 Introdução

Tendo como objectivo a compreensão da ação dos polímeros estireno-butadieno e acrílico na velocidade de corrosão do aço em argamassas cimentícias modificadas com polímeros e carbonatadas, efetuaram-se curvas de polarização em soluções simulativas do líquido intersticial das argamassas. Assim, para cada tipo de polímero realizaram-se curvas de polarização em soluções saturadas de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e em solução diluída de cimento (a pH próximo de 12) e nas mesmas soluções após carbonatação do meio (pH próximo de 8).

A zona de interface entre as pastas modificadas com cada um dos polímeros e o aço foi também estudada por várias técnicas de análise de superfícies.

Assim, foram preparadas pastas cimentícias modificadas com polímeros comerciais de estireno-butadieno e de resina acrílica e sobre provetes de aço polido. Após 28 dias de cura a zona de interface pasta/aço foi exposta e foram observadas as superfícies do aço e da pasta endurecida em contacto com o aço através de microscopia eletrónica de varrimento (MEV), microscopia de força atómica (AFM) e análise química por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES). Os mesmos estudos foram também realizados com soluções simulativas e pastas em que não se adicionaram os polímeros, para comparação. Realizaram-se também observações de microestrutura do aço em microscopia óptica para caracterização da microestrutura e análise da rugosidade da superfície, de forma a controlar o processo de polimento e garantir a obtenção de uma superfície tão polida quanto possível e adequada para as técnicas de análise de superfície utilizadas, em particular o AFM.

### 3.2 Reagentes e Auxiliares

Na realização da presente campanha experimental foram utilizadas soluções preparadas segundo os seguintes procedimentos:

- Soluções de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% Merck Suprapor e Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) 96% AGA. Foram utilizadas na preparação de uma solução Nital a 3%, para proceder ao ataque químico da superfície do aço para observação da microestrutura.
- Hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) p.a J.M.Vaz Pereira utilizado na preparação de uma solução saturada de hidróxido de cálcio para simular o líquido intersticial das argamassas na realização dos estudos eletroquímicos (curvas de polarização).
- Cimento do tipo CEM I e classe de resistência 42,5R da fábrica da Cimpor de Alhandra utilizado na fabricação das pastas cimentícias. Por ser constituído por 95 a 100% de clínquer proporciona uma maior alcalinidade à argamassa endurecida, e por a classe de resistência ser a mais utilizada e indicada para as argamassas de reparação estrutural.

Tabela 3.1 – Características químicas e físicas do cimento CEM I 42.5 R [52].

<i>Parâmetros</i>	<i>Normativas</i>	<b>CEM I 42,5R</b>
Perda ao fogo (%)	NP EN 196-2§7	2,49
Resíduo insolúvel (%)	NP EN 196-2§9	0,75
Sulfatos ( $\text{SO}_3$ )	NP EN 196-2§8	2,56
Cloretos (Cl)	NP EN 196-2§14	0,02
Massa volúmica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	NP EN 196-6§4	3140
Finura Blaine ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	NP EN 196-6§4	292,0
Início de Presa (h:min)	NP EN 196-3	2:35
<b>Expansibilidade (mm)</b>	NP EN 196-3	0,0

- Foram utilizados 2 tipos de polímeros, um polímero acrílico e um polímero à base de estireno-butadieno.

#### **Polímero Acrílico (As)**

Foi utilizado um polímero acrílico redispersivo em pó da marca BASF, constituído essencialmente por acrilato de butilo, estireno, acrilamida e uma resina de condensação.

Segundo a Ficha de segurança [Anexo I], este polímero atua como um “modificador de ligantes minerais” e a sua utilização na argamassa aumenta a resistência à flexão e tração, bem como, compressão, abrasão, flexibilidade e a aderência à base.

O polímero deve ser utilizado nas proporções de 5 a 20% do peso do ligante, embora apresente vantagens notórias para uma dosagem de 15 a 20%.

Tabela 3.2 – Características do polímero As, segundo a ficha de segurança [Anexo I]

<b><i>Especificações Técnicas</i></b>	
Forma	Pó
Cor	Castanho claro
Odor	Odor próprio
pH	6,5-8,5
Massa volúmica (23°C)	540 kg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura de ignição</b>	<b>&gt;200°C</b>

### **Polímero estireno-butadieno (SB)**

Foi utilizado um polímero na forma de dispersão aquosa de estireno-butadieno (SB) da marca SIKA, que quando adicionado à argamassa melhora as suas características, nomeadamente a sua aderência sobre todos os suportes. Torna a argamassa plástica e trabalhável, aumenta as resistências à tração, limita a fissuração, melhora a dureza, impermeabiliza e reduz a sensibilidade aos ácidos e gorduras.

Tabela 3.3 – Características do polímero SB, segundo a Ficha Técnica [Anexo II]

<b><i>Especificações Técnicas</i></b>	<b>Normativas</b>
Forma	Líquido leitoso
Cor	Branco
Odor	Odor próprio
Massa volúmica (23°C)	1000 (kg/m <sup>3</sup> )
<b>Temperatura de ignição</b>	<b>&gt;200°C</b>

Este tipo de polímero, sendo uma dispersão aquosa apresentava uma percentagem de sólidos de 33,7%.

A respetiva Ficha Técnica (Anexo II) recomenda adicionar a dispersão aquosa do polímero com água numa proporção de 1:2, ou seja, 1 volume de polímero para 2 volumes de água.

### 3.3 Material e equipamento

- Foram utilizados provetes de aço de construção com altura de aproximadamente 1cm e 1,25 cm de diâmetro, caracterizados através da sua análise química descrita no ponto 3.4.2.
- No método de polimento da superfície dos provetes de aço foram utilizadas soluções de diamante de 6  $\mu\text{m}$  da marca Buehler à base de óleo e soluções de suspensão de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$  da marca Struers.
- Na fase de desbaste dos provetes de aço foram utilizadas lixas Struers de carbonato de sílica (SiC) de granulometrias 220, 320, 500, 800, 1000 e 2400.
- Para preparação metalográfica (desbaste e polimento) dos provetes de aço foi utilizada uma polidora Struers – Rotopol 21.
- Foi necessário proceder ao corte de 3 provetes de aço com aproximadamente 1mm de espessura para observação ao AFM, e para tal foi utilizada uma máquina de corte de precisão Struers – Accutom 2.
- Na observação da microestrutura dos provetes de aço, antes e após ataque químico utilizou-se um microscópio óptico Olympus PMG-3 com máquina fotográfica Olympus DP-20 acoplada.
- Para se poderem observar as amostras de pastas cimentícias ao MEV foi necessário proceder ao seu recobrimento com material condutor, tendo sido utilizado ouro através de sistema de preparação de amostras BAL-TEC, SCD 005 Sputler.
- A superfície dos provetes de aço e das pastas cimentícias foi observada ao microscópio eletrónico de varrimento (MEV) JEOL JSM-6400 complementado com a microanálise de Raios-X por dispersão de energia (EDS), utilizando um microanalisador de Raios-X Oxford INCA 300 associado ao MEV.
- A caracterização química da superfície dos provetes de aço e das pastas cimentícias foi efetuada no espectrómetro de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES) Leco – GDS 850 A.

- A análise topográfica da superfície das amostras foi efetuada no microscópio de força atômica (AFM) Nanoscope Multimode no modo Tapping.
- Na realização dos estudos eletroquímicos foram utilizados 3 provetes de aço padrão, que foram polidos com a ajuda de um berbequim automático Record – RPD58P.
- Na preparação da solução de hidróxido de cálcio saturada foi utilizada uma placa de aquecimento Stuart – hotplate SB500 para o aquecimento da água destilada até ebulição.
- Nos ensaios eletroquímicos foi utilizado como elétrodo de referência para a medição do potencial de corrosão do aço, um elétrodo saturado de calomelanos Radiometer Analytical XR110 e um elétrodo auxiliar de platina.
- Durante a realização dos ensaios eletroquímicos a solução de hidróxido de cálcio saturada foi mantida sob agitação através de uma placa de agitação magnética Heidolph – MR3001, e respetivo agitador magnético.
- A imposição de potenciais ao elétrodo de trabalho foi efetuada através do potenciostato Solartron e os dados registados informaticamente no programa ECORR.

### **3.4 Procedimento experimental**

Tendo como referência o estudo efetuado por T.Dias [19, 37] e sendo um dos objectivos da presente campanha experimental a confirmação dos resultados obtidos e compreensão do mecanismo de atuação dos polímeros acrílicos na redução da velocidade de corrosão em argamassas cimentícias modificadas com polímeros, foram utilizadas as mesmas relações A/C e P/C na composição das pastas cimentícias, mas sem a presença de inertes, uma vez que se pretendia estudar a ação dos polímeros na pasta cimentícia e a utilização de métodos para a análise de superfície pressupõe uma superfície o mais lisa possível, o que não seria possível com a utilização dos inertes.

### 3.4.1 Tratamento da superfície dos provetes de aço analisados em MEV/EDS, GD-OES e AFM

Foram preparados 18 provetes de aço com o objetivo de obter uma superfície o mais plana possível.

A superfície dos provetes de aço foi desbastada numa polidora e mantido o arrefecimento durante o tratamento com água corrente. Foram utilizadas lixas de carbonato de sílica de granulometria decrescente, desde a lixa 220 (grão mais grosso) até lixa final de 2400 (grão mais fino). Entre cada lixa o provete era rodado 90°, conforme descrito no ponto 2.2.

Os provetes de aço foram limpos com álcool por forma a eliminar vestígios de sujidades que pudessem riscar a superfície durante o polimento.



Fig. 3.1 Pormenor do método de desbaste e polimento, suspensões de diamante utilizadas no polimento

Após desbaste, os provetes de aço foram submetidos ao processo de polimento na mesma polidora, no entanto foi utilizado um pano de polimento onde era colocada a solução de diamante sempre que necessário. O provete de aço é colocado sobre o pano de polimento e mantido seguro sobre este sem efetuar pressão, tendo o cuidado de não deixar aquecer o provete, uma vez que o aquecimento da superfície do aço irá causar alteração da mesma com possível revelação do grão característico. No processo de desbaste não foi necessário este cuidado, uma vez que a superfície era arrefecida por meio de jacto de água constante.

Após polimento os provetes de aço foram limpos com acetona e foram preservados dentro do exsiccador.



Fig. 3.2 Pormenor dos provetes de aço após polimento e exsiccador onde foram guardados os provetes de aço contra as agressões ambientais.

### Tratamento da superfície do aço para análise da microestrutura em microscopia óptica

Terminado o polimento, a observação micrográfica da amostra não pode ainda ter lugar, com excepção dos casos em que os elementos estruturais se distingam uns dos outros pela cor ou se manifestem em relevo (poros, fissuras, etc.). Com efeito, uma superfície metálica, sobretudo após ter sido polida, reflecte a luz de modo uniforme, o que não permite visualizar os detalhes da estrutura.

Dos provetes guardados no exsiccador, foi escolhido 1 característico do grupo para análise da sua microestrutra. Com o objetivo de identificar os contornos do grão e as diferentes fases na microestrutura foi aplicado o método de ataque químico, para melhorar o contraste da superfície.

Para o ataque químico da superfície do aço foi utilizada uma solução Nital a 3%, e imersa a superfície polida do aço durante alguns segundos.

Tabela 3.4 - Descrição de micro ataque

Reativo	Procedimento	Aplicação
<b>Nital concentração 3%:</b> 50 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 96% 1,5 ml HNO 65%	Alguns segundos Ataque por imersão	Maioria dos aços e ferro fundido

### 3.4.2 Caracterização dos provetes de aço - Microestrutura

Após preparação metalográfica (desbaste e polimento) e ataque químico da superfície do aço, esta foi observada ao microscópio óptico analisando a sua microestrutura.

Na fig 3.3 pode-se observar a microestrutura do aço com revelação do grão, sendo característica dum aço tipo ferrítico/perlítico, em que as zonas mais claras correspondem à ferrite e as zonas mais escuras à perlite. Verifica-se também a presença de inclusões não metálicas de forma alongada, resultantes do processo de fabricação do aço.

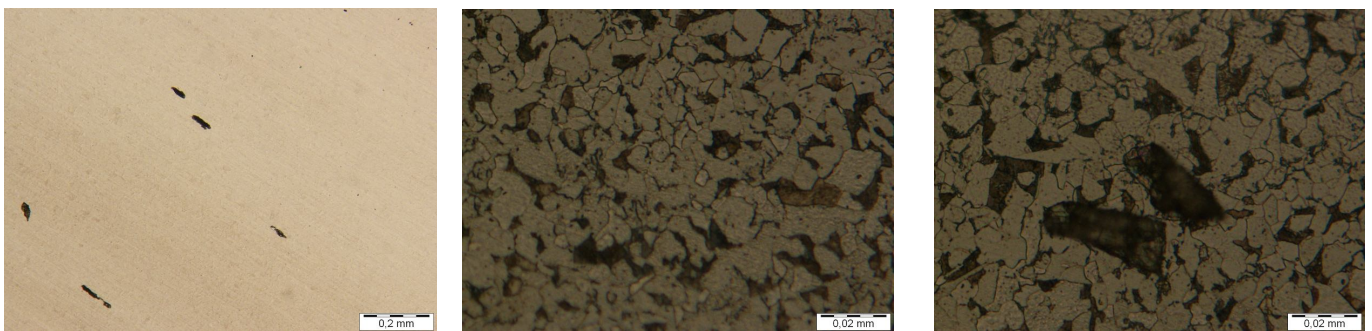


Fig. 3.3- Aço ao MO sem ataque químico a uma ampliação 50x, após ataque químico a ampl. 500x, aço com presença de inclusão ampl. 500x.

Após observação ao microscópio óptico, a superfície do aço foi analisada ao microscópio eletrónico de varrimento MEV (JEOL JSM-6400) complementado com a microanálise de Raios-X por dispersão de energia (EDS), utilizando um microanalisador de Raios-X Oxford INCA 300 associado ao MEV, tendo sido obtidas algumas imagens apenas em modo de elétrons retrodifundidos (ER), devido à superfície do aço se encontrar “espelhada”, não permitindo assim grandes variações de contraste.

A análise da superfície ao MEV permite identificar o tipo de inclusão presente no aço, verificando-se a presença de inclusões de sulfureto de manganês (MnS) como demonstrado no espetro da figura 3.4.

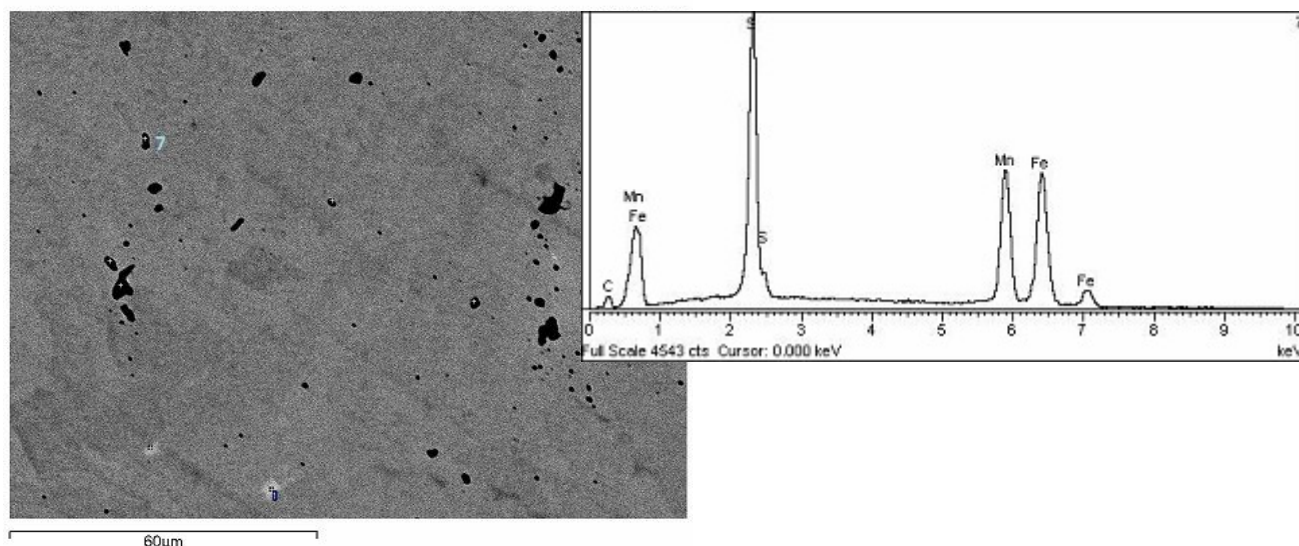


Fig. 3.4 Aço ao MEV e espectro do ponto 7 correspondente a uma inclusão.

Detetou-se ainda, a presença de riscos de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , que se podem justificar pela última etapa de polimento com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

A utilização dos diferentes modos do MEV (SEI, COMP e TOPO), ajudou a perceber o significado de certas “marcas” na zona observada, como por exemplo, na distinção entre a presença de inclusões ou de apenas partículas de sujidade.

### Análise química

A caracterização química do aço foi efetuada por espectrometria de emissão óptica por faísca.

Foram realizados 6 ensaios, tendo-se obtido os resultados apresentados na tabela 3.5:

Tabela 3.5- Composição química do aço em estudo

Amostra	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Cu	%V	%W	%N	%Fe
1	0,2068	0,1354	0,690	0,0222	0,0329	0,1340	0,0253	0,1602	0,4431	0,0018	0,0178	0,0076	98,12
2	0,2010	0,1345	0,685	0,0222	0,0313	0,1331	0,0253	0,1504	0,4230	0,0016	0,00112	0,0083	98,17
3	0,2051	0,1414	0,688	0,0223	0,0329	0,1337	0,0258	0,1555	0,4374	0,0017	0,0153	0,0083	98,13
4	0,2072	0,1312	0,685	0,0246	0,0343	0,1345	0,0256	0,1558	0,4316	0,0018	0,0144	0,0073	98,15
5	0,2129	0,1297	0,679	0,0265	0,0354	0,1333	0,0249	0,1496	0,4048	0,0016	0,0112	0,0075	98,18
6	0,2060	0,1319	0,680	0,0235	0,0328	0,1323	0,0250	0,1509	0,4283	0,0017	0,0133	0,0073	98,17
<b>Média</b>	<b>0,2065</b>	<b>0,1340</b>	<b>0,684</b>	<b>0,0236</b>	<b>0,0333</b>	<b>0,1335</b>	<b>0,0253</b>	<b>0,1537</b>	<b>0,4280</b>	<b>0,0017</b>	<b>0,0139</b>	<b>0,0077</b>	<b>98,15</b>

A média dos resultados obtidos para as 6 medições, e por comparação com a composição de referência dos aços [Anexo III] foi possível determinar a sua classificação, sendo então um aço SAE/AISI1021, um aço de baixo teor em carbono

### 3.4.3 Preparação das amostras para análise em MEV/EDS, GD-OES e AFM

Após caracterização química do aço, procedeu-se à montagem dos provetes.

Dos 18 provetes de aço foram escolhidos 3 para observação ao AFM. Para se poder utilizar a técnica de AFM na observação topográfica, as amostras necessitam de ter uma altura máxima de 3mm, como tal foi necessário proceder ao corte dos provetes com uma altura de aproximadamente 2mm numa máquina de corte automática de precisão Struers (Fig.3.5).

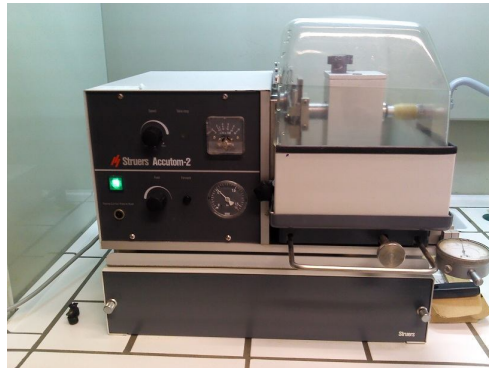


Fig. 3.5 Máquina de corte automática Struers Accutom-2 utilizada no corte dos provetes de aço.

Após o corte, os dois pedaços do provete (proвете com 2mm espessura e provete que sobrou) foram unidos através de fita adesiva de dupla face, para na desmoldagem serem facilmente retirados para observação.

Os provetes de aço foram envoltos em manga termoretrátil com altura suficiente para posteriormente se encher com pasta cimentícia, com a superfície não polida à face da manga. O extremo da face não polida foi selado com cola “araldite” por forma a evitar perdas de água, pois isso iria alterar a composição das pastas cimentícias e condições experimentais (Fig.3.6).



Fig. 3.6 Provetes de aço envolvidos em manga termoretrátil e isolados com cola araldite.

Para análise por GD-OES montaram-se provetes de forma a aumentar a área da secção transversal. Devido à excessiva dimensão tiveram de ser colocados em caixas de rolos fotográficos com a base cortada e isolada com fita adesiva isoladora Tesa, após colocação dos provetes (Fig. 3.7).



Fig. 3.7 Provetes de aço impregnados em resina epóxi e colocados em caixas de rolos fotográficos isolados com fita adesiva isoladora Tesa.

Na figura 3.8 apresenta-se um aspecto dos moldes preparados para a moldagem das pastas cimentícias.



Fig. 3.8 Provetes de aço impregnados em resina epóxi e envolvidos em manga termoretrátil colocados em base de esferovite.

Devido à pequena quantidade de pastas cimentícias necessária, estas foram amassadas manualmente num copo de alumínio. Foram realizadas segundo as relações  $A/C = 0,4$  e  $P/C = 0,15$ , conforme justificado no ponto 3.4, descritas na tabela 3.6:

Tabela 3.6 – Composição das amostras

Materiais	AMOSTRA (gr.)				
	As	SB	CM	PCM-As	PCM-SB
Cimento	—	—	225	200	200
Água	21,0	80,0	90,0	90,0	22,5
Polímero As	89,0	30,0	—	30,0	—
Polímero SB	—	—	—	—	90,1
A/C	—	—	0,400	0,400	0,400
P/C	—	—	0,150	0,150	0,150
P/A	0,375	0,375	—	—	—

As pastas cimentícias e soluções poliméricas (polímero e água) foram colocadas sobre os provetes de aço e compactadas numa mesa vibratória para que o oxigénio aprisionado fosse libertado.

Efetuar-se 4 amostras de cada tipo de pasta cimentícia, CM, PCM-SB e PCM-As, sendo os 3 provetes de 2mm utilizados para os 3 tipos de pastas cimentícias.

As amostras foram então colocadas numa câmara de humidade a temperatura de 20°C e uma humidade relativa superior a 90,5%, durante 4 dias para acelerar o processo de hidratação da pasta cimentícia.

Após 4 dias em câmara de humidade, as amostras foram retiradas e colocadas ao ar para cura a temperatura ambiente durante 28 dias. Decorridos os 28 dias de cura, as amostras compostas por PCM-As (BASF) apresentaram retração conforme se pode verificar na Fig.3.9 b).



Fig. 3.9 Amostras antes de serem colocadas em câmara de humidade (a) e após cura de 28 dias (b)).

Sendo as soluções poliméricas compostas apenas por polímero e água, não foi necessário esperar pelo final da cura, como tal ao fim de 22 dias as amostras de polímero As e polímero SB foram desmoldadas e separado polímero da superfície do aço (Fig. 3.10).



Fig. 3.10 Amostra de polímero SB após desmoldagem (a) e amostra de polímero As após desmoldagem (b)).

Tanto a superfície do aço com polímero SB como a superfície do aço com polímero As apresentaram indícios de corrosão, sendo mais notório no caso do polímero As (Fig.3.10).

As superfícies do aço e do polímero foram observadas ao MEV, e posteriormente ao AFM, conforme procedimentos descritos nos pontos 3.4.4 e 3.4.5.

Na figura 3.11 apresenta-se em organigrama o procedimento experimental adoptado na presente campanha experimental.

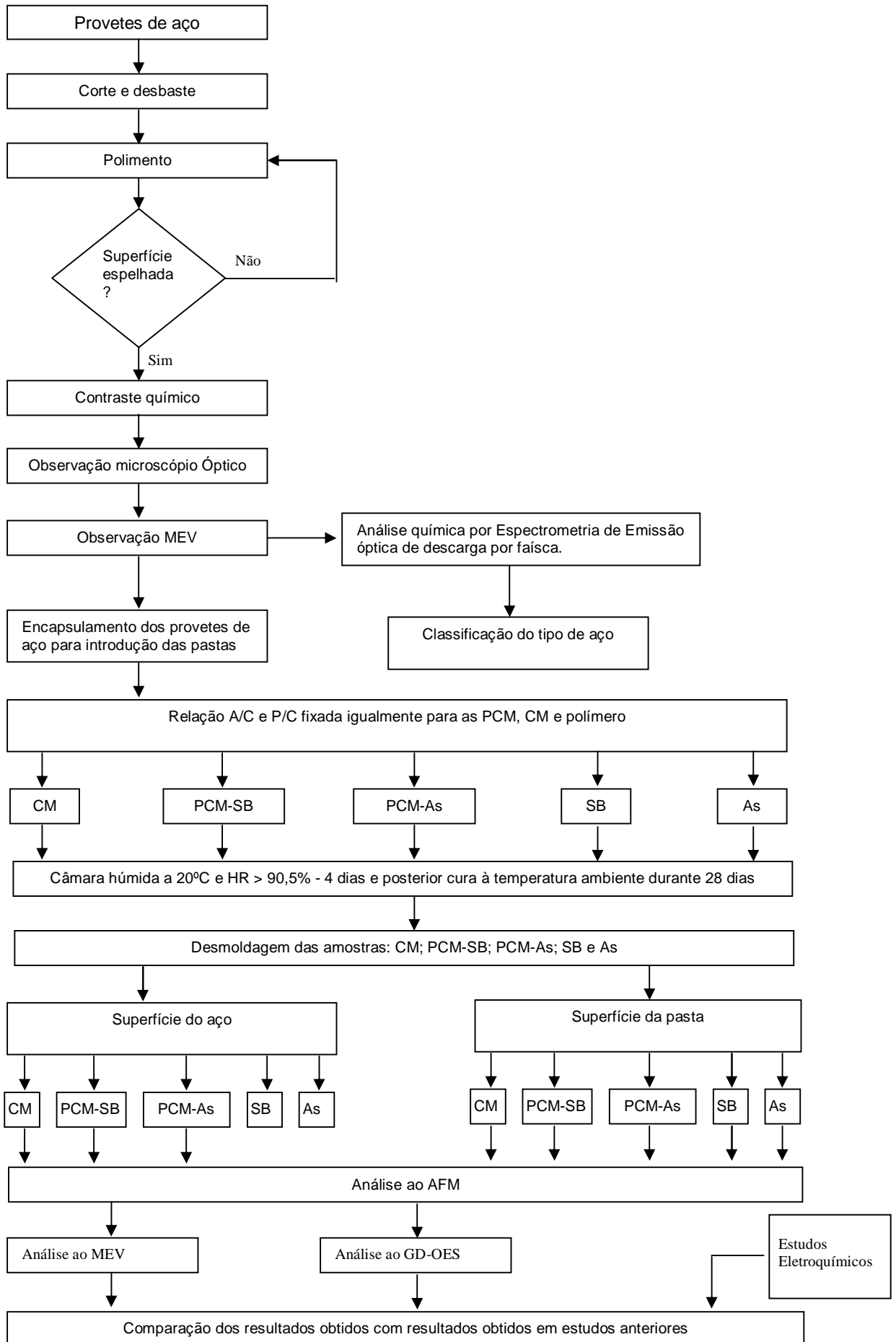


Fig. 3.11 Diagrama esquemático da campanha experimental.

### 3.4.4 Observação ao microscópio eletrônico de varrimento (MEV)

Uma vez que o princípio de funcionamento do MEV se baseia no bombardeamento de elétrons contra o material a ser observado, e por se tratar de uma superfície muito pequena, ela sofre desvios que são capturados por detetores que transformam esse sinal em imagem, a amostra tem de ser condutora de corrente elétrica. Para tal, as superfícies não condutoras deverão ser recobertas com material condutor, como o ouro.

Sendo os provetes de aço, material condutor de corrente elétrica, não é necessário o seu recobrimento, no entanto para as amostras de pasta cimentícia, foi essencial o seu recobrimento com ouro, numa câmara de desumidificação e recobrimento Baltec - SCD005, sputler Coater (Fig.3.12).



Fig.3.12 Câmara de desumidificação e recobrimento das amostras com ouro

Para que a dispersão de ouro fosse eficaz e se conseguisse uma boa camada na ordem dos nanómetros, suficientemente pequena para que o feixe eletrônico do MEV penetrasse na camada e fornecesse a informação da topografia e características da amostra, foi necessário garantir uma pressão baixa entre  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  mbar e com ar rarefeito no interior da câmara de recobrimento, conseguido através da introdução de gás árgon.

O recobrimento da amostra com ouro foi efetuado a uma corrente de 60mA durante 20 segundos. A amostra, condutora de electrões, é então colocada no suporte e introduzida na câmara que se encontra em vácuo.

A amostra encontra-se pronta a ser observada microscopicamente, e o sistema EDS acoplado permite identificar qualitativa e semi-quantitativamente os componentes presentes numa determinada zona seleccionada da superfície da amostra.

### 3.4.5 Observação ao microscópio de força atômica (AFM)

Na análise ao AFM foram utilizadas as 3 amostras de CM, PCM-SB e PCM-As compostas pelo provete de aço cortado com 2mm de espessura e envoltas em manga termoretrátil. A superfície dos polímeros SB e As também foram analisadas por este método, no entanto a superfície do aço em contacto com o polímero não foi possível analisar devido a este se encontrar com uma altura excessiva, incompatível com o equipamento.

Para observação das pastas cimentícias foi necessário retirar uma pequena amostra da superfície, o mais regular possível, por forma a não danificar a ponta da haste do AFM.

Foi efetuada uma primeira análise topográfica da superfície do aço polido como referência, seguindo-se os procedimentos descritos no manual do equipamento, para análise no modo não contacto (“tapping”):

1. Colocação da amostra no suporte do AFM;
2. Colocação da ponta na haste;
3. Calibração da ponta com o feixe de luz infravermelho;
4. Aproximação da amostra da ponta;
5. Calibração dos valores de referência para o modo “tapping” (manual do AFM);
6. Início da análise da superfície.

Na figura 3.13 apresenta-se uma imagem do equipamento AFM montado em mesa antivibração e a imagem obtida por AFM da superfície do polímero As durante a calibração da ponta com o feixe de luz infravermelho

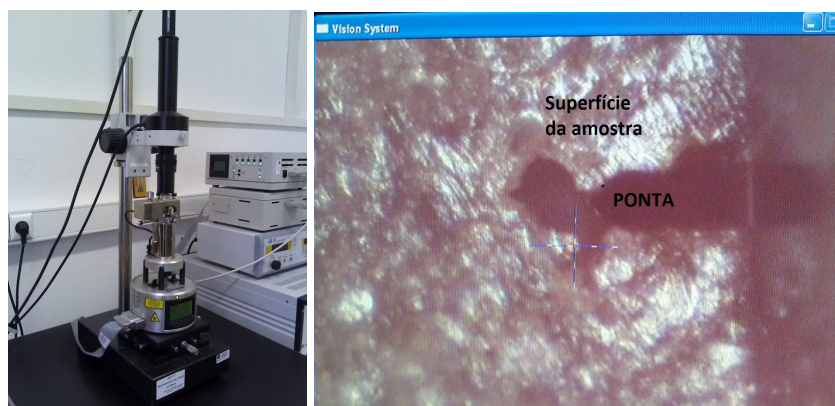


Fig. 3.13 Imagem do AFM utilizado e da superfície do polímero As observada em AFM durante a calibração da ponta com o feixe de luz infravermelho.

### 3.4.6 Análise ao espectrómetro de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)

Foi efetuada a caracterização química da superfície do aço e das pastas cimentícias no espectrómetro óptico de descarga luminescente LECO – GDS 850 A (Fig.3.14). Foram caracterizadas as amostras de PCM-SB, PCM-As, CM, polímero SB e polímero As.

Procedeu-se a uma primeira análise da superfície do aço polido como referência.

As amostras foram introduzidas diretamente na câmara e fixas no suporte de amostra por vácuo. Foi então efetuada a análise da composição química da superfície através de pequenos desbastes e análise através de espectros de calibração dos elementos químicos.

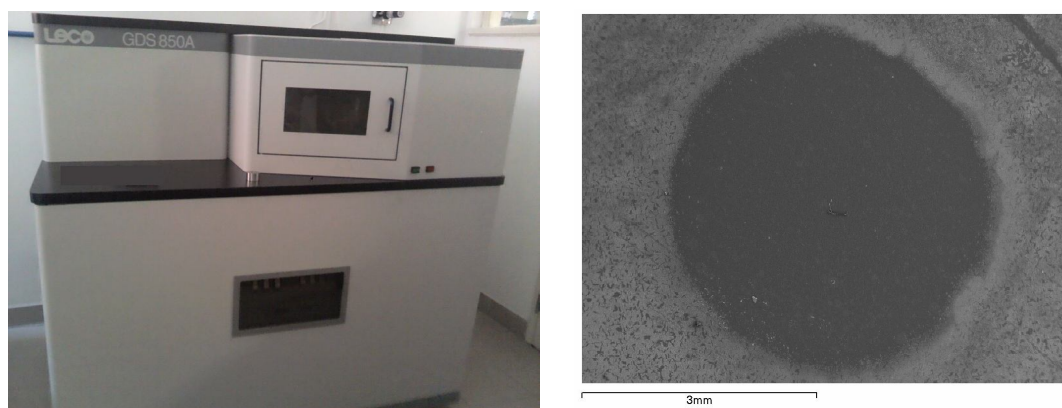


Fig. 3.14 GD-OES utilizado na campanha experimental e superfície do aço em contacto com CM após análise ao GD-OES vista no MEV.

Não foi possível efetuar a análise da superfície dos polímeros por impossibilidade do equipamento as fixar no suporte de amostras por vácuo.

### 3.7 Estudos eletroquímicos – curvas de polarização

Na campanha experimental foi estudado o comportamento do aço em soluções simulativas do líquido intersticial das PCM's sem ataque e com ataque por carbonatação, através de estudos eletroquímicos segundo a norma ASTM G5-94 [53].

Para tal foram utilizadas soluções saturadas de  $\text{Ca(OH)}_2$  com pH próximo de 12 para simular o líquido intersticial das PCM's sem ataque, e para simular o ataque por carbonatação foram utilizadas soluções saturadas de  $\text{CaCO}_3$  a pH entre 6 e 8 conseguido através da adição de  $\text{CO}_2$ .

Prepararam-se também soluções diluídas dos polímeros para comparação do comportamento do aço nesse tipo de meio.

Primeiro fez-se a solução de hidróxido de cálcio saturada. Colocou-se 2000ml de água destilada num erlenmeyer de 2000ml de capacidade e aqueceu-se numa placa de aquecimento Stuart – hotplate SB500 até ebulição. Retirou-se da placa de aquecimento e adicionou-se 0,154g. de hidróxido de cálcio, homogeneizou-se até dissolução da maior quantidade possível de hidróxido de cálcio. Tapou-se com um vidro de relógio e selou-se com parafilme para evitar a carbonatação da solução. Deixou-se decantar e filtrou-se a solução final.

Uma vez que as partículas de polímero podem ser parcialmente adsorvidas na superfície dos componentes do cimento, para melhor simular as reações de hidratação, prepararam-se também soluções diluídas com cimento.

Na tabela 3.7 descreve-se a composição das soluções simulativas preparadas.

Tabela 3.7 – Composição das soluções simulativas com base nas razões P/C =0,05 e A/C=0,4.

MATERIAIS	SOLUÇÃO (g)					
	Branco	As	SB	CM	PCM-As	PCM-SB
Cimento	—	—	—	375	250	300
Ca(OH) <sub>2</sub> /CaCO <sub>3</sub>	500	250	200	150	100	120
Polímero As	—	31,3	—	—	12,5	—
Polímero SB	—	—	74,2	—	—	15,0

Para a realização dos estudos eletroquímicos, foi construída uma célula eletroquímica composta por 3 elétrodos (Fig.3.15):

- Elétrodo de trabalho – aço de construção polido (a));
- Elétrodo auxiliar de platina ( b))
- Elétrodo de referência SCE ( c)).



Fig. 3.15 Célula eletroquímica composta por: a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo auxiliar de platina e c) eletrodo de referência de SCE.

Foi utilizado o eletrodo saturado de calomelanos (SCE) como eletrodo de referência, sendo todos os potenciais medidos em relação a este. O eletrodo de referência foi acoplado a uma ponte salina com ponta capilar Luggin, para minimizar as interferências de resistência ôhmica.

Foi utilizado como eletrodo de trabalho, um provete de aço cilíndrico com uma área exposta de  $5,495\text{cm}^2$ , desbastado e devidamente limpo com acetona. Após cada ensaio o provete era devidamente desbastado com o auxílio de um berbequim automático Record – RPD58P (Fig.3.16) utilizando lixas de carbonato de sílica (SiC) de granulometria 800 (mais grossa), 1000 e finalizando com lixa de 2400 (mais fina).

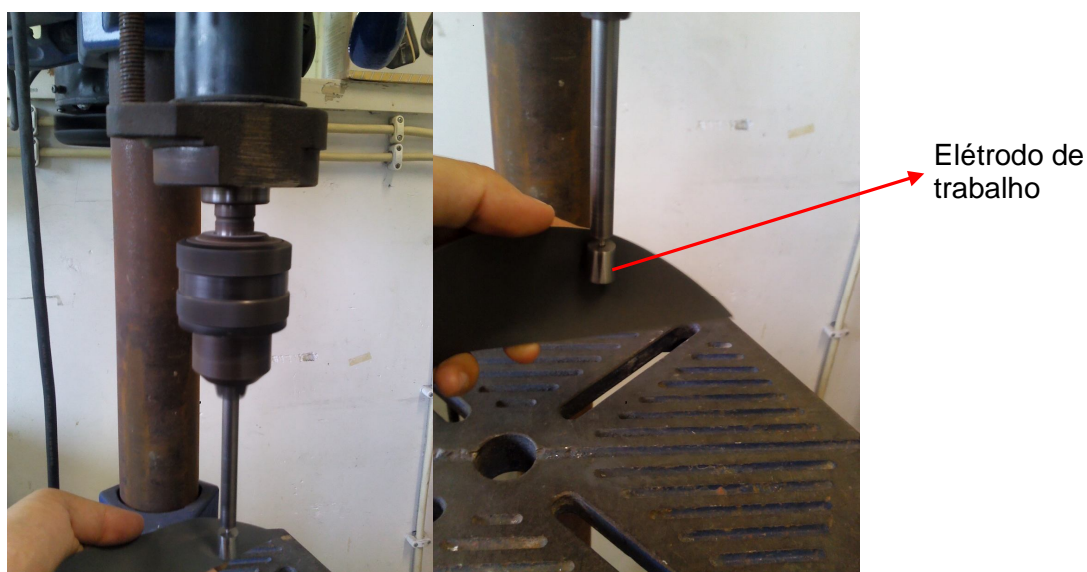


Fig. 3.16 Berbequim automático Record – RPD58P utilizado no desbaste dos eletrodos de trabalho.

As curvas de polarização foram obtidas após imersão do eletrodo de trabalho na solução teste e realizada a medida de potencial em circuito aberto durante 55 minutos, para garantir a estabilização do meio. Após estabilização em circuito aberto, foi imposto um varrimento de potenciais de -0,6V a 0,7V com uma velocidade constante de medida de 1,7mV/seg., tal como indicado na norma ASTM G5-94 [53]. Os estudos foram realizados à temperatura ambiente.

As curvas de polarização E (V) vs i (mA/cm<sup>2</sup>) foram obtidas através da imposição de potenciais ao eletrodo de trabalho utilizando um potenciostato da marca Solartron e os dados registados através do programa informático ECORR.

Na figura 3.17 apresenta-se um aspecto do eletrodo de trabalho após a experiência realizada em solução de Ca(OH)<sub>2</sub> carbonatada e um aspecto de uma solução preparada com polímero As após o ensaio.



Fig. 3.17 Eletrodo de trabalho após ataque de corrosão em solução de carbonato de cálcio a pH 8,5 e solução de hidróxido de cálcio e polímero As após estudo eletroquímico.

## **Capítulo 4**

### Resultados Experimentais

#### **4.1 Introdução**

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos.

Os resultados serão apresentados para cada método utilizado quer na análise da superfície do aço como na superfície da PCM. Serão comparados os resultados obtidos pelos diferentes métodos, desde Microscopia óptica, MEV, AFM, GD-OES e estudos eletroquímicos.

A análise dos resultados obtidos e o confronto com o estudo de referência [37] (capítulos 1 e 4) permitiu clarificar e confirmar aspetos relacionados com a atuação dos dois tipos de polímeros em estudo, na corrosão do aço em pastas cimentícias preparadas com estes polímeros e definir novas áreas de estudo neste domínio.

## 4.2 Estudos eletroquímicos

Como foi referido, por forma a verificar a ação dos polímeros na diminuição da velocidade de corrosão das armaduras em PCM's, foi efetuado o estudo eletroquímico do aço (elétrodo de trabalho) na presença de soluções simulativas da solução existente nos poros das PCM's com e sem ataque por carbonatação.

### Soluções não carbonatadas

Na figura 4.1 apresentam-se os resultados obtidos em soluções não carbonatadas. Apresentam-se também as curvas de polarização obtidas em soluções preparadas apenas com os polímeros.

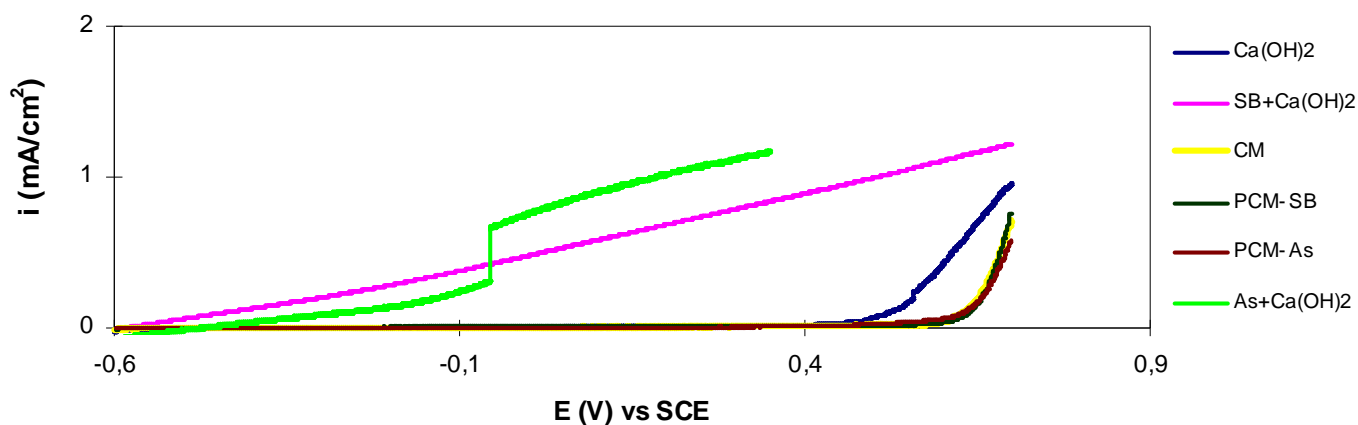


Fig.4.1 Curvas de polarização do aço a pH 11,0 nas respetivas soluções  $\text{Ca(OH)}_2$  – solução saturada de hidróxido de cálcio; SB – solução de polímero SB; As – solução de polímero As; PCM-SB – solução de pasta cimentícia modificada com polímero SB; PCM-As – solução de pasta cimentícia modificada com As.

As curvas de polarização a pH 11,0 das diferentes soluções (Fig.4.1) permitem concluir que:

- Em soluções de polímero SB e polímero As, o elétrodo de trabalho apresentou sempre comportamento corrosivo, traduzido pelo progressivo aumento de intensidade de corrente ao longo do estudo;

- Em solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  a imposição de potenciais ao eléctrodo de trabalho não afeta o seu estado passivo, apresentando valores de intensidade de corrente praticamente nulos durante o estudo;
- Quer em solução de CM, PCM-SB e PCM-As, o eléctrodo de trabalho apresenta sempre comportamento passivo, não se regista a corrosão do aço;
- Em solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  com polímero As, registou-se um salto brusco de corrente para potenciais de cerca de  $-0,05\text{V}$ .

O aumento da densidade de corrente a partir de valores de potenciais próximos de  $0,5\text{V}$ , para as soluções CM, PCM-SB e PCM-As, deve-se à reação de libertação de oxigénio ( $\text{O}_2$ ):

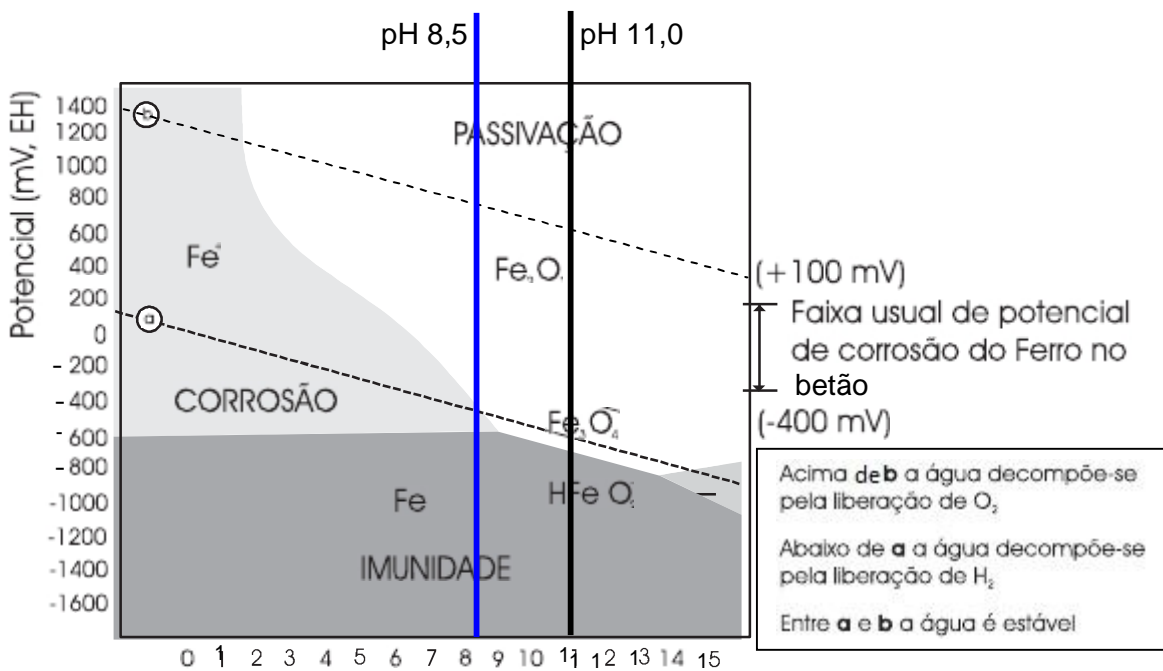
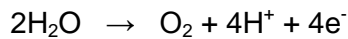


Fig.4.2 Diagrama de Pourbaix com representação do pH 11,0 e pH8,5 das soluções simulativas das PCM's.

Segundo o diagrama de Pourbaix (Fig.4.2), o aço em soluções de pH 11 vai apresentar um estado de imunidade, estado em que a dissolução anódica não é

termodinamicamente possível, tendo como única reação possível a libertação de hidrogénio ( $H_2$ ).

### Soluções Carbonatadas

Para simular o meio atacado por carbonatação, em que nos poros o pH baixa para valores próximos de 8,0, as soluções PCM's foram carbonatadas através da introdução de gás  $CO_2$  até um valor ideal de pH. Obteve-se assim soluções carbonatadas a pH 8,5; condição essencial para se dar a despassivação do aço e este entrar em corrosão (Fig.4.2). Na figura 4.3 apresentam-se as curvas de polarização obtidas.

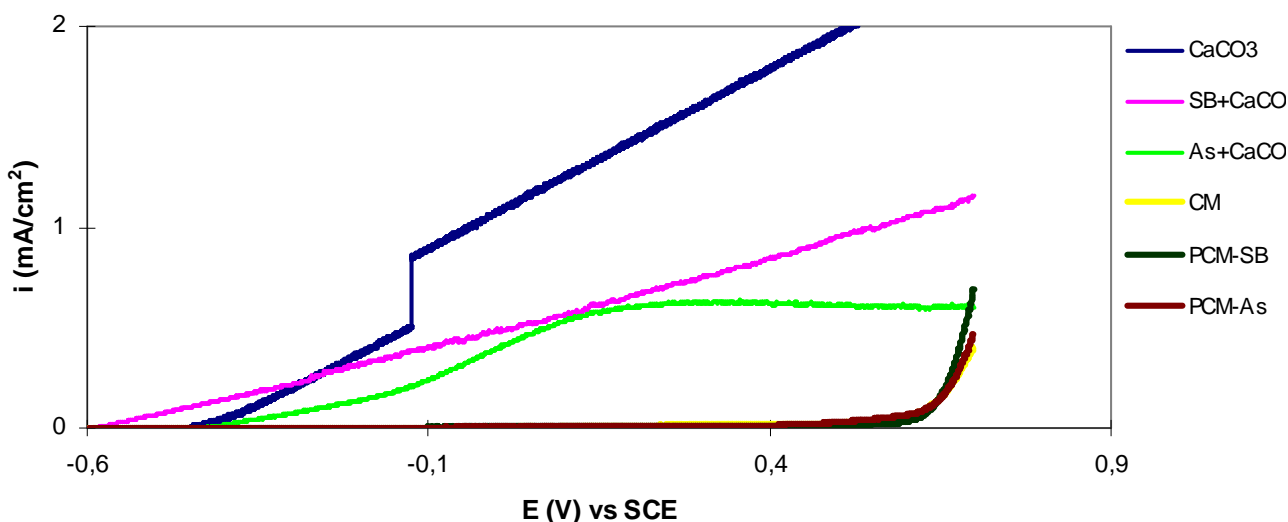


Fig.4.3 Curvas de polarização do aço a pH 8,5 nas respectivas soluções:  $CaCO_3$  – solução saturada de carbonato de cálcio; SB – solução de polímero SB; As – solução de polímero As; PCM-SB – solução de pasta cimentícia modificada com polímero SB; PCM-As – solução de pasta cimentícia modificada com polímero As.

A partir dos resultados obtidos do varrimento de potenciais imposto ao eletrodo de trabalho, na presença de soluções carbonatadas, a pH 8,5 (Fig.4.3) verifica-se que:

- Em solução carbonatada de polímero SB, o eletrodo de trabalho apresentou sempre comportamento corrosivo, traduzido pelo progressivo aumento de intensidade de corrente ao longo do estudo, tal como verificado em solução a pH 11,0;

- Em presença de solução polimérica As, o aço encontra-se em estado ativo de corrosão até um valor de potencial de aproximadamente 0,1V. A corrente mantém-se estável a partir desse valor, possivelmente devido à formação de uma película de óxidos de ferro. A corrente limite é superior à corrente limite de passivação obtida para o aço em solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  saturada e nas soluções de polímero com cimento, o que é indicativo de haver uma forte interação entre o eletrólito e o filme de óxidos formados;
- Em solução de  $\text{CaCO}_3$  a imposição de potenciais ao eletrodo de trabalho traduz-se num aumento progressivo de intensidade de corrente e, conseqüentemente de corrosão do aço. Este comportamento é o que é esperado neste tipo de meio e é coerente com a observação da superfície da amostra após conclusão dos ensaios (Fig.3.17);
- Em soluções de CM, PCM-SB e PCM-As a pH 8,5, o aço adquire comportamento muito semelhante ao obtido para pH 11,0, o que indica que nestas soluções não ocorre corrosão do aço. Os mecanismos são diferentes dos que ocorrem em soluções aquosas e o diagrama de Pourbaix apresentado na figura 4.2 não se aplica. O comportamento real é mais próximo do que se verificou no caso da solução de  $\text{CaCO}_3$ , concluindo-se assim, que as soluções diluídas de cimento e polímero não simulam de forma adequada o comportamento face à corrosão das argamassas modificadas com polímeros, uma vez que os polímeros irão interagir com os hidratos de cimento na fase de endurecimento.

### 4.3 Caracterização química por GD-OES/EDS

Na caracterização química da interface entre o aço e as PCM foram analisadas as superfícies do aço e das pastas cimentícias, utilizando o método de espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente. Este método permite a análise dos componentes químicos de uma amostra através de pequenos desbastes realizados na superfície da amostra e análise espectral dos mesmos.

São obtidos dados relativamente à presença de elementos químicos em intensidade mássica em função da profundidade de desbaste em micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

Com os dados fornecidos foram elaborados os gráficos apresentados nas figuras 4.4 a 4.11 para as respectivas superfícies analisadas.

Para a representação gráfica dos dados, foram apenas considerados os elementos representativos das PCM's e do aço. Foram assim considerados os elementos Ferro (aço), Carbono (polímero), Silício e Alumínio (cimento).

### 4.3.1 Superfície do aço

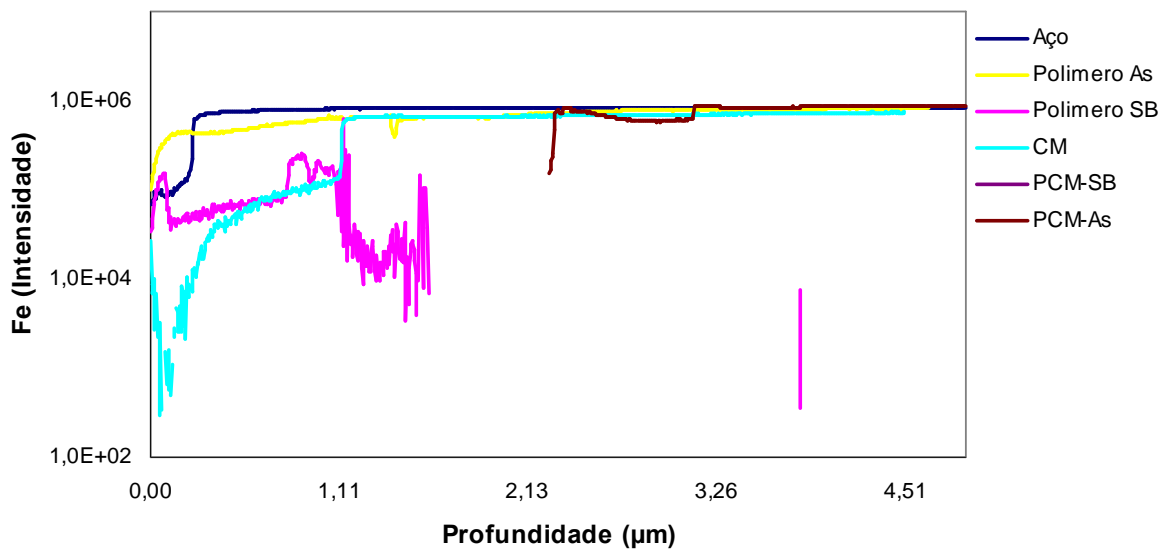


Fig.4.4 Intensidade do elemento Ferro detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respectivas amostras, em função da profundidade do desgaste.

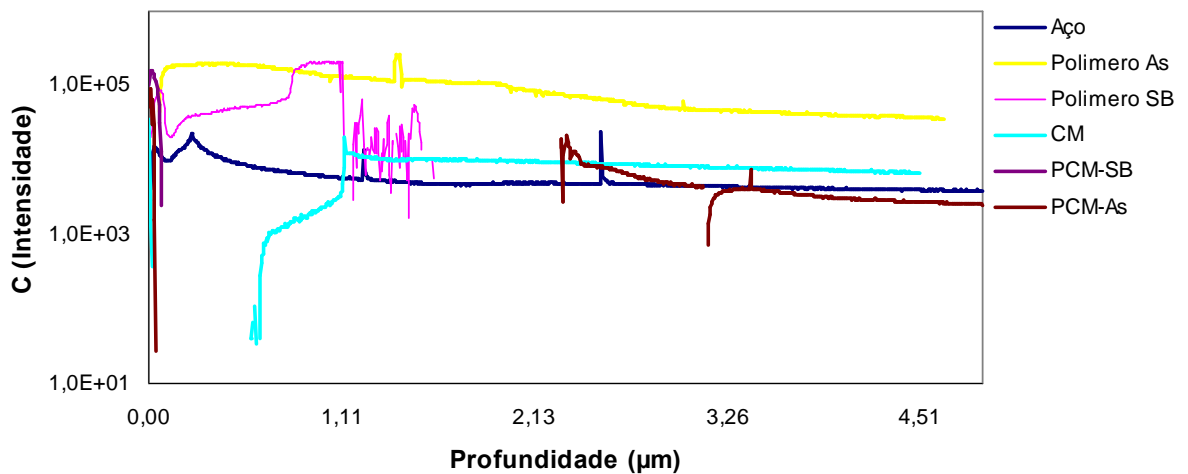


Fig.4.5 Intensidade do elemento Carbono detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respectivas amostras, em função da profundidade do desgaste.

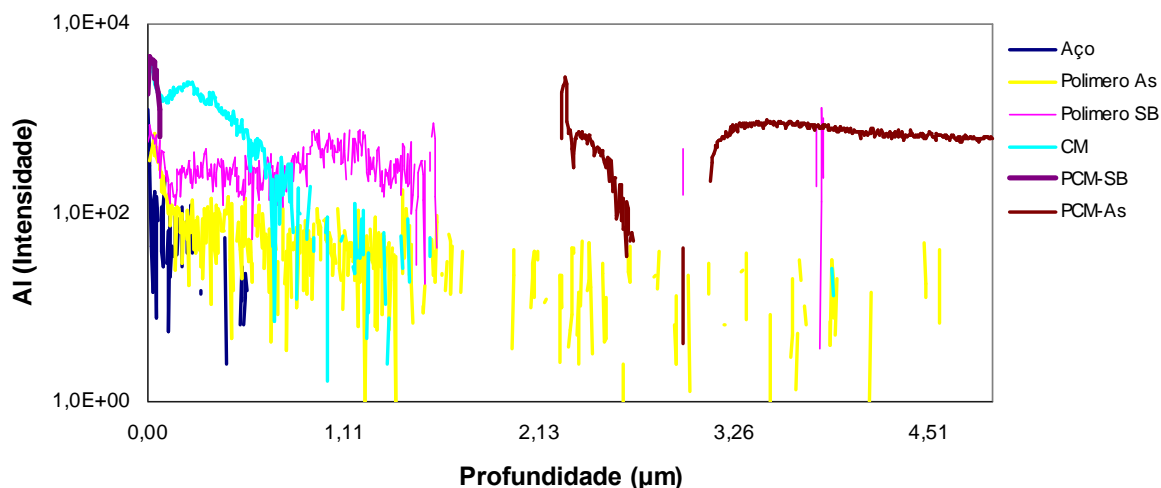


Fig.4.6 Intensidade do elemento Alumínio detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respetivas amostras, em função da profundidade do desbaste.

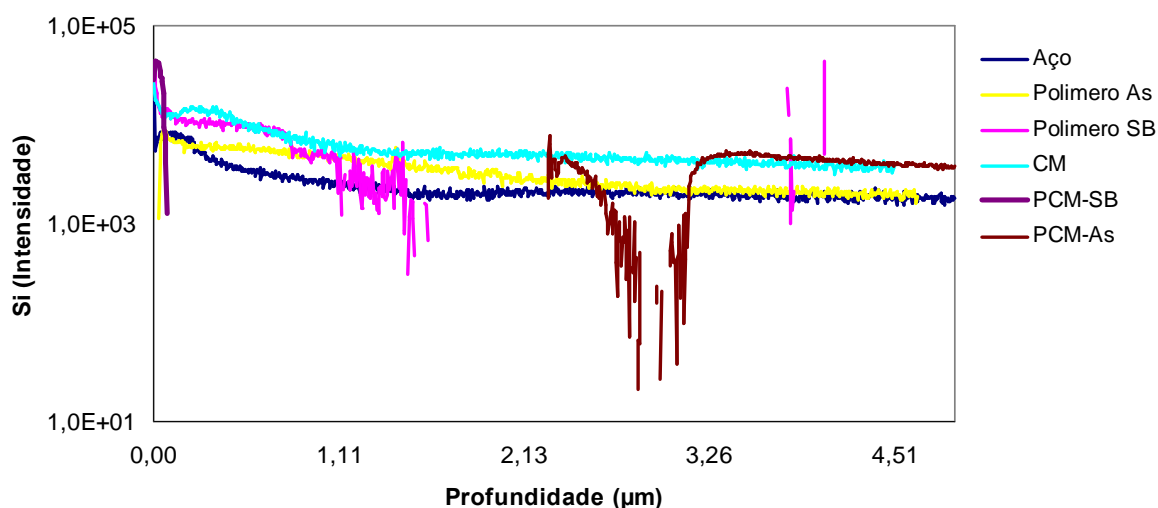


Fig.4.7 Intensidade do elemento Silício detetado por GD-OES na superfície do aço em contacto com as respetivas amostras, em função da profundidade do desbaste.

Os resultados obtidos por GD-OES, na caracterização química da superfície do aço permitem concluir que:

- A superfície do aço em contacto com PCM-As apenas apresenta ferro a partir de uma profundidade de aproximadamente 2,2µm, aumentando a sua percentagem para o valor representativo obtido no aço, correspondendo assim

à superfície do aço. Até esse valor podemos deduzir que a superfície do aço estava recoberta pela PCM-As;

- No caso da CM, esta apresenta valores mais baixos de Ferro que as restantes amostras;
- Na amostra de PCM-SB não é detetada a presença de ferro na superfície do aço, este facto pode dever-se à dificuldade do equipamento efetuar a análise, verificando que este demorava mais tempo a efetuar o desbaste detetando-se, como uma barreira isolante a dificultar o desbaste;
- A superfície do aço em contacto com o polímero As apresenta maior quantidade de Carbono relativamente às restantes amostras;
- No caso da PCM-SB, a superfície do aço apresenta elevada intensidade de carbono até uma profundidade de aproximadamente  $0,1\mu\text{m}$ , não se verificando qualquer registo a partir deste valor;
- Na PCM-As o valor de intensidade de carbono apresenta valor elevado nos primeiros desbaste, diminuindo até uma profundidade próxima de  $0,05\mu\text{m}$ , voltando a haver presença de carbono a uma profundidade de desbaste de  $2,2\mu\text{m}$  a valores característicos dos detetados na superfície do aço puro;
- Em todas as amostras se verifica a presença de carbono a valores superiores ao registado no aço puro, significando a deposição de PCM's na superfície do aço, com valores mais elevados para as PM-SB, PCM-As e polímeros. O carbono é o elemento representativo da presença de polímero, e como tal é o elemento principal em estudo;
- Sendo o alumínio e o silício os elementos representativos do cimento, é na CM que se regista maior quantidade destes elementos, o que é natural uma vez que não tem polímeros adicionados.

### 4.3.2 Superfície das PCM

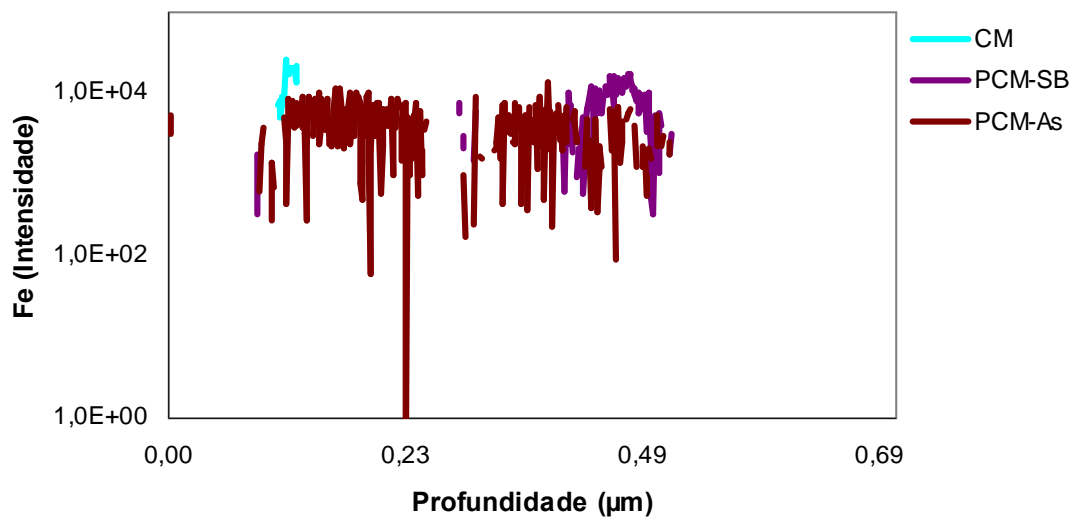


Fig.4.8 Intensidade do elemento Ferro detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade do desgaste.

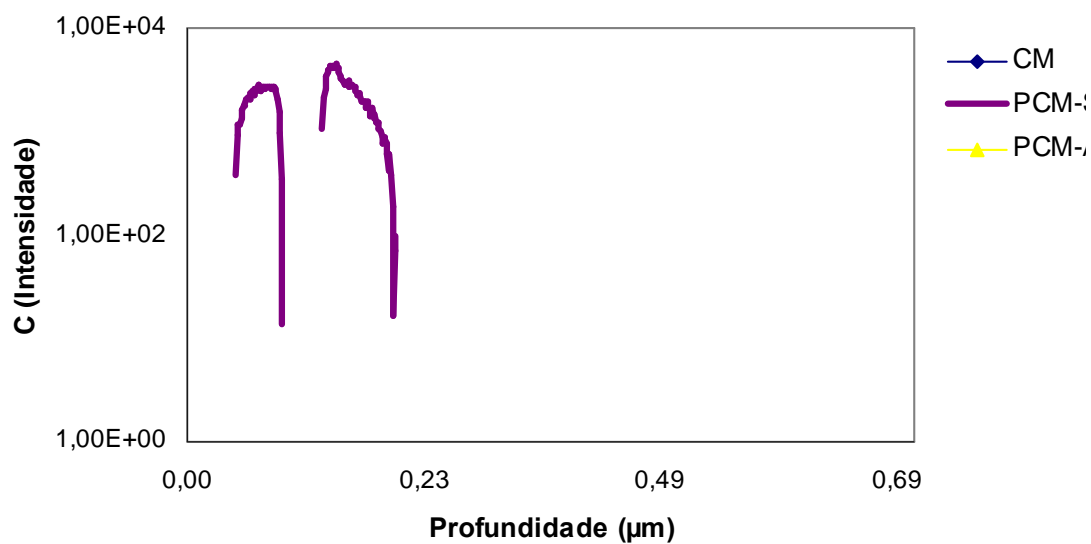


Fig.4.9 Intensidade do elemento Carbono detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade do desgaste.

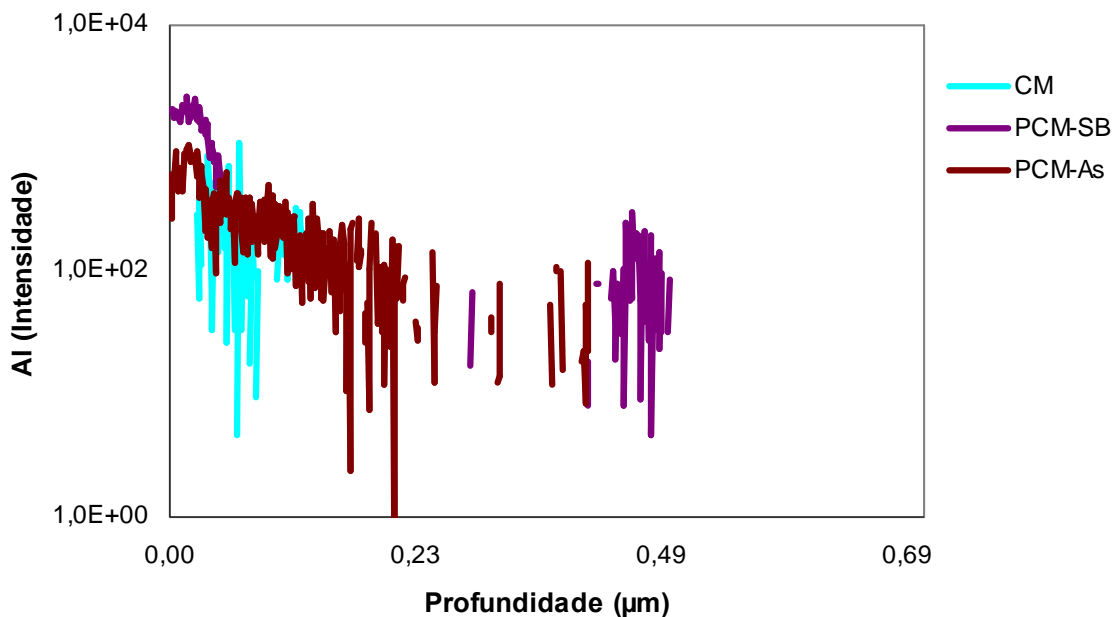


Fig.4.10 Intensidade do elemento Alumínio detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade do desbaste.

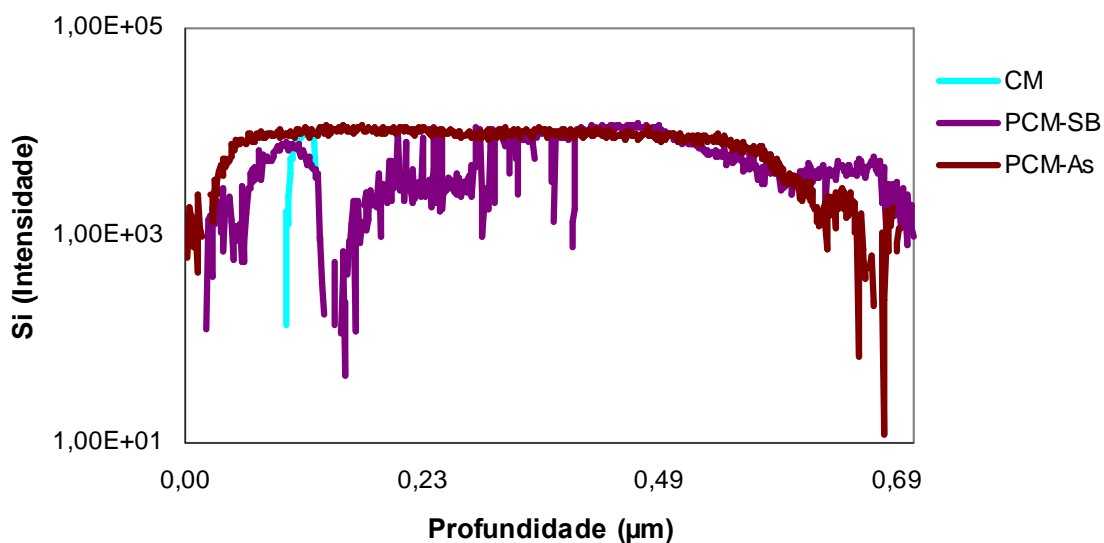


Fig.4.11 Intensidade do elemento Silício detetado por GD-OES na superfície das pastas cimentícias em contacto com o aço, em função da profundidade do desbaste.

A análise da superfície das pastas por GD-OES/EDS, permite verificar que todas apresentam a presença de ferro a uma profundidade de desbaste de 0,1  $\mu\text{m}$ , podendo ser justificadas pela formação de óxidos de ferro na superfície do aço e que ficaram

também retidos na superfície das PCM's, o que está de acordo com a formação de película de passivação do aço quando embebido nestes materiais.

O elemento característico dos polímeros, o carbono, apenas foi detectado na PCM-SB, tendo sido detectado na superfície do aço e não havendo registo na superfície das PCM, tal facto pode dever-se à dificuldade do equipamento efetuar uma análise correcta por as PCM serem porosas, de difícil suporte no espectrómetro.

#### **4.4 Análise superficial por MEV/EDS**

##### **4.4.1 Análise da superfície do aço**

###### **4.4.1.1 Polímero SB**

Na análise da superfície do aço em contacto com o polímero SB por MEV (Fig.4.12), verifica-se a presença de partículas de polímero, caracterizadas pelas zonas escuras (Modo SEI-eletrões secundários) e comprovado através da análise espectral dessas mesmas zonas (picos do Carbono (C) representativo de matéria orgânica).

A zona clara, no modo SEI, corresponde à superfície do aço não recoberta pelo polímero, evidenciado pela análise espectral, elevados picos característicos do Ferro (Fe).

Assim se conclui que o polímero ao permanecer em contacto com o aço, irá formar na superfície deste, zonas de recobrimento de material polimérico, dificultando assim a progressão de agentes agressivos ao aço, formando um possível filme que servirá de barreira à progressão da corrosão. Não se observou a formação de óxidos, pelo que o polímero não é corrosivo.

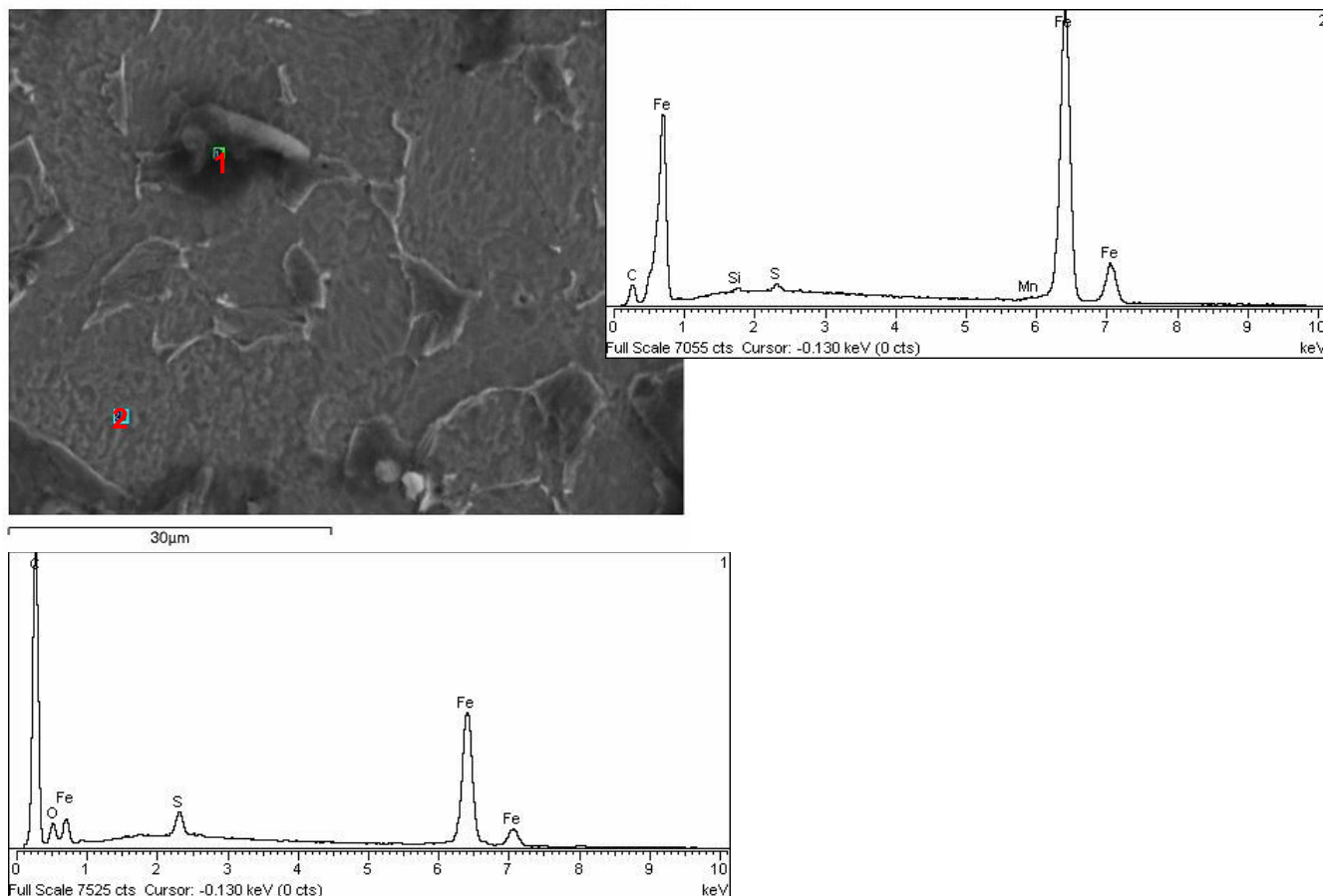


Fig.4.12 Superfície do aço em contacto com o polímero SB e respetivos espectros de 2 zonas distintas (ponto 1 e ponto 2).

#### 4.4.1.2 Polímero As

Na observação da superfície do aço em contacto com o polímero As ao MEV (Fig.4.13), verifica-se a presença de partículas de polímero, caracterizadas pelas zonas escuras (Modo COMPO) e comprovado através da análise espectral dessas mesmas zonas, com presença do pico característico do carbono.

A zona clara, no modo COMPO (eletrões retrodifundidos), corresponde à superfície do aço não recoberta pelo polímero.

É de salientar que na superfície do aço se formaram produtos de corrosão, evidenciando que o polímero, quando não adicionado na argamassa é corrosivo.

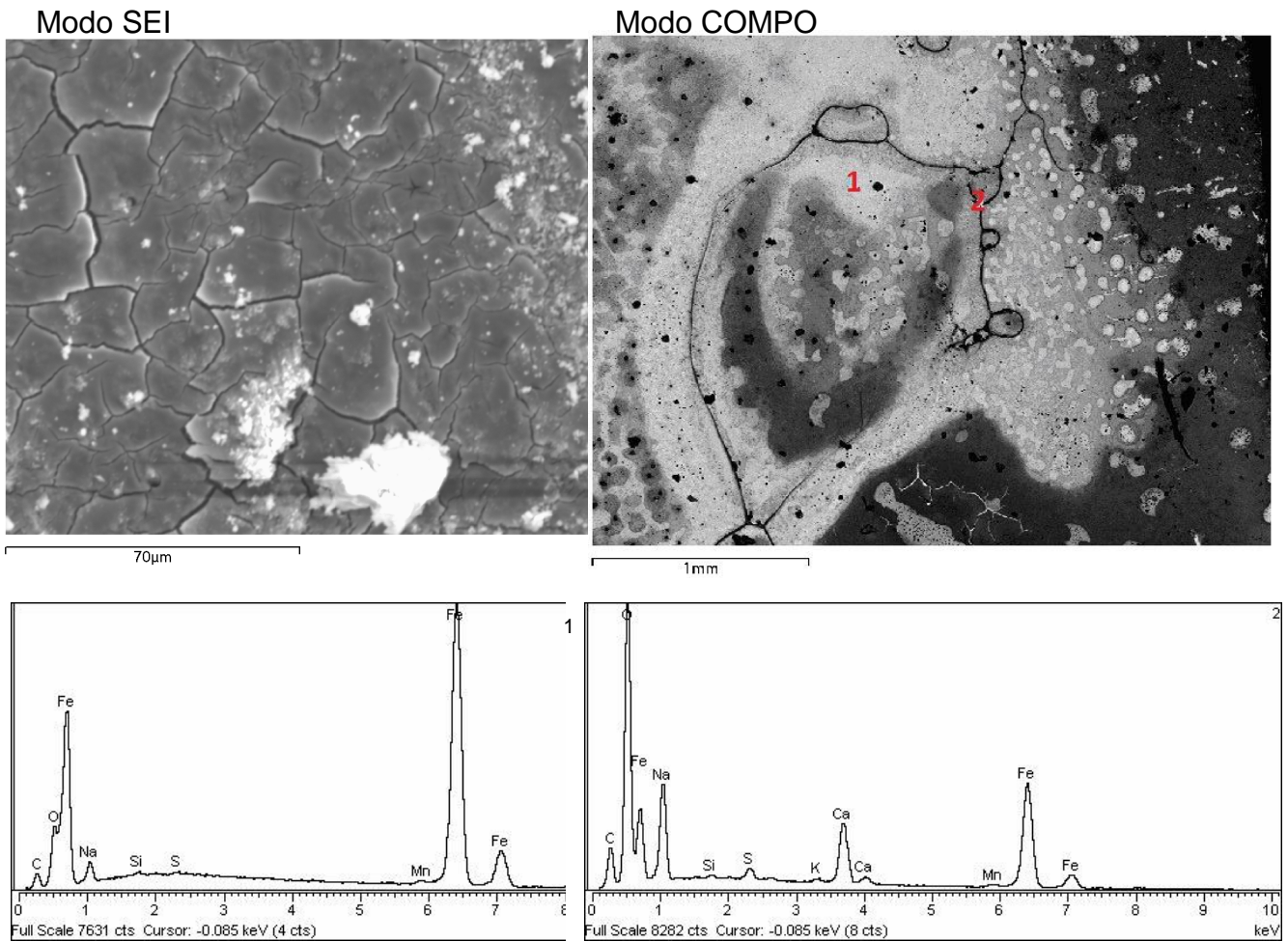


Fig.4.13 Superfície do aço em contacto com o polímero As e respetivos espetros de 2 zonas distintas (ponto 1 e ponto 2).

#### 4.4.1.3 CM

Microscopicamente (Fig.4.14) observa-se a presença de partículas da CM na superfície do aço, confirmadas através da análise espectral com a presença dos picos dos elementos característicos do cimento, como o Silício (Si) e Cálcio (Ca).

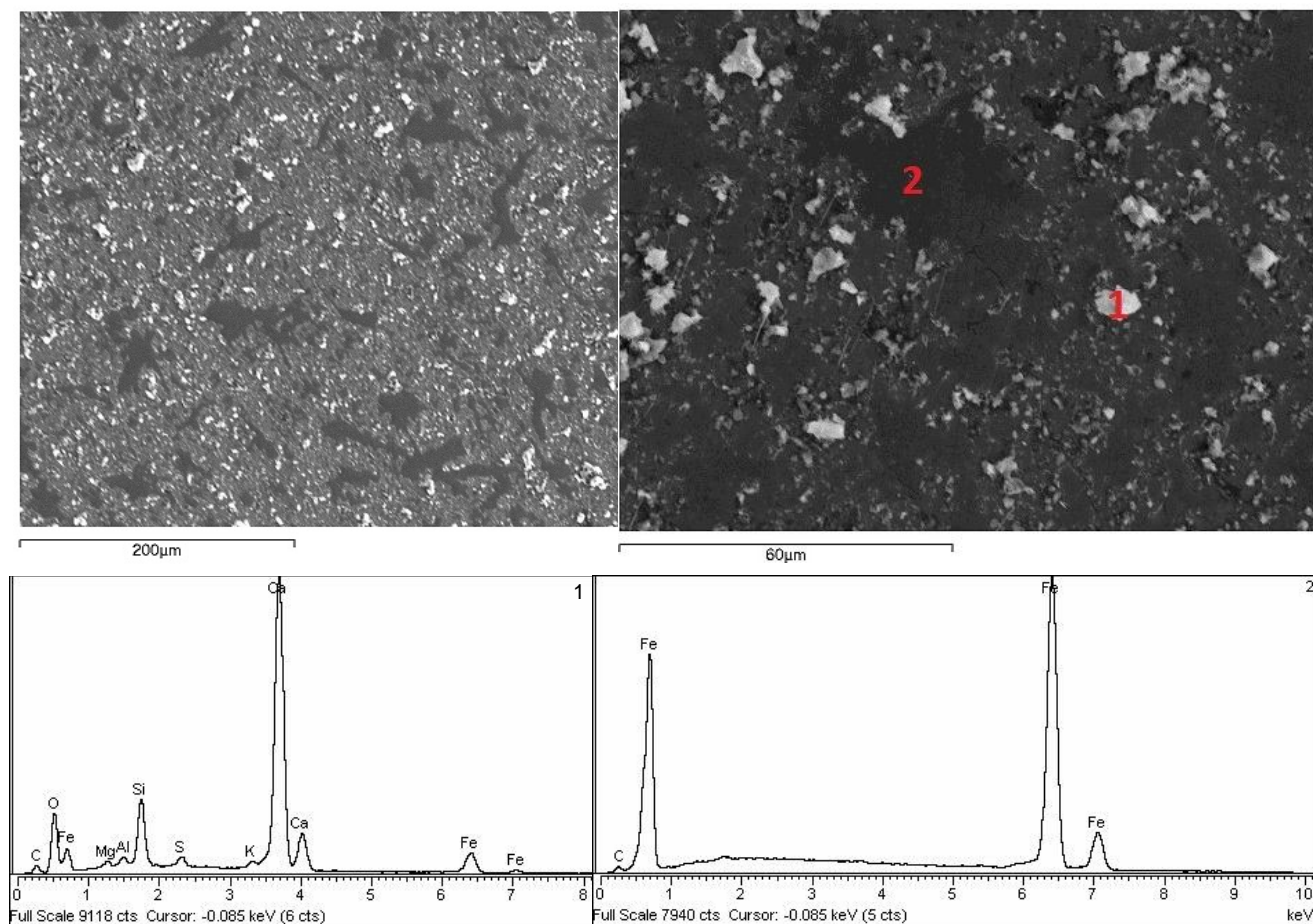


Fig.4.14 Superfície do aço em contacto com a CM e respetivos espetros de 2 zonas distintas (ponto 1 e ponto 2).

#### 4.4.1.4 PCM-SB

A análise da superfície do aço ao MEV permitiu verificar que se depositou na superfície deste partículas da pasta cimentícia e de polímero SB, representadas pelos picos do Carbono, Silício e Cálcio na respetiva análise espectral (Fig.4.15). Verifica-se também a formação de uma película tipo “cristalina” na superfície do aço, que também se pode constatar esse tipo de estrutura na superfície da PCM-SB.

Comparando com a amostra com 110 dias de cura (Fig.4.16), esta apresenta a mesma estrutura cristalina na superfície do aço. Pode-se assim concluir que o polímero irá introduzir uma estrutura “cristalina” à pasta cimentícia, no estado endurecido, o que está de acordo com os resultados publicados na bibliografia [5]. Este filme não deverá ser condutor, o que explicaria a dificuldade detetada pelo equipamento GD-OES em efetuar o desbaste da superfície da amostra (vide ponto 4.3.1).

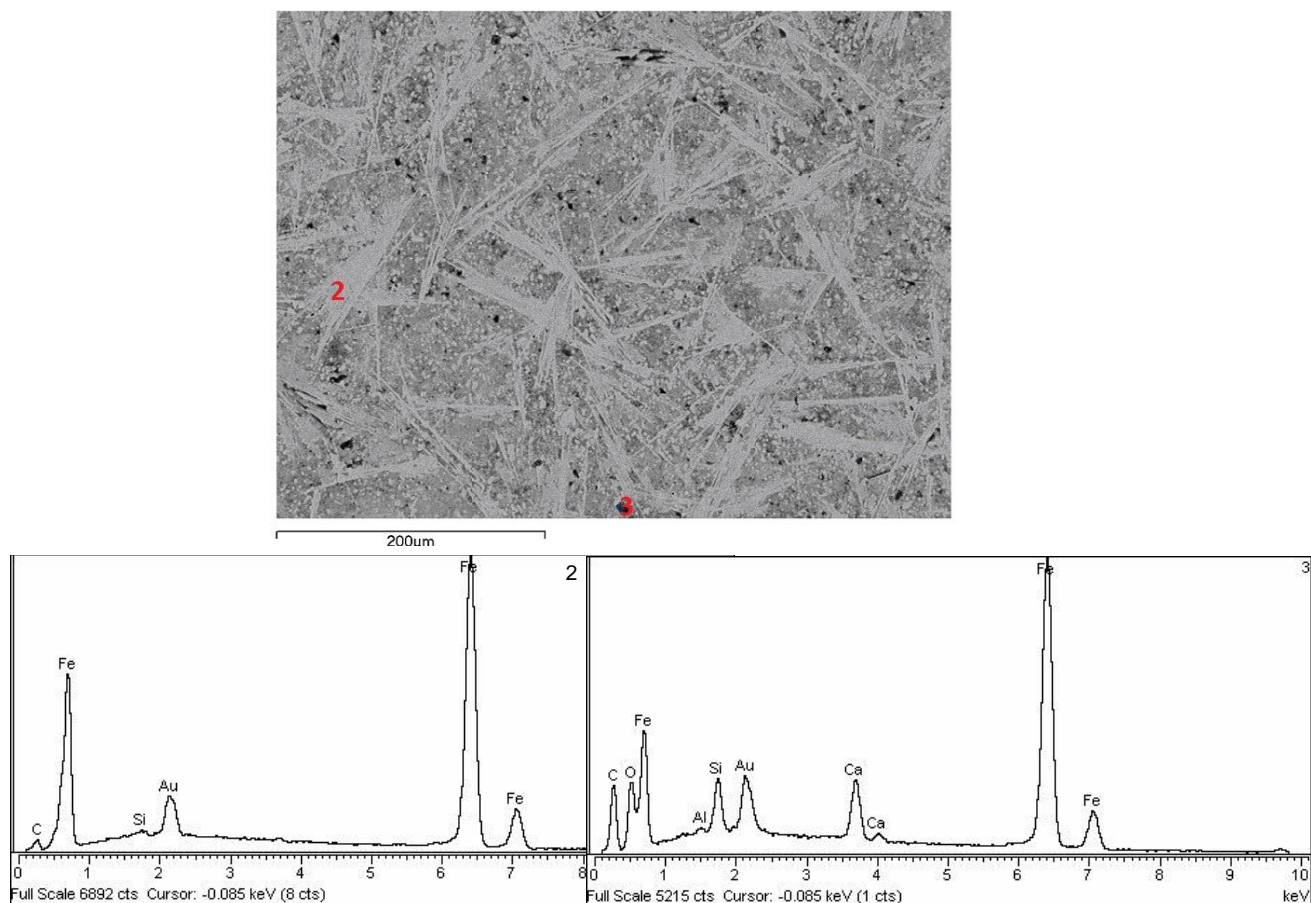


Fig.4.15 Análise da superfície do aço após cura de 35 dias da PCM-SB ao MEV com caracterização química de 2 pontos distintos

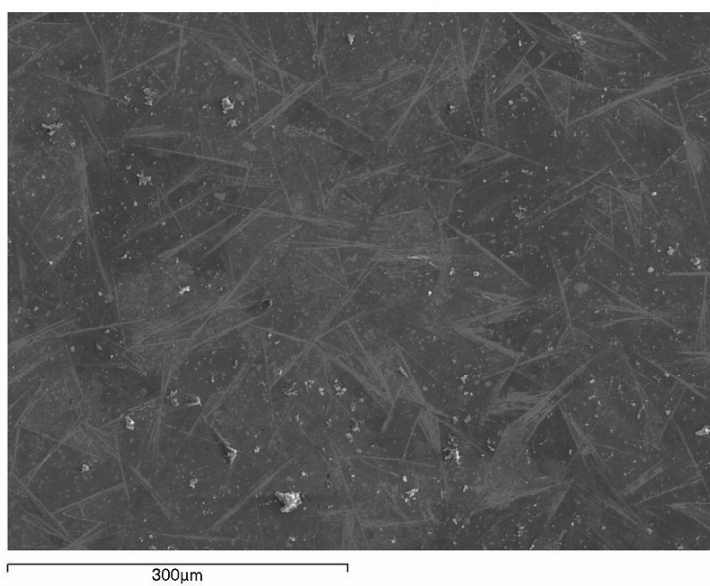


Fig.4.16 Análise ao MEV da superfície do aço em contacto com PCM-SB após 110 dias de cura.

#### 4.4.1.5 PCM-As

A observação microscópica da superfície do aço permitiu verificar a presença de partículas da pasta cimentícia e de polímero nas zonas mais brancas no aço (Fig.4.17), representadas pelos picos do Carbono, Silício e Cálcio na respetiva análise espectral. As zonas mais escuras no aço correspondem à superfície deste sem deposição de cimento ou polímero.

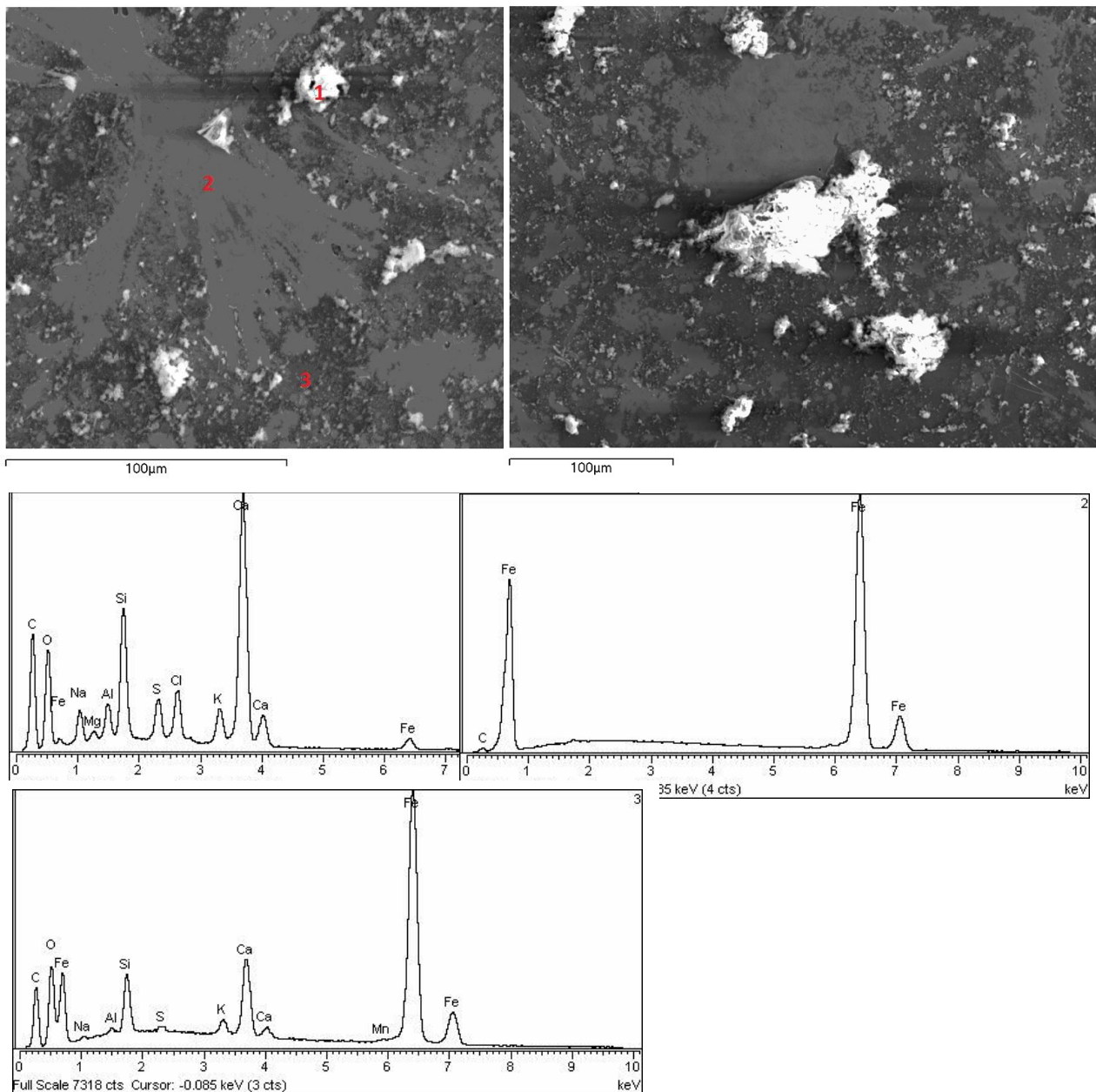


Fig.4.17 Análise da superfície do aço em contacto com a PCM-As após 35 dias de cura e respetivos espetros de 3 zonas distintas (ponto 1, ponto 2 e ponto 3)

Comparando os resultados obtidos para uma cura de 35 dias (Fig.4.17) com a amostra com 110 dias de cura (Fig.4.18), esta apresenta nas zonas mais brancas os elementos químicos característicos do polímero e do cimento, no entanto a quantidade de carbono é muito mais significativa, a presença do polímero na superfície do aço torna-se mais evidente com maior tempo de cura da pasta.

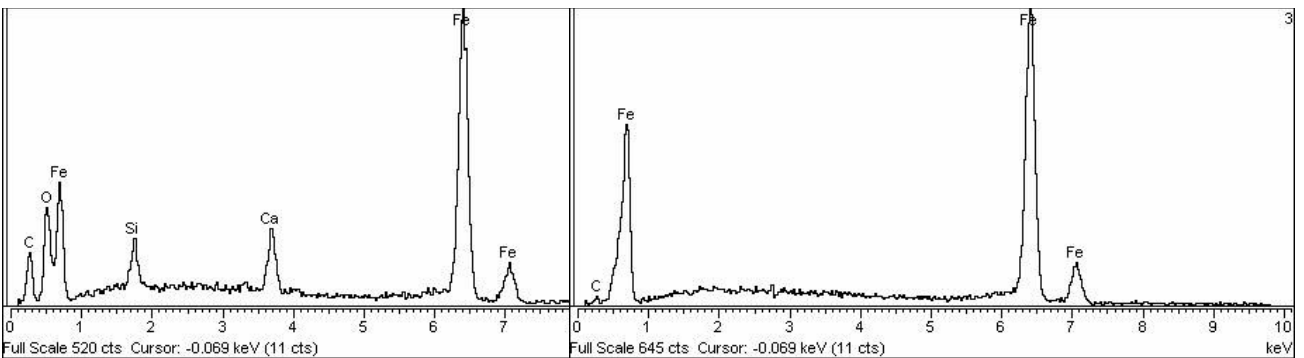
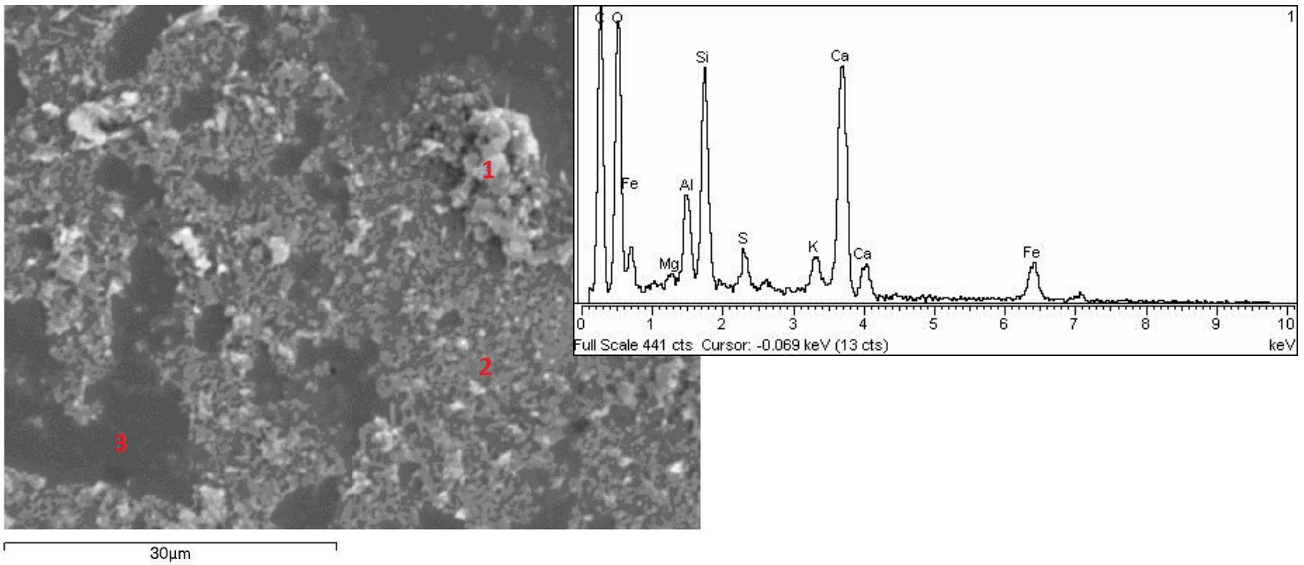
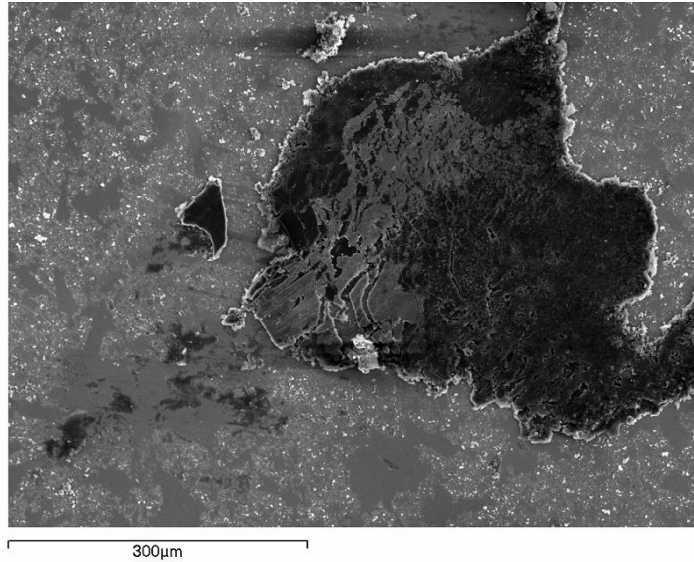


Fig.4.18 Análise da superfície do aço em contacto com a PCM-As após 110 dias de cura e respetivos espetros de 3 zonas distintas (ponto 1, ponto 2 e ponto 3)

## 4.4.2 Análise da superfície das pastas cimentícias

### 4.4.2.1 Polímero SB

A observação microscópica da superfície do polímero SB e respetiva análise química (Fig.4.19) permitiu obter um espectro característico de material orgânico, pico do Carbono (C), caso dos polímeros em estudo e pico do ouro (Au) devido ao recobrimento da amostra com ouro para esta se tornar condutora de eletrões.

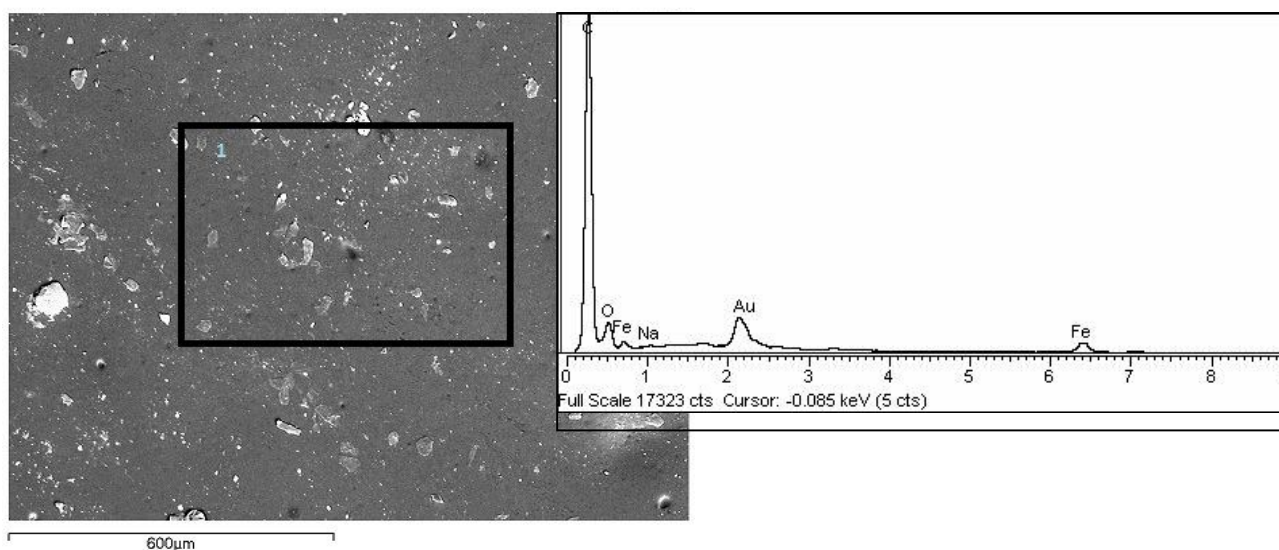


Fig.4.19 Superfície do polímero SB em contacto com o aço, e respetivo espectro geral da superfície do mesmo.

### 4.4.2.2 Polímero As

A observação microscópica da superfície do polímero As (Fig.4.20) permitiu obter uma imagem da sua microestrutura, sendo caracterizada por partículas esféricas. Verifica-se a formação de uma película tipo “pastosa” que se poderá ter formado devido ao contacto directo com o aço, uma vez que a análise espectral denuncia vestígios de ferro provenientes possivelmente dos produtos de corrosão formados, e por baixo desta zona encontram-se as partículas esféricas do polímero que não estiveram em contacto directo com o aço.

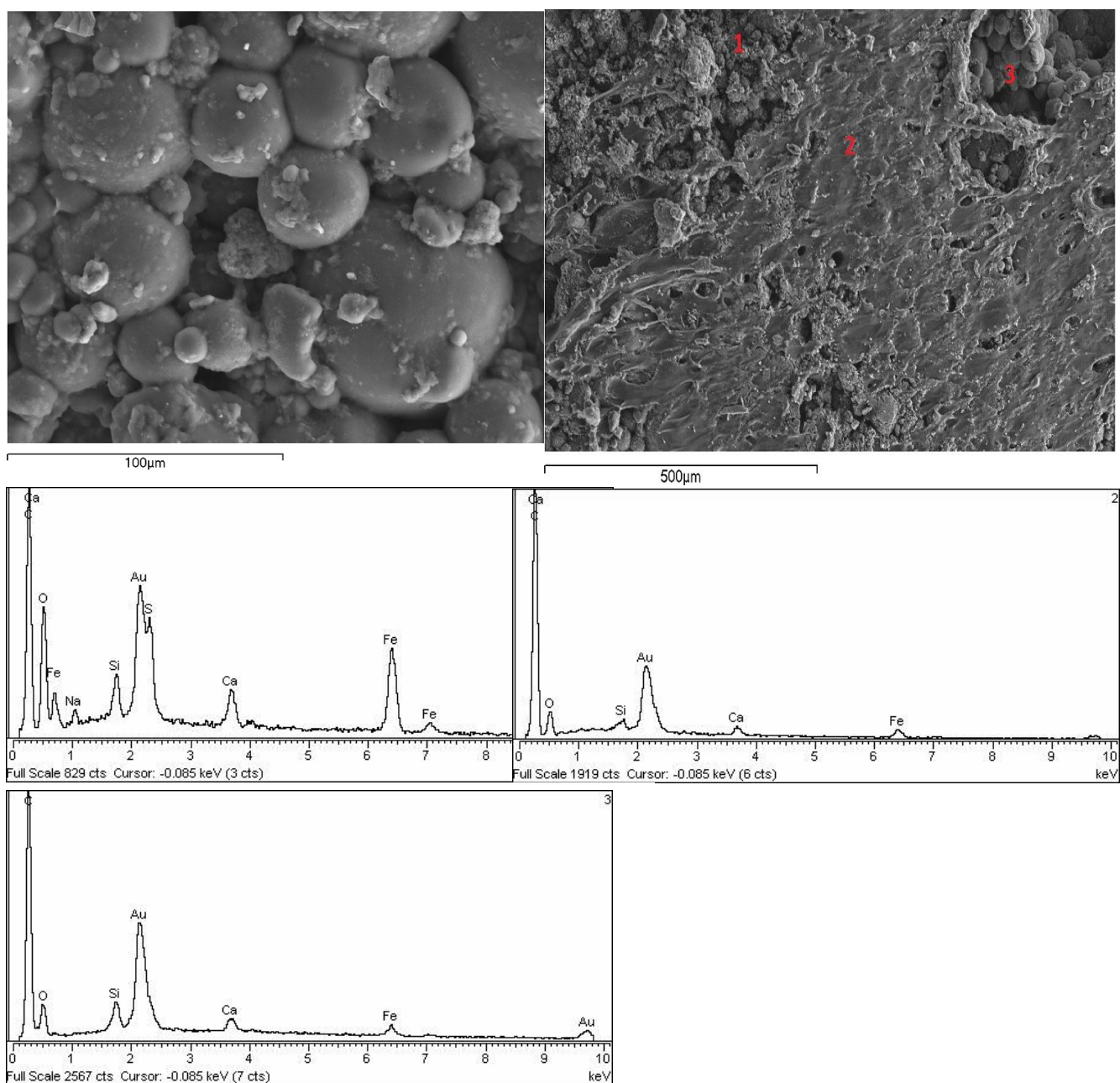


Fig.4.20 Observação ao MEV da superfície do polímero As em contacto com o aço e respetivos espetros de 3 zonas distintas (ponto 1, ponto 2 e ponto 3).

#### 4.4.2.3 CM

A observação microscópica da superfície da pasta cimentícia (Fig.4.21) permitiu obter uma imagem da sua microestrutura, composta por zonas “pastosas” de diferentes dimensões.

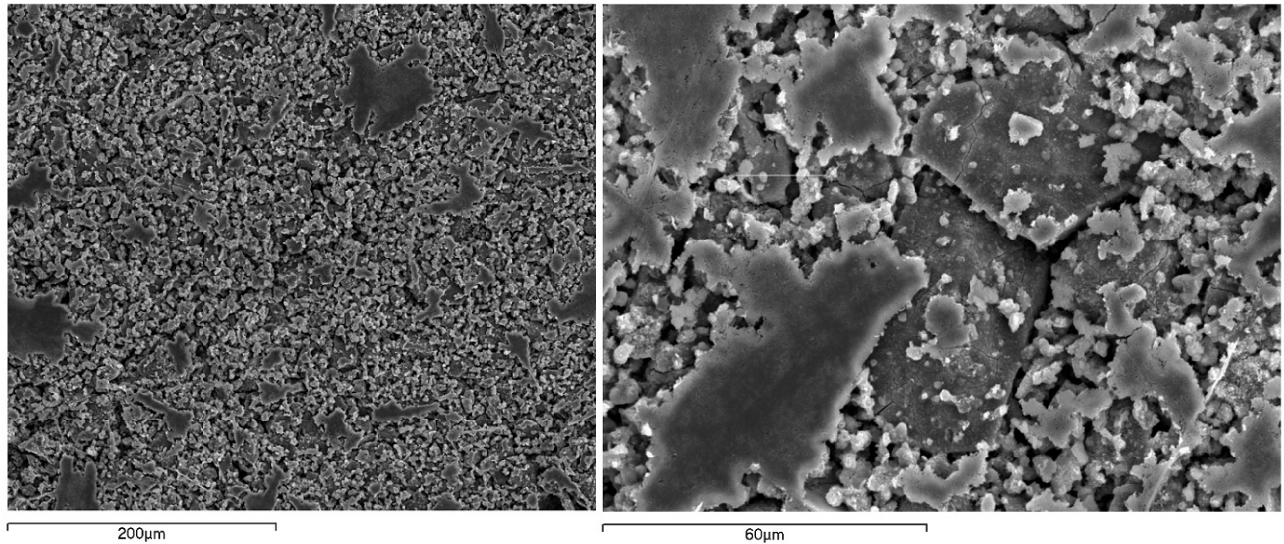


Fig.4.21 Superfície da CM em contacto com o aço observada ao MEV

#### 4.4.2.4 PCM-SB

A observação microscópica da PCM-SB ao MEV permite verificar a formação de uma película tipo “cristalina” na superfície da PCM-SB (Fig.4.22), comprovando a formação de pontes de polímero, tal como descrito no capítulo 1.

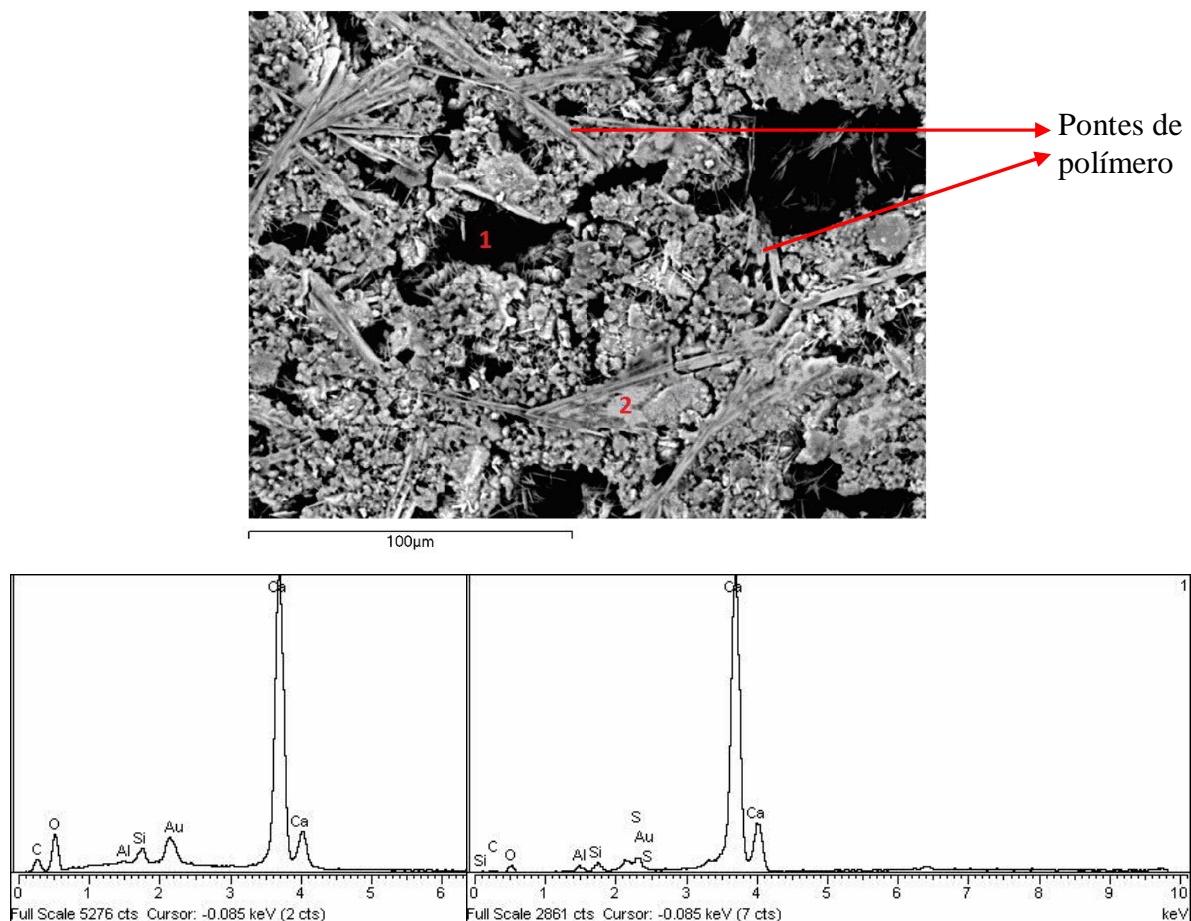


Fig.4.22 Análise da PCM-SB após 35 dias de cura e respetivos espectros de 2 pontos distintos (ponto 1 e ponto2)

#### 4.4.2.5 PCM-As

Tal como o observado no polímero As (Fig.4.20), a pasta cimentícia apresenta uma superfície tipo “pastosa” e zonas de forma irregular com maior presença de carbono, característico do polímero As (Fig.4.23).

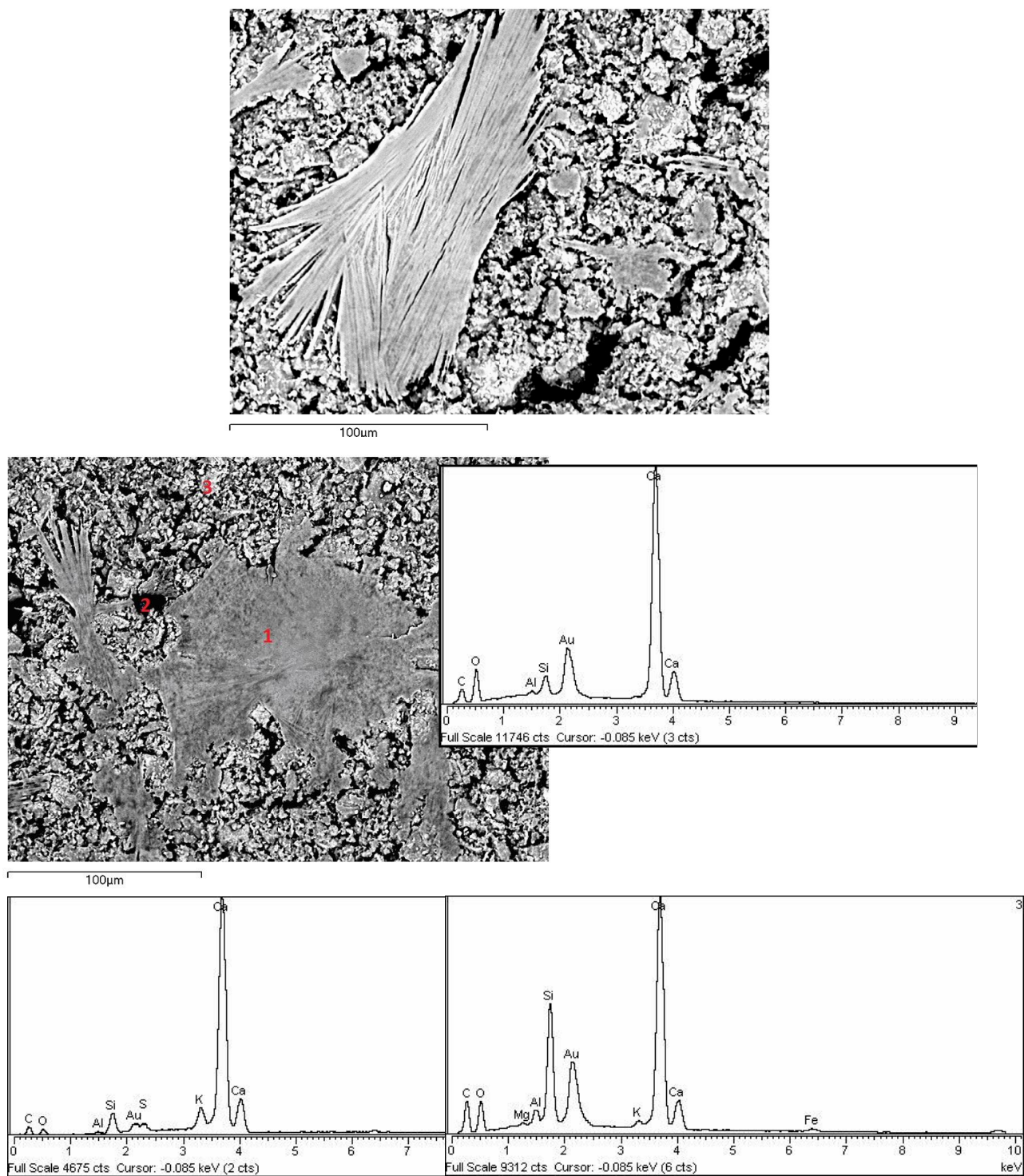


Fig.4.23 Análise da PCM-As após 35 dias de cura e respetivos espetros de 3 zonas distintas (ponto 1, ponto 2 e ponto 3)

## 4.5 Análise superficial por AFM

### 4.5.1 Análise da superfície do aço

#### 4.5.1.1 Aço

A análise da superfície do aço ao AFM permite obter uma imagem da topografia da amostra e inferir sobre o estado da mesma, perfeitamente lisa ou com presença de vazios ou material à superfície.

O estudo da Fig.4.24 permite concluir que a superfície do aço polida se encontra homogênea e sem grandes irregularidades, verificado também a partir da Fig.4.25 a três dimensões, com a descrição de um plano perfeitamente regular. Este plano será ideal para verificar a deposição de material das PCM's na superfície do aço, a partir das irregularidades encontradas na análise topográfica.

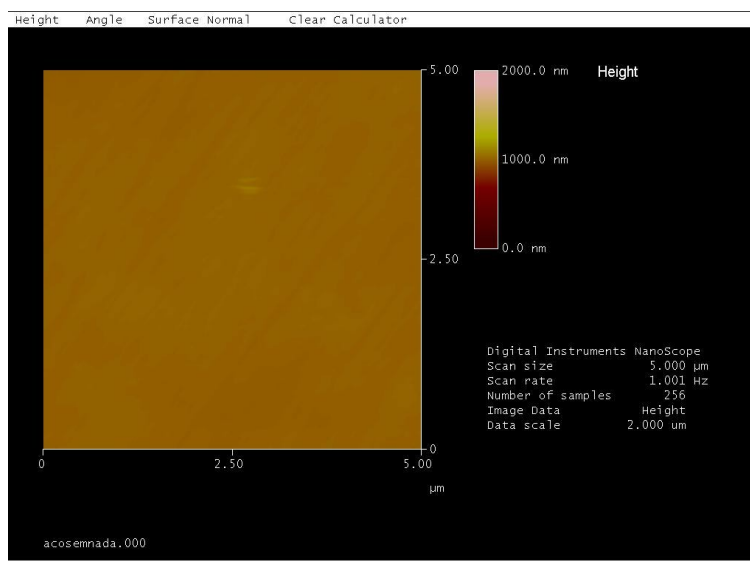


Fig.4.24 Análise topográfica da superfície do aço ao AFM

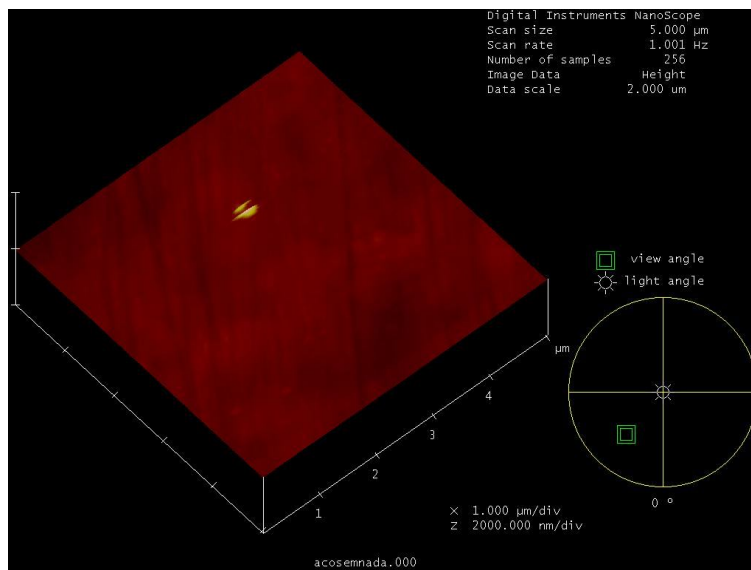


Fig.4.25 Análise topográfica da superfície do aço ao AFM representada a 3 D.

#### 4.5.1.2 CM

As imagens topográficas da superfície do aço em contacto com a CM (Figuras 4.26 e 4.27) registam a presença de partículas de diferentes tamanhos, com diferentes tonalidades que representam as diferentes rugosidades detetadas pela vibração da ponta na haste. As zonas de tonalidade mais clara serão as partículas de maior dimensão (em altura), sendo as de tonalidade mais escura as mais pequenas, representando a superfície do aço.

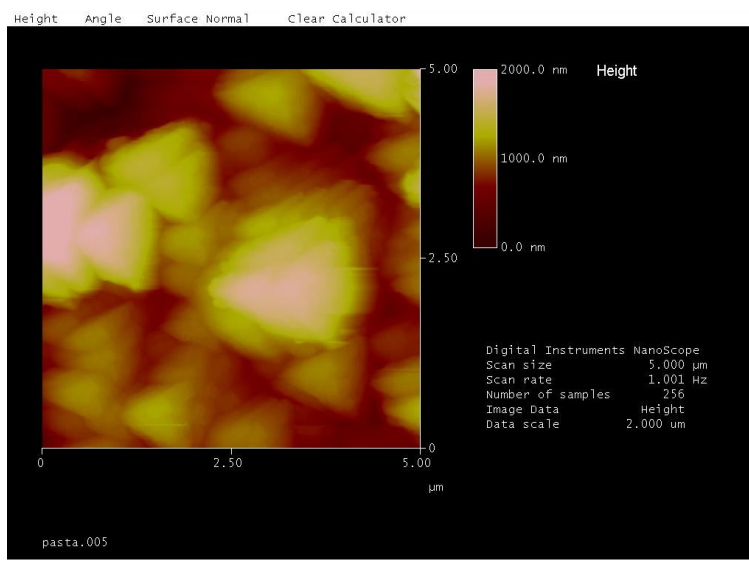


Fig.4.26 Superfície do aço em contacto com a CM ao AFM.

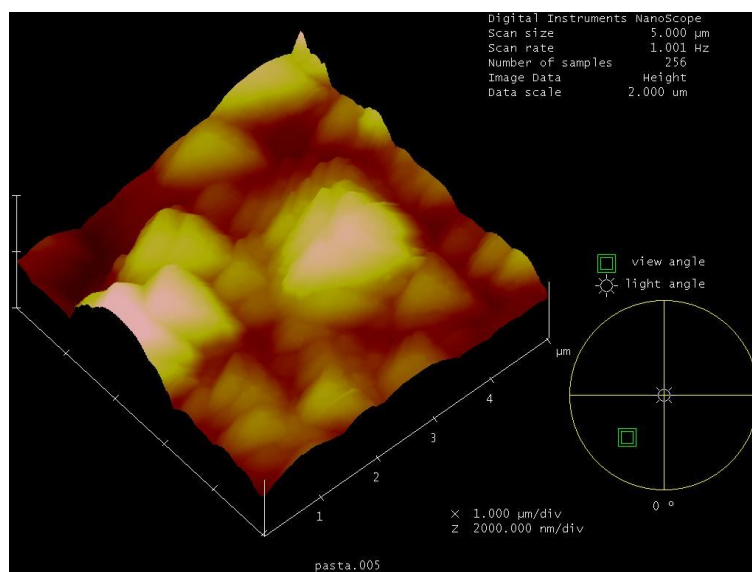


Fig.4.27 Superfície do aço em contacto com a CM ao AFM representada em 3D.

#### 4.5.1.3 PCM-SB

Foi efetuado o estudo topográfico da superfície do aço e da PCM-SB e analisadas as diferenças encontradas, recorrendo às diferentes rugosidades traduzidas pelas variações de tonalidades, representado nas figuras 4.28 e 4.29.

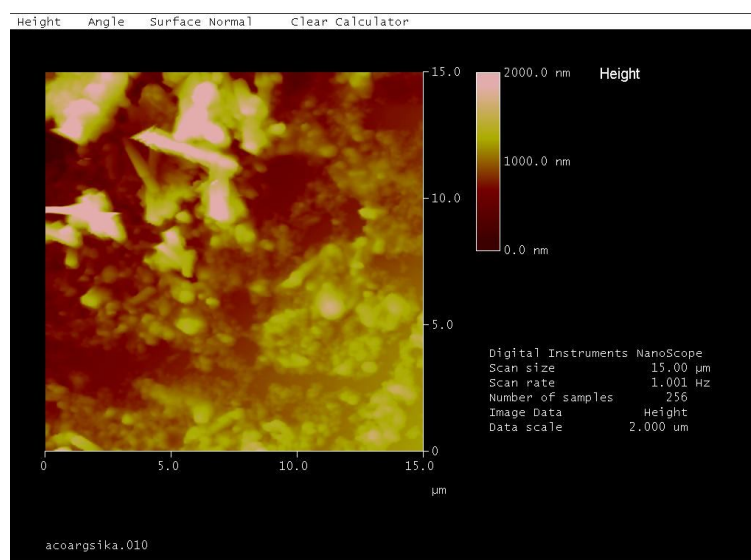


Fig.4.28 Superfície do aço em contacto com a PCM-SB ao AFM

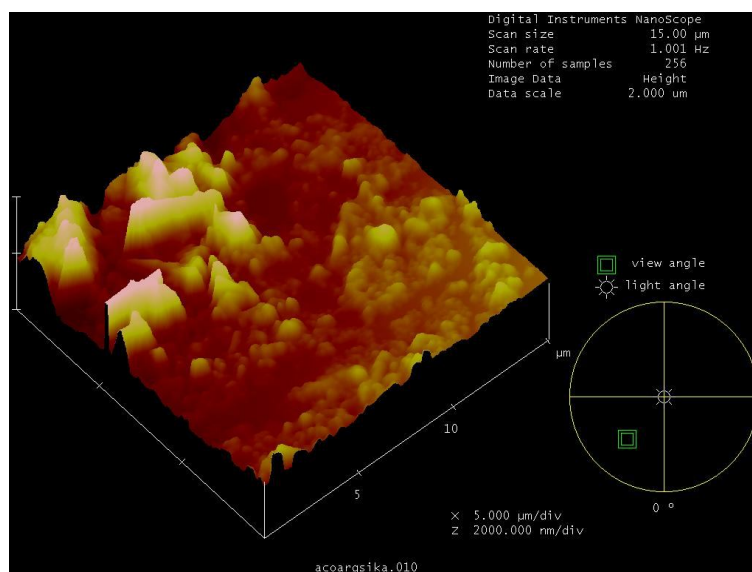


Fig.4.29 Superfície do aço em contacto com a PCM-SB ao AFM representada a 3D.

As imagens topográficas da superfície do aço em contacto com a PCM-SB (Figuras 4.28 e 4.29) registam a presença de partículas de diferentes tamanhos e formas, com diferentes tonalidades, em que as partículas de maior dimensão apresentam forma alongada tal como a estrutura cristalina observada ao MEV (Fig.4.15). A tonalidade mais escura e de forma regular e homogénea representa a superfície do aço, com deposição de partículas de forma esférica (coloração amarelada) e partículas de forma alongada mais altas e de coloração mais esbranquiçada (Fig.4.29).

#### 4.5.1.4 PCM-As

Foi efetuado o estudo topográfico da superfície do aço e da PCM-As e analisadas as diferenças encontradas, recorrendo às diferentes rugosidades traduzidas pelas variações de tonalidades (Fig.4.30 e Fig.4.31).

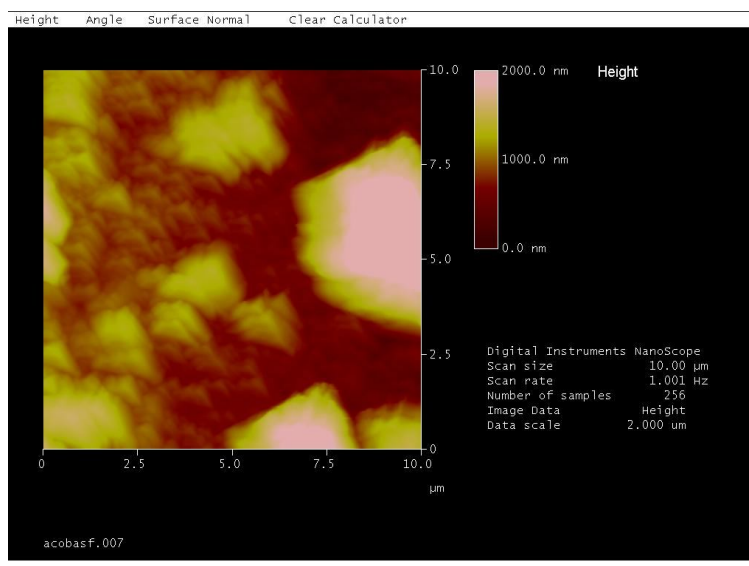


Fig.4.30 Superfície do aço em contacto com a PCM-As ao AFM.

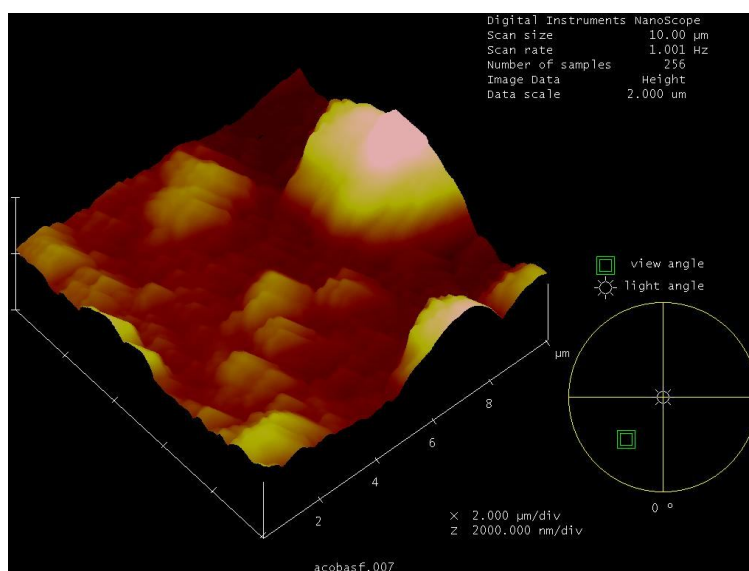


Fig.4.31 Superfície do aço em contacto com a PCM-As ao AFM representada a 3D

As imagens topográficas da superfície do aço em contacto com a PCM-AS (Figuras 4.30 e 4.31) registam a presença de partículas de diferentes tamanhos, com diferentes tonalidades, no entanto verifica-se uma superfície mais homogénea do que a verificada no caso da PCM-SB (Fig.4.28 e Fig.4.29). Por comparação com a imagem obtida por MEV (Fig.4.32) pode-se deduzir que a área analisada por AFM corresponde a uma zona da superfície do aço com pouca deposição de partículas da PCM-As.

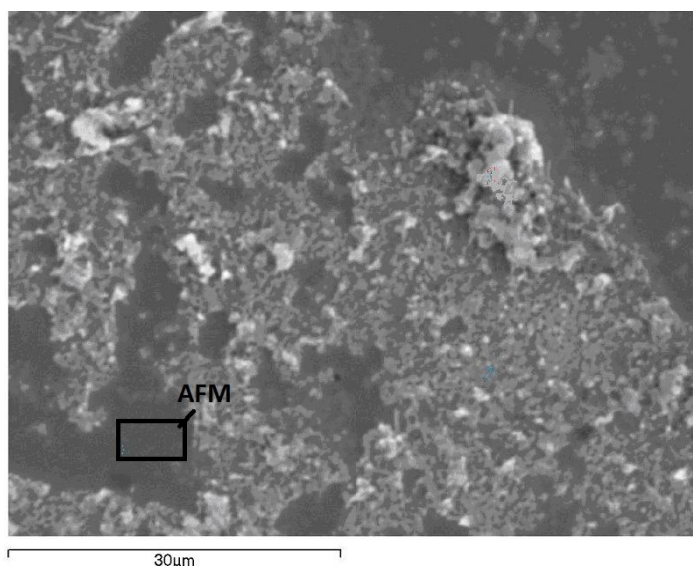


Fig.4.32 Análise da superfície do aço em contacto com a PCM-As após 110 dias de cura com representação da zona analisada ao AFM.

## 4.5.2 Superfície das Pastas

### 4.5.2.1 Polímero SB

A análise da superfície do polímero SB ao microscópio de força atómica (Fig.4.33 e Fig.4.34), permite verificar o tipo de estrutura do polímero, do ponto de vista topográfico. Permite concluir se o polímero possui uma estrutura homogénea ou por outro lado, se é uma estrutura que apresenta rugosidade, com diferentes tipos de “relevo”. Esta análise morfológica do polímero irá permitir concluir sobre a sua presença na superfície do aço.

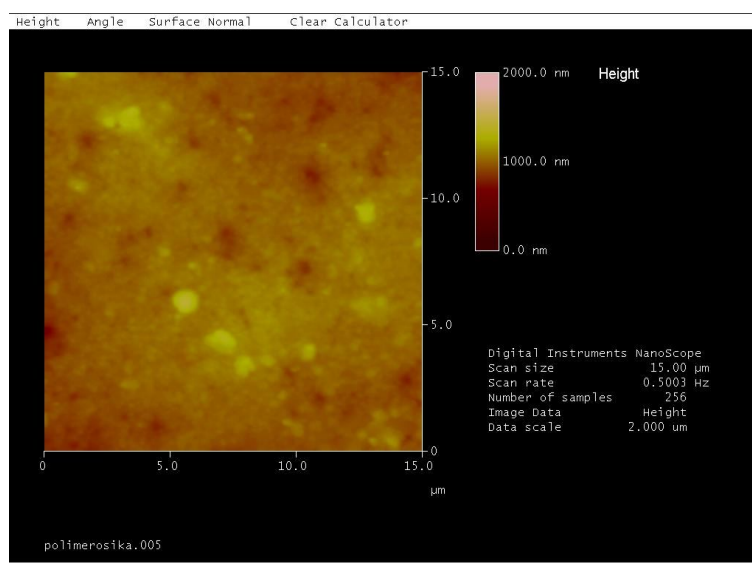


Fig.4.33 Superfície do polímero SB ao AFM.

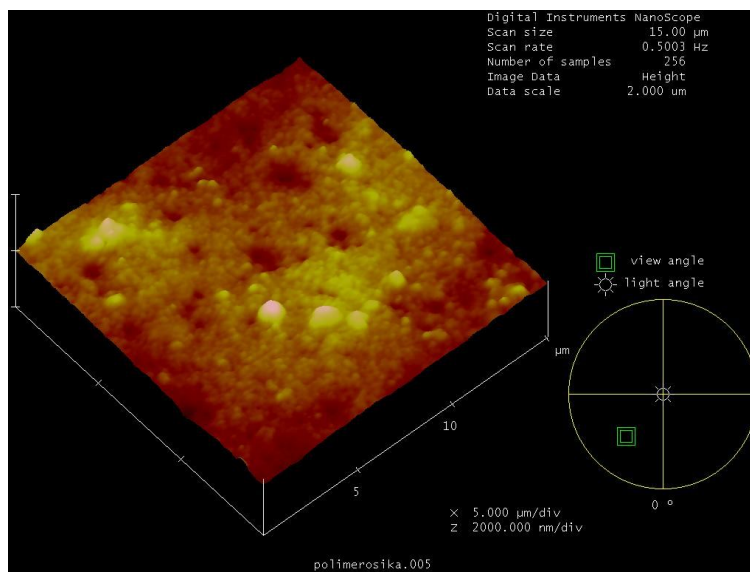


Fig.4.34 Superfície do polímero SB ao AFM representada em 3D.

Nas imagens topográficas da superfície do polímero As (Figuras 4.33 e 4.34) verifica-se que este apresenta uma estrutura compacta com algumas partículas esféricas e de maiores dimensões à superfície. Por comparação com as imagens obtidas ao MEV (Fig.4.35), podemos afirmar que a zona observada ao AFM, de aproximadamente 15μm, corresponde a uma zona onde se encontram depositadas partículas esféricas de coloração branca.

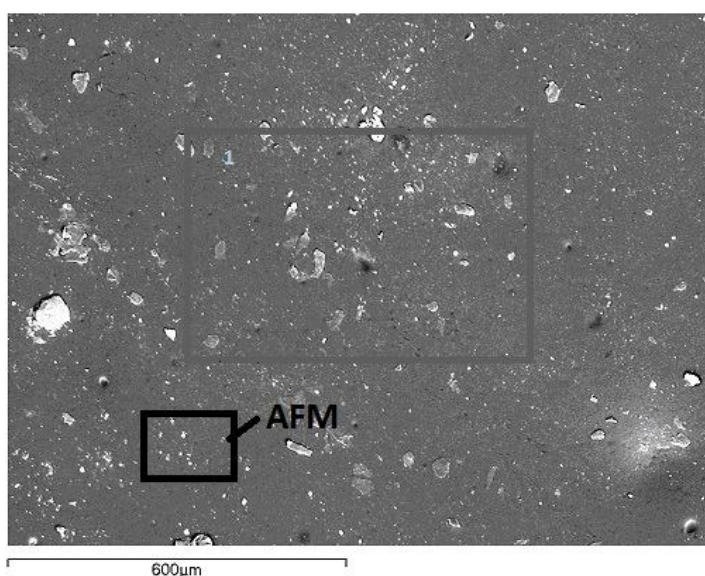


Fig.4.35 Superfície do polímero SB observada ao MEV com destaque da zona observada ao AFM

### 4.5.2.2 Polímero AS

Tal como no polímero SB, a observação da superfície do polímero As ao microscópio de força atómica (Fig.4.36 e Fig.4.37), vai permite caracterizar o tipo de estrutura do polímero, do ponto de vista topográfico. A comparação das imagens topográficas do polímero e das PCM's irá indicar a presença do polímero quer na estrutura das PCM's como na superfície do aço em contacto com estas.

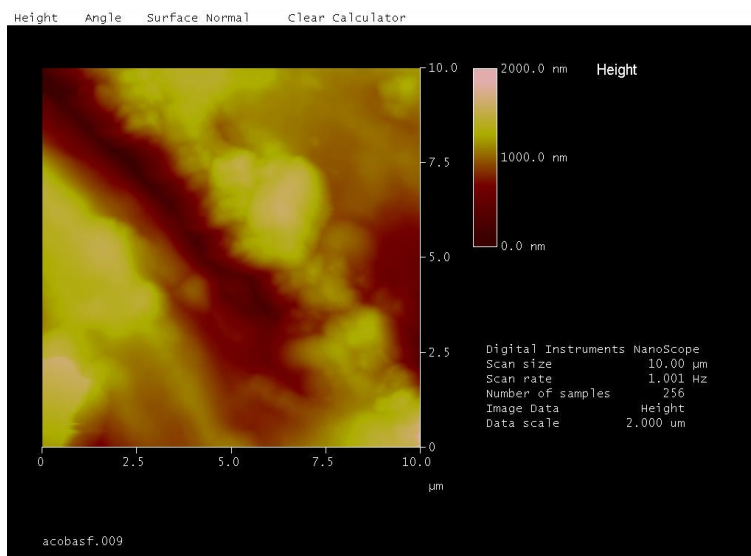


Fig. 4.36 Superfície do polímero As ao AFM.

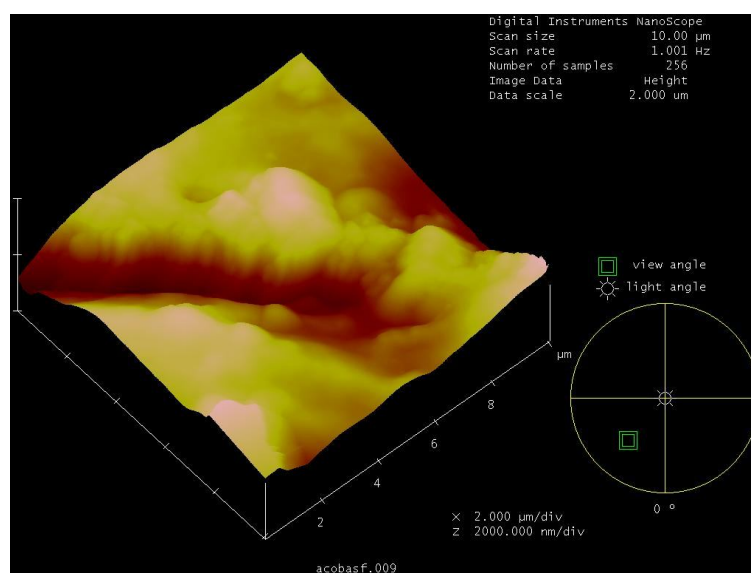


Fig. 4.37 Superfície do polímero As ao AFM representado em 3D.

Nas imagens topográficas da superfície do polímero As (Figuras 4.36 e 4.37) verifica-se que este apresenta uma estrutura compacta com alguma rugosidade. Por comparação com as imagens obtidas ao MEV (Fig.4.38), podemos afirmar que a zona

observada ao AFM, de aproximadamente  $10\mu\text{m}$ , corresponde a uma zona de união entre 2 partículas esféricas do polímero, uma vez que o polímero As possui uma microestrutura granular, composta por partículas esféricas unidas entre si.

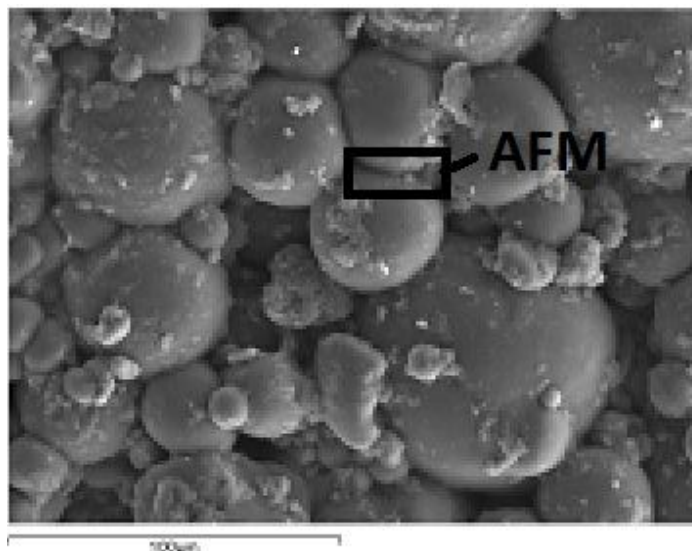


Fig.4.38 Observação ao MEV da superfície do polímero As com destaque da zona analisada ao AFM.

#### 4.5.2.3 CM

Na observação das imagens topográficas da superfície da CM (Fig.4.39 e Fig.4.40) verifica-se que esta apresenta uma superfície homogénea com a mesma coloração. Por comparação com as imagens obtidas no MEV, pode-se concluir que a zona observada ao AFM corresponderá a uma zona tipo “pastosa” (Fig.4.41) de aspecto homogéneo.

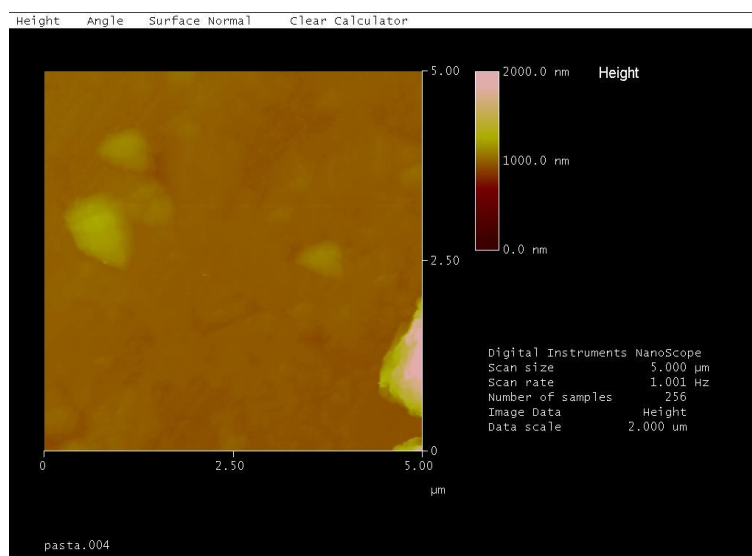


Fig.4.39 Superfície da CM em contacto com a superfície do aço ao AFM.

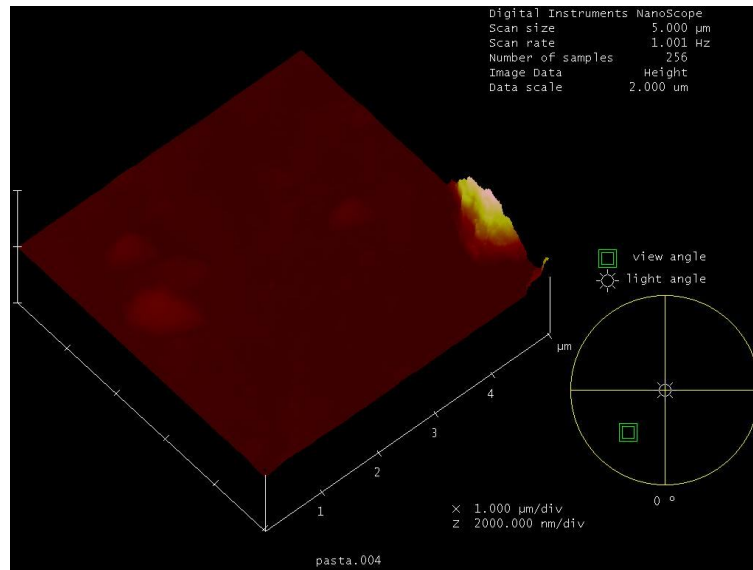


Fig.4.40 Superfície da CM em contacto com a superfície do aço ao AFM representada em 3D.

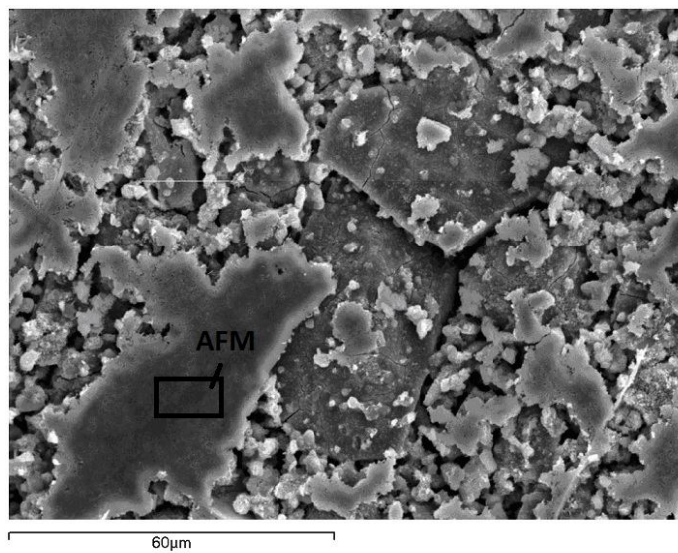


Fig.4.41 Superfície da CM em contacto com o aço observada ao MEV e representação da zona analisada ao AFM.

#### 4.5.2.4 PCM-SB

Na observação das imagens topográficas da superfície da PCM-SB (Fig.4.42 e Fig.4.43) verifica-se que esta apresenta uma superfície rugosa mas com uma tonalidade regular representando partículas da mesma grandiosidade mas de forma irregular, denotando-se a presença de uma estrutura cristalina, tal como o observado na superfície do aço e ao MEV (Fig.4.44).

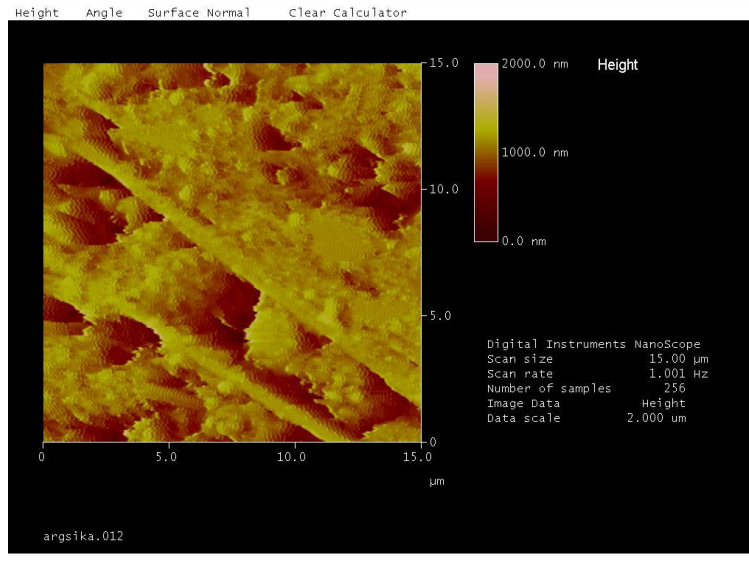


Fig.4.42 Superfície da PCM-SB ao AFM

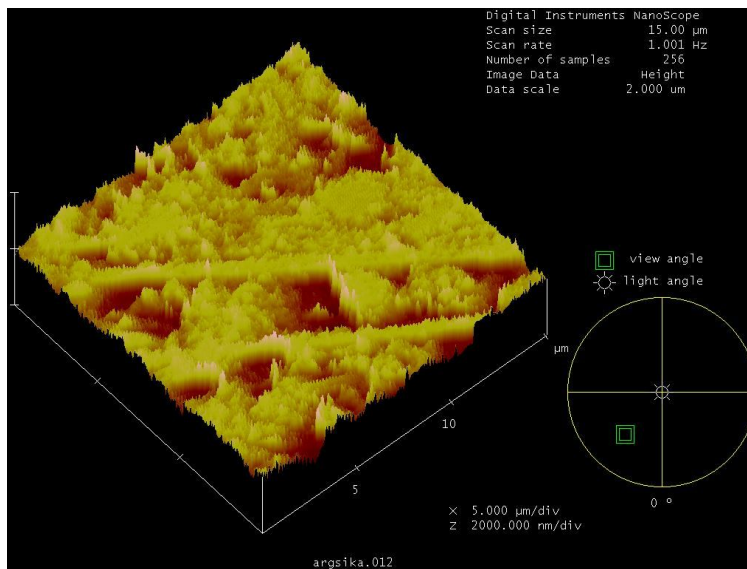


Fig.4.43 Superfície da PCM-SB ao AFM representada a 3D

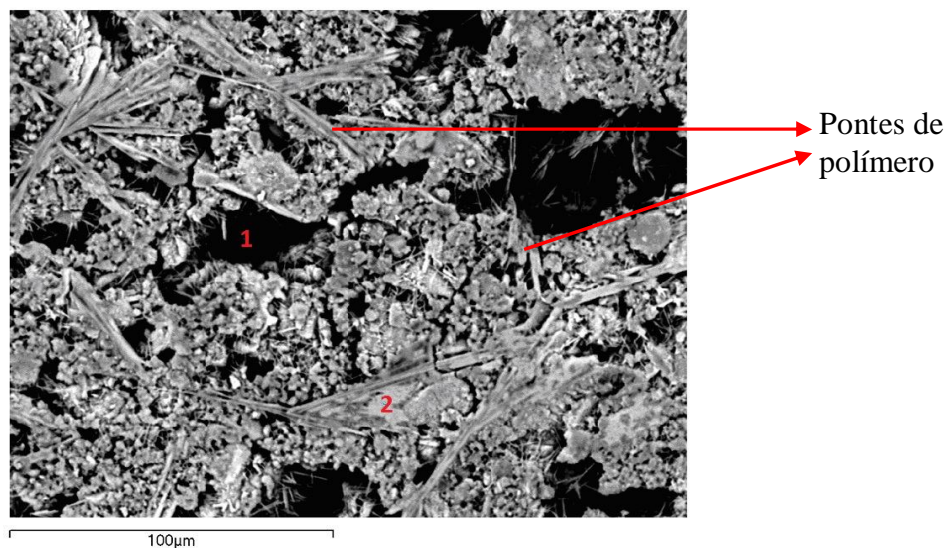


Fig. 4.44 – Análise da PCM-SB ao MEV.

#### 4.5.2.5 PCM-As

Na observação das imagens topográficas da superfície da PCM-As (Fig.4.44 e Fig.4.45) verifica-se que esta apresenta uma superfície um pouco homogénea. Podendo representar uma zona “pastosa” da PCM-As, conforme a verificada na imagem ao MEV (Fig.4.46).

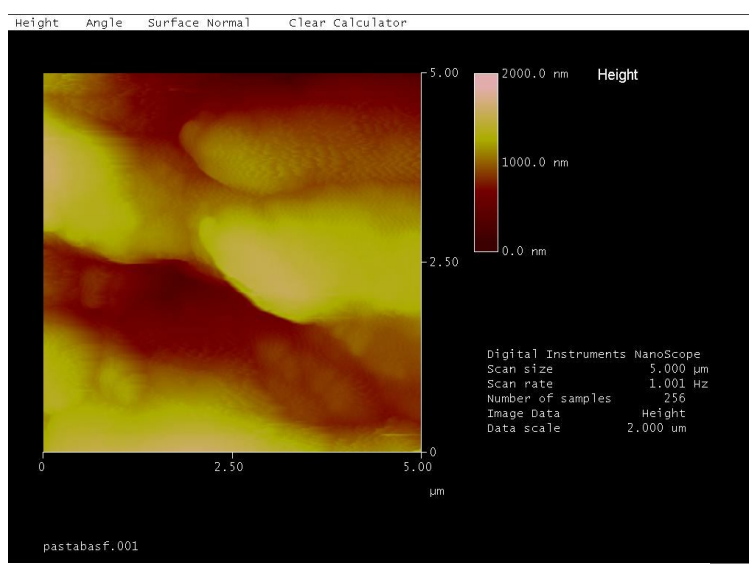


Fig.4.45 Superfície da PCM-As ao AFM

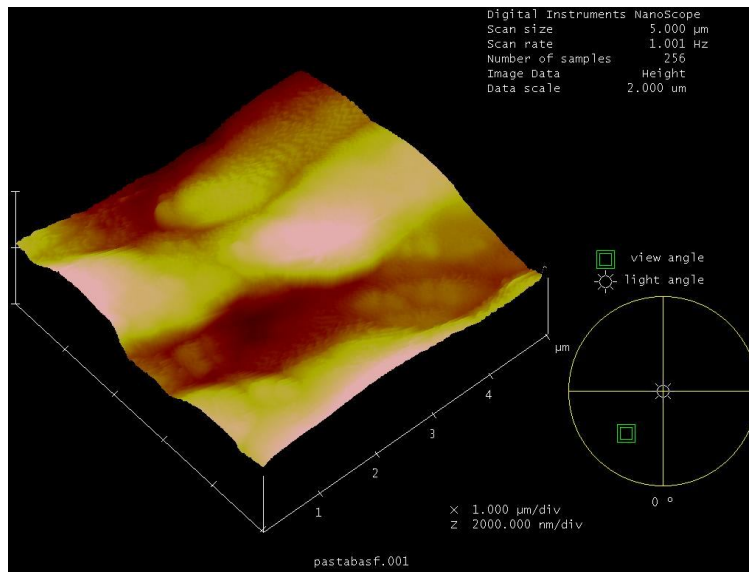


Fig.4.46 Superfície da PCM-As ao AFM representada a 3D.

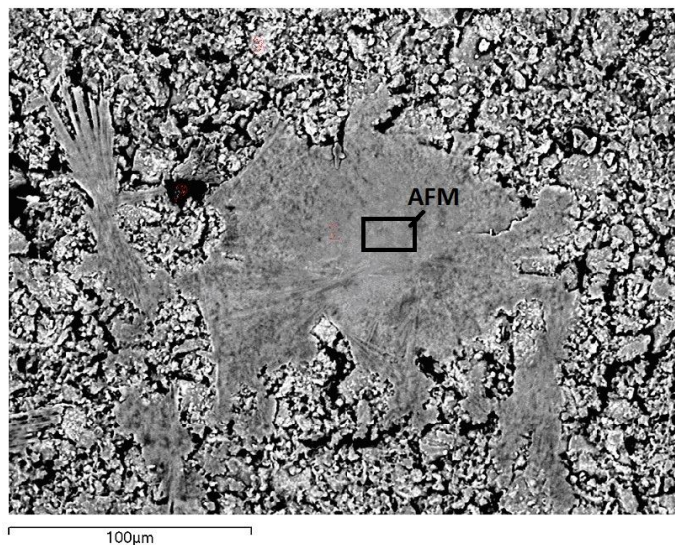


Fig.4.47 Análise da PCM-As após 35 dias de cura e identificação da zona analisada ao AFM.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 é apresentado um resumo dos principais resultados experimentais e respetivas conclusões, segundo cada método de análise e para cada tipo de amostra.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos nos estudos eletroquímicos e análise de superfície por GD-OES.

	<b>Estudos eletroquímicos</b>	<b>GD-OES/EDS</b>
<b>Polímero SB</b>	Aço apresenta comportamento corrosivo quer em solução não carbonatada como em solução carbonatada de hidróxido de cálcio e polímero SB.	Não se detectou nenhuma característica relevante.
<b>Polímero As</b>	Aço apresenta comportamento corrosivo quer em solução não carbonatada como em solução carbonatada de hidróxido de cálcio e polímero As. Em solução polimérica As carbonatada o aço apresenta corrosão até potencial 0,1V. A corrente mantém-se estável a partir deste valor. Indícios de forte interação entre o eletrólito e o filme de óxidos formado.	A superfície do aço apresentou maior percentagem de carbono relativamente às restantes amostras.
<b>CM</b>	Promove comportamento passivo em soluções não carbonatadas. O aumento de densidade de corrente a partir de valores de potencial próximos de 0,5V deve-se à reação de libertação de oxigénio. Em soluções carbonatadas o aço adquire comportamento semelhante à solução não carbonatada.	Elevadas percentagens dos seus elementos característicos, silício e alumínio, detetadas na superfície do aço.
<b>PCM-SB</b>	Promove comportamento passivo em soluções não carbonatadas. O aumento de densidade de corrente a partir de valores de potencial próximos de 0,5V deve-se à reação de libertação de oxigénio. Em soluções carbonatadas o aço adquire comportamento é semelhante à solução não carbonatada.	Detectada grande percentagem de carbono (elemento representativo do polímero) na superfície do aço.
<b>PCM-As</b>	Promove comportamento passivo em soluções não carbonatadas. O aumento de densidade de corrente a partir de valores de potencial próximos de 0,5V deve-se à reação de libertação de oxigénio. Em soluções carbonatadas o aço adquire comportamento semelhante à solução não carbonatada.	Percentagens elevadas de carbono até 0,05µm de profundidade da superfície do aço.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos na análise de superfície por MEV/EDS e AFM.

	<b>MEV/EDS</b>	<b>AFM</b>
<b>Polímero SB</b>	Verificada a presença de partículas de polímero na superfície do aço, com formação de zonas de recobrimento de material polimérico, funcionando como possível barreira à progressão da corrosão.	Não foi possível a análise da superfície do aço por incompatibilidade do equipamento com a dimensão da amostra.
<b>Polímero As</b>	Detectadas partículas de polímero na superfície do aço, e produtos de corrosão, evidenciando que quando não adicionado à argamassa é corrosivo.	Não foi possível a análise da superfície do aço por incompatibilidade do equipamento com a dimensão da amostra.
<b>CM</b>	Observada a presença de partículas de cimento na superfície do aço	Análise topográfica da superfície do aço revela a presença de partículas de diferentes dimensões.
<b>PCM-SB</b>	Formação de uma película tipo “cristalina” na superfície do aço semelhante à observada na superfície da PCM-SB e na amostra com 110 dias de cura. O polímero SB introduz uma estrutura cristalina à pasta cimentícia no estado endurecido.	Análise topográfica da superfície do aço demonstra a deposição de material da PCM-SB com estrutura semelhante à observada no MEV tipo “cristalina”.
<b>PCM-As</b>	Observou-se a presença de partículas de polímero As na superfície do aço, mas mais evidentes em amostras com maior tempo de cura da pasta.	Imagens topográficas da superfície do aço registam a presença de partículas de diferentes tamanhos, mas com superfície mais homogênea que no caso da PCM-SB.

## Capítulo 5

### Conclusões finais e perspectivas futuras

#### Conclusões finais

Tendo como objetivo a determinação do modo de atuação do mecanismo de polímeros na velocidade de corrosão em argamassas modificadas com polímeros, foram efetuados estudos eletroquímicos do aço de construção em soluções simulativas do líquido intersticial de argamassas modificadas com polímeros, com e sem ataque por carbonatação.

Foram analisadas as alterações na superfície do aço introduzidas pelo contacto com as soluções em estudo, através da observação microscópica ao MEV, AFM e GD-OES.

A composição das pastas cimentícias e as condições de cura, foram selecionadas tendo como referência o estudo realizado sobre a ação do polímero na velocidade de corrosão do aço induzida por carbonatação em argamassas cimentícias [19]. Foi então utilizada uma relação A/C igual para todas as argamassas produzidas, CM's e PCM's de 0,40 e uma relação P/C de 0,15 também para todas as PCM's produzidas.

O presente trabalho contribui para aumentar o conhecimento de atuação do polímero estireno-butadieno e do polímero acrílico na evolução da corrosão no aço de construção em argamassas cimentícias modificadas com estes dois polímeros. Para tal foram utilizadas amostras de polímero SB, polímero As e pasta cimentícia CM como referência (branco), para verificação das alterações introduzidas nas respetivas PCM's.

Relativamente ao polímero estireno-butadieno, foi possível observar, através do MEV e por GD-OES, a formação de um filme na superfície do aço, ao fim de 110 dias de cura em contacto com a respetiva PCM-SB. Sendo este polímero, um polímero em dispersão, contém na sua formulação um surfactante com o objetivo de manter as partículas de polímero em dispersão, influenciando também a velocidade de hidratação do cimento. A adição de dispersões poliméricas às argamassas vai proporcionar a formação de um filme polimérico que interage com os hidratos de cimento formando uma rede interpenetrante.

Verificou-se, no entanto, que este filme polimérico não é contínuo, havendo zonas na superfície do aço não recobertas por este filme. O aço fica assim protegido contra a corrosão, mas apenas em

determinadas zonas. As zonas que não contém o filme polimérico estão sujeitas a ataque corrosivo por agentes agressivos, tais como CO<sub>2</sub>, água e cloretos, poderão formar-se pilhas adjacentes, o que contribuirá para aumentar a velocidade de corrosão nas zonas anódicas. A superfície do aço ficará assim constituída por zonas cobertas com filme polimérico e zonas atacadas por corrosão. Irá ocorrer corrosão até um ponto limite em que se esgotem as zonas disponíveis para ataque.

Em suma, sugere-se que este filme polimérico interfira com o filme de passivação que habitualmente se forma no aço não ligado, em contacto com materiais de matriz cimentícia, o que explicaria o aumento da velocidade de corrosão no aço em contacto com argamassas modificadas com este polímero e carbonatadas (estudo anterior [37]) , quando comparado com argamassas comuns em ambiente húmido e rico em oxigénio.

Relativamente ao polímero acrílico, os estudo eletroquímicos sugerem que este polímero inibe a corrosão do aço no meio carbonatado, possivelmente através da formação de um filme passivante com uma forte interação com o eletrólito.

De acordo com os dados obtidos por T. Dias [37], o polímero acrílico As diminui a absorção capilar de água, pelo que, para além de possuir um efeito inibidor de corrosão deverá também diminuir a velocidade de corrosão das armaduras através do aumento do efeito barreira das argamassas à penetração de água. Este tipo de polímero durante a fase de endurecimento irá preencher os poros vazios, tornando uma argamassa mais compacta e resistente à penetração de agentes agressivos. Com a carbonatação, como esta diminui a porosidade, o efeito barreira ainda será melhorado, o que explica o facto de o aço não se corroer em argamassas carbonatadas em que é utilizado este tipo de polímero.

## **Perspetivas futuras**

Com vista ao aumento do conhecimento do modo de atuação de polímeros na redução da velocidade de corrosão das armaduras em argamassas cimentícias modificadas com polímeros, é essencial a realização de estudos complementares à presente campanha experimental.

Sugere-se a realização de estudos eletroquímicos do aço de construção em condições experimentais idênticas às realizadas no estudo referenciado em [37], nomeadamente:

- Célula eletroquímica com entrada de  $O_2$ ;
- Soluções simulativas com controlo de temperatura a  $50^\circ C$  e agitação;
- Soluções simulativas com maior razão A/C, por forma a tornar a pasta mais fluida para conseguir uma carbonatação a um valor de pH mais baixo.

Sugere-se a realização de estudos que visem a confirmação da interferência do filme polimérico formado na superfície do aço em meio de PCM-SB com o filme de passivação que normalmente é formado no aço não ligado.

## Referências Bibliográficas

- [1] – Amaral, A. (2012) - Teor crítico de cloretos para iniciação da corrosão do aço no betão, Dissertação de mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- [2] – Won-son, H.; Saraswathy, V. (2007) – Corrosion monitoring of reinforced concrete structures- A review, International Journal of electrochemical science, 2(2007) p.p: 1-28.
- [3] – [www.infopedia.pt/betão](http://www.infopedia.pt/betão), acedido em 15-03-2013.
- [4] – Coutinho, J.S. (1999) – Materiais de construção I, Agregados para argamassas e betões.
- [5] - Knapen, E. (2007) – Microstructure formation in cement mortars modified with water-soluble polymers, Dissertação de Doutoramento, Universidade Católica de Leuven.
- [6] – I. Odler (1998) – Lea's chemistry of cement and concrete 4th edition, London.
- [7] – Silva, D.A. and Monteiro, P.J.M. (2006) – The influence of polymers on the hydration of Portland cement phases analyzed by soft x-ray transmission microscopy, Cement & Concrete Research, 36(8) p.p: 1501-1507.
- [8] – Olivier, J.P; Maso, J.C. and Bourdette, B. (1995) – Review article Interfacial transition zone in concrete, Advanced Cement Based Materials, 2(1) p.p: 30-38.
- [9] – Appleton, J., Costa, A. (2002) – Estruturas de Betão I-Parte II Materiais, Instituto Superior Técnico.
- [10] - [http://www.infomet.com.br/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?cod\\_tema=9cod\\_secao=10&cod\\_assunto=121&cod\\_conteudo=225](http://www.infomet.com.br/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?cod_tema=9cod_secao=10&cod_assunto=121&cod_conteudo=225), acedido em 15-03-2013.
- [11] - Atlas Metallographique des inclusions dan les aciers calmés” centre technique des industries de la Fonderie, Paris 1968.
- [12] - Prevenção da corrosão em estruturas de betão armado, Lisboa, 1997, LNEC.

- [13] – Hou, J. and Chung, D.D.L. (2000) – Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete, *Corrosion Science*, 42(9) p.p: 1489-1507.
- [14] – Goodwin, P.D.; Frantz, G.C.; Stephens, J.E. (2000) – Protection of reinforcement with corrosion inhibitors- phase II, final report, Project 96-2 Phase II.
- [15] - [http://www.geocities.ws/poapessoa/Mestrado/CD\\_Web/Fotos/Figuras.htm](http://www.geocities.ws/poapessoa/Mestrado/CD_Web/Fotos/Figuras.htm), acessado em 04-04-2013.
- [16] - <http://www.engegraut.com.br/corrosao.html>, acessado em 04-04-2013.
- [17] – Appleton, J., Costa, A., França, P. (2004) – Efeitos estruturais da deterioração em estruturas de betão armado, Encontro Nacional Betão Estrutural.
- [18] – Hussain, R.R. and Ishida, T. (2009) – Critical carbonation depth for initiation of steel corrosion in fully carbonated concrete and development of electrochemical carbonation induced corrosion doodle, *International Journal of Electrochemical Science* 4, p.p: 1178-1195.
- [19] – Dias, T.(2011) – Acção do polímero na velocidade de corrosão do aço induzida por carbonatação em argamassas cimentícias, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- [20] - Vaghetti, A. A. (2005) – Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais, Dissertação de Doutorado, Escola de Engenharia, Ministério da Educação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [21] - Pourbaix, M. (1989) - Lições de Corrosão Eletroquímica, Ministério da Indústria e Tecnologia.
- [22] - Simas, M. S. L., (2007) – Sistemas de proteção do betão face à carbonatação, Dissertação de mestrado, Instituto Superior Técnico.
- [23] – <http://www.textoscientificos.com/polimeros/poliestireno>, acessado em 04-04-2013.
- [24] - <http://www.cimentoitambe.com.br/concreto-modificado-com-polimero>, acessado em 04-04-2013.

- [25] – Chang, R. (1994) - Química 5ª edição, Mcgraw Hill, Lisboa.
- [26] – Smith, W. (1998) – Princípios de ciência e engenharia dos materiais, Mcgraw Hill.
- [27] – Ohama, Y. (1995) – Handbook of polymer-modified concrete and mortars, Noyes Publications.
- [28] – Beeldens, A. (2002) – Influence of polymer modification on the behavior of concrete under severe conditions, tese PhD, K.U.Leuven.
- [29] – Van Gemert, D.; Czarnecki, L.; Lukowski, P. and Knapen E. (2004) – Cement concrete and concrete-polymer composites: two merging worlds, A report from 11<sup>th</sup> ICPIC Congress, Berlin.
- [30] – Ribeiro, M.S.; Gonçalves, A.F. and Branco, F.A.B. (2008) – Styrene-butadiene polymer action on compressive and tensile strengths of cement mortars, Materials and structures, 41 p.p: 1263-1273.
- [31] – Ohama, Y. (1998) – Polymer-based admixtures, Cement and concrete composites, N°20 p.p: 189-212.
- [32] – Chung, D.D.L. (2004) – Review: use of polymers for cement-based structural materials, Journal of materials science, 39 p.p: 2973-2978.
- [33] – Khan, S. M.; Javed, K.; Butt, M. T. Z. and Jamil, T. – A study on synthesis and testing of polymer modified concrete.
- [34] – Knapen, E.; Beeldens, A.; Van Gemert, D.; Van Rickstaal, F. – Modification of cement concrete by means of polymers in solution.
- [35] – Beeldens, A.; Gemert, D.V.; Schorn, H.; Ohama, Y and Czarnecky, L. (2005) – From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer modified concrete, Materials and structures, 38(280) p.p: 601-607.
- [36] - <http://www.monografias.com/trabajos35/caucho-sbr/caucho-sbr.shtml>, acedido em 17-09-2013.

- [37] - Dias, T. N., Ribeiro, M. S., Pereira, O. A., Pereira, E. M., Feiteira, J. L. (2012) – Polymer action on corrosion rates of steel in cement mortar, The 2<sup>nd</sup> International Conference of Microdurability, Amsterdam, Nederland.
- [38] - <http://bf.no.sapo.pt/cmi/PrepMetalograf-4.PDF>, acessido em 04-04-2013.
- [39] – Fazano, C.A. (1980) – A prática metalográfica, Hemos.
- [40] – Rohde, R. A. (2010) – Preparação de Amostras, LEMM-Laboratório de Ensaios Mecânicos e Materiais.
- [41] - Maliska, A. M. – Microscopia eletrônica de varredura, Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [42] – Argast, A., Tennis, C.F. – A web resource for the study of alkali feldspars and perthitic textures using light microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy, Journal of geoscience education, V.52 N°3 p.p: 213-217.
- [43] – Hafner, B. (2007) – Scanning electron microscopy primer, Characterization facility, University of Minnesota, Twin cities.
- [44] – Beane, R.J. (2004) – Using scanning electron microscope for discovery based learning in undergraduated courses, Journal of geoscience education, V.52 N°3 p.p: 250-253.
- [45] – Salta, M.M. e tal. (1994) – Curso de técnicas de caracterização química e físico-química de materiais, LNEC, Lisboa.
- [46] – Paquim, A. M., Brett, A. M. – Microscopia de Força Atômica de moléculas de DNA adsorvidas na superfície de HOPG.
- [47] – SPM training notebook (2003), Copyright, Veeco Instruments inc. rev.E – Content and format update.
- [48] - Franzotti, T. C. – Comparativo da resistência à corrosão por pite e do comportamento mecânico de aços inoxidáveis duplex SAF2205 e SAF2507, Relatório final de projeto de iniciação científica, Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

- [49] – Flitt, H.J. and Schweinsberg, D.P. (2005) – A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>/O<sub>2</sub> corrosion system, Corrosion science, 47 (2005) p.p.: 2125-2156.
- [50] – Guimarães, J. P. (2012) – Efeito do ponto de orvalho da atmosfera protetora dos fornos de recozimento contínuo na qualidade do revestimento galvannealed, Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais.
- [51] – Suzuki, S, Kakita, K. (2005) – A comparative study o GD-OES, SIMS and XPS depth profiling of the thin layers on metallic materials, Journal of surface analysis, Vol.12 Nº2.
- [52] – Vieira, M. (2008) – Betões Autocompactáveis – Reologia do betão no Estado Fresco, Tese de Doutoramento, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.
- [53] – 1994, Annual Book of ASTM Standards, Metals test Methods and Analytical Procedures, Vol.0302, Wear and Erosion, Metal Corrosion.
- [54] - Metals Handbook – vol.7 Atlas of Microstructures of Industrial alloys – 8<sup>th</sup> Edition”, American Society for Metals, 1972.
- [55] - Metals handbook – vol.8, Metallography structures and phase diagrams”8<sup>th</sup> Edition, American Society of Metals, 1973
- [56] - Leite, F. L., Zeimath, E. C., Herrmann, P. S. (2005) – Análise de minerais do solo por espectroscopia de força atômica, Comunicado técnico,70, Ministério da Agricultura , Pecuária e Abastecimento do brasil.
- [57] - Barros, C. (2011) – Apostila de polímeros, Materiais de construção Edificações, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Sul-Rio-Grandense.
- [58] - Salta, M.M. (1987) – Corrosão do aço no betão, Novas técnicas eletroquímicas para sua detecção e controle, vol.1, Dissertação de Investigadora Auxiliar do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- [59] - Abdulrahman, A. S., Mohammad, I., Mohammad, S. H. (2011) – Corrosion inhibitors of steel reinforcement in concret: A review, Scientific Research and Essays, vol.6 (20), pp.4152-4162.

- [60] - Nepomuceno, A. A., Andrade, C. (2006) – Steel protection capacity of polymeric based cement mortars against chloride and carbonation attacks studied using electrochemical polarization resistance, *Cement and Concrete Composites* 28, pp. 716-721.
- [61] - Mork, J. H., Haug, R., Rosenbom, K. (2004) – Controlo de corrosão em pontes e parques de estacionamento, *Encontro Nacional Betão Estrutural*.
- [62] - Ababneh, A., Sheban, M., Abu-Dalo, M., Andreescu, S. (2009) – Effect of benzotriazole derivatives on steel corrosion in solution simulated carbonated concrete, *Jordan Journal of Civil Engineering*, Vol.3, Nº1.
- [63] – Arredondo-Rea, S.P., Corral-Higuera, R. et al. (2012) – Carbonation rate and reinforcing steel corrosion of concretes with recycled concrete aggregates and supplementary cementing materials, *International journal of electrochemical science* 7(2012) p.p: 1602-1610.
- [64] – Ohama, Y. (1981) – Mix design system for polymer-modified mortars, *Proceedings of the second Australian conference of engineering materials*, -Unisearch, Sydney p.p: 163-172.
- [65] – Ho, D.; Lewis, R. (1987) – Carbonation of concrete and its prediction, *Cement and concrete research*, vol.17 nº3, p.p: 489-504.
- [66] – Fowler, D.W. (1999) – Polymers in concrete: a vision for the 21<sup>st</sup> century, *Cement and concrete composites*, Nº21, p.p: 449-452.
- [67] – Gaidis, J.M. (2004) – Chemistry of corrosion inhibitors, *Cement and concrete compos.*, 26(3) p.p: 181-189.
- [68] – Afridi, M.U.K.; Ohama, y.; Demura, K and Iqbal, M.Z. (2003) – Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars, *Cement and concrete research*, 33(11) p.p: 1715-1721.
- [69] – Beeldens, A. (2002) – Influence of polymer modification on the behaviour of concrete under severe conditions, PhD thesis, K.U. Leuven.

- [70] – Gopinathan, K. and Raman Rao, D.V. (1992) – Influence of some water-soluble polymers on the mechanical properties of cement polymer composites, In proceedings of the 9<sup>th</sup> International congress on the chemistry of cement, New delhi, India, Volume V p.p: 538-543.
- [71] – Jennings, H.M. and Tennis, P.D. (1994) – Model for the developing microstructure in Portland-cement pastes, Journal of the American ceramic society, 77(12) p.p: 3161-3172.

# **ANEXOS**

## **ANEXO I**

### **Ficha de segurança do Polímero As**

# Hoja de seguridad

Página: 1/6

BASF Hoja de seguridad según Reglamento (CE) N° 1907/2006

Fecha / actualizada el: 11.02.2010

Producto: **ACRONAL S 631 P**

Versión: 6.0

(25110/SDS\_GEN\_ES/ES)

Fecha de impresión 08.06.2011

## 1. Identificación de la sustancia/mezcla y de la sociedad/empresa

### ACRONAL S 631 P

Empresa: \_

BASF Construction Polymers GmbH

83308 Trostberg

GERMANY

Dirección de contacto: \_

BASF Española S. L. Unipersonal

C/ Can Rabia, 3/5

08017 Barcelona

SPAIN

Teléfono: +34 93 496-4102

Telefax número: +34 93 496-4096

Dirección e-mail: Seguridad-de-Producto.Iberia@basf.com

Información en caso de urgencia: \_

Número internacional de emergencia:

International emergency number:

Teléfono: +49 180 2273-112

## 2. Identificación de los peligros

**Posibles peligros** (conforme a la directiva 67/548/CE o 1999/45/CE)

No se conocen peligros específicos.

## 3. Composición/Información sobre los componentes

Descripción Química

polímero en base: acrilato de n-butilo, estireno, acrilamida, copolimerizado

---

BASF Hoja de seguridad según Reglamento (CE) Nº 1907/2006  
Fecha / actualizada el: 11.02.2010  
Producto: **ACRONAL S 631 P**

Versión: 6.0

(25110/SDS\_GEN\_ES/ES)

Fecha de impresión 08.06.2011

---

Contiene: resina de condensación

Sustancias peligrosas  
según la Directiva 1999/45/CE

Phenol-Sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, Ca-Salz  
Contenido (P/P): <= 6,5 %  
Número CAS: 129176-61-0  
Símbolo(s) de peligrosidad: Xi  
Frase(s) - R: 36

En el caso que se mencionen sustancias peligrosas, en el capítulo 16 figura la indicación detallada de los símbolos de peligrosidad.

#### 4. Primeros auxilios

Indicaciones generales:  
Cambiar la ropa contaminada.

Tras inhalación:  
En caso de malestar tras inhalación de polvo: respirar aire fresco, buscar ayuda médica.

Tras contacto con la piel:  
Lavar abundantemente con agua y jabón.

Tras contacto con los ojos:  
Lavar los ojos afectados con agua en chorro, durante por lo menos 15 minutos, manteniendo los párpados abiertos. Consultar con un oftalmólogo.

Tras ingestión:  
Lavar inmediatamente la boca y beber posteriormente abundante agua, buscar ayuda médica.

---

#### 5. Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados:  
espuma, dióxido de carbono, medios de extinción en seco, agua pulverizada

---

#### 6. Medidas en caso de liberación accidental

Método para la limpieza/recogida:  
Para pequeñas cantidades: Recoger en seco. Eliminar el material recogido de forma reglamentaria.  
Para grandes cantidades: Recoger en seco. Eliminar el material recogido de forma reglamentaria.

---

## 7. Manipulación y almacenamiento

### Manipulación

Manipular de acuerdo con las normas de seguridad para productos químicos.

Protección contra incendio/explosión:

Evitar la acumulación de polvo. En presencia de aire el polvo puede formar una mezcla explosiva.

Mantener alejado de fuentes de ignición. Evítese la acumulación de cargas electrostáticas.

### Almacenamiento

Otras especificaciones sobre condiciones almacenamiento: Mantener los envases cerrados herméticamente y en un lugar seco; almacenar en un lugar fresco.

## 8. Controles de la exposición/Protección personal

### Componentes con valores límites controlables en el lugar de trabajo

Se debe respetar el valor límite de exposición al polvo.

Partículas (insolubles) no clasificadas de otra forma, fracción inhalable

Valor VLA-ED 10 mg/m<sup>3</sup> (LEP (España)), fracción inhalable

El valor es válido para partículas que no contengan asbesto y <1% de sílice cristalina.

### Equipo de protección personal

Protección de las vías respiratorias:

Filtro de partículas con baja eficacia para partículas sólidas (p.ej. EN 143 ó 149, Tipo P1 ó FFP1)

Protección de los ojos:

gafas de seguridad

Medidas generales de protección y de higiene:

Lavarse las manos y/o cara antes de las pausas y al finalizar el trabajo. Evítese el contacto con los ojos y la piel.

## 9. Propiedades físicas y químicas

Estado físico: polvo  
Color: pardo claro  
Olor: ligero olor propio

Valor pH: 6,5 - 8,5 (DIN ISO 976)  
(agua, 30 %(m))

BASF Hoja de seguridad según Reglamento (CE) Nº 1907/2006  
Fecha / actualizada el: 11.02.2010  
Producto: **ACRONAL S 631 P**

Versión: 6.0

(25110/SDS\_GEN\_ES/ES)

Fecha de impresión 08.06.2011

Temperatura de ablandamiento:  
No hay datos disponibles.

intervalo de ebullición:  
no aplicable

Punto de inflamación:  
No hay datos disponibles.

Temperatura de ignición: > 200 °C

Peso específico: aprox. 540 kg/m<sup>3</sup> (DIN 53466)

Solubilidad en agua: dispersable

Masa sólida: 98,0 - 100,0 % (DIN EN ISO 3251)

---

## 10. Estabilidad y reactividad

Descomposición térmica: Ninguna descomposición durante una manipulación adecuada.

Reacciones peligrosas:  
Riesgo de explosión por formación de polvo.

---

## 11. Información toxicológica

### Toxicidad aguda

Valoración de toxicidad aguda:  
Después de una ingestión oral prácticamente no es tóxico. El producto no ha sido ensayado. La indicación se ha deducido a partir de productos de estructura o composición similar.

### Irritación

Valoración de efectos irritantes:  
No es irritante para los ojos. No es irritante para la piel. El producto no ha sido ensayado. La indicación se ha deducido a partir de productos de estructura o composición similar.

### Otras indicaciones de toxicidad

Durante una manipulación correcta y una utilización adecuada del producto, no se producen efectos nocivos según nuestras experiencias e informaciones.

---

## 12. Información ecológica

### Persistencia y degradabilidad

Valoración de biodegradación y eliminación (H<sub>2</sub>O):

BASF Hoja de seguridad según Reglamento (CE) N° 1907/2006

Fecha / actualizada el: 11.02.2010

Producto: **ACRONAL S 631 P**

Versión: 6.0

(25110/SDS\_GEN\_ES/ES)

Fecha de impresión 08.06.2011

El producto puede ser eliminado mayoritariamente del agua por procesos abióticos, por ej. adsorción en el lodo activado.

### Indicaciones adicionales

Más informaciones ecotoxicológicas:

El producto no debe ser vertido al alcantarillado sin un tratamiento previo. Durante un vertido en pequeñas concentraciones en las plantas de tratamiento biológico, no son de esperar variaciones en la función del lodo activado. Se han de observar las disposiciones locales sobre el tratamiento de las aguas residuales.

## 13. Consideraciones relativas a la eliminación

Teniendo en consideración las disposiciones locales, debe ser depositado en p.ej. un vertedero o una planta incineradora adecuados.

El código de residuo, conforme al catálogo europeo de residuos (CER), no puede ser determinado, ya que depende de la utilización del producto.

Observar las legislación nacional y local.

## 14. Información relativa al transporte

### Transporte por tierra

ADR

Mercancía no peligrosa según los criterios de la reglamentación del transporte

RID

Mercancía no peligrosa según los criterios de la reglamentación del transporte

### Transporte interior por barco

ADNR

Mercancía no peligrosa según los criterios de la reglamentación del transporte

### Transporte marítimo por barco

IMDG

Mercancía no peligrosa según los criterios de la reglamentación del transporte

### Sea transport

IMDG

Not classified as a dangerous good under transport regulations

### Transporte aéreo

IATA/ICAO

### Air transport

IATA/ICAO

---

BASF Hoja de seguridad según Reglamento (CE) N° 1907/2006

Fecha / actualizada el: 11.02.2010

Producto: **ACRONAL S 631 P**

Versión: 6.0

(25110/SDS\_GEN\_ES/ES)

Fecha de impresión 08.06.2011

---

Mercancía no peligrosa según los criterios de la  
reglamentación del transporte

Not classified as a dangerous good under  
transport regulations

---

## 15. Información reglamentaria

### Reglamentaciones de la Unión Europea (Etiquetado) / Reglamentaciones nacionales

Directiva 1999/45/CE ('Directiva sobre preparados'):

Según las Directivas de la CE/reglamentaciones nacionales correspondientes, el producto no ha de ser etiquetado.

La clasificación y el etiquetado se ha basado en ensayos de un preparado de una composición química similar.

### Otras reglamentaciones

Los datos cumplen los requerimientos de la Directiva 1999/45/CE sobre preparados y de la Directiva sobre 'Hojas de Datos de Seguridad'.

---

## 16. Otras informaciones

'Cualquier otra aplicación diferente a las recomendadas para el producto, debe ser consultada con el proveedor.

Indicaciones detalladas de los símbolos de peligrosidad en el caso que se mencionan sustancias peligrosas en el capítulo 3:

Xi	Irritante.
36	Irrita los ojos.

---

Las variaciones respecto a la versión anterior se han señalado para su comodidad mediante líneas verticales situadas en el margen izquierdo del texto.

Los datos contenidos en esta hoja de seguridad se basan en nuestros conocimientos y experiencia actuales y describen el producto considerando los requerimientos de seguridad. Los datos no describen en ningún caso las propiedades del producto (especificación de producto). La garantía en relación a ciertas propiedades o a la adecuación del producto para una aplicación específica no pueden deducirse a partir de los datos de la Hoja de Seguridad. Es responsabilidad del receptor de nuestros productos asegurar que se observen los derechos de propiedad y las leyes y reglamentaciones existentes.

## **ANEXO II**

### **Ficha Técnica do Polímero SB**

# SikalateX®

## Resina de aderência para argamassa de cimento

### Descrição do produto

SikalateX® é uma resina solúvel que se adiciona directamente à água de amassadura das argamassas de cimento, para melhorar as suas características, principalmente a aderência.

### Utilizações

- Argamassa de alvenaria em geral.
- Rebocos.
- Betonilhas.
- Juntas impermeáveis entre pedra, cerâmicos, blocos, etc.
- Regularização e reparação de betão ou argamassa.
- Retoma de betonagens.
- Assentamento de mosaico, azulejo, pastilha.
- Selagem de poros e cavidades.

### Características/ Vantagens

- Fácil de usar.
- Torna a argamassa plástica e trabalhável.
- Aumenta as resistências à tracção.
- Limita a fissuração.
- Melhora a dureza e diminui a tendência à formação de poeira.
- Impermeabiliza.
- Reduz a sensibilidade aos ácidos e às gorduras.
- SikalateX® é inócuo (procès verbal du Laboratoire de Poitiers).
- Forte aderência sobre todos os suportes (betão, pedra, tijolo, metais ferrosos, vidros e cerâmicas).

### Dados do produto

#### Aspecto / Cor

Líquido leitoso, branco.

#### Fornecimento

Embalagens de 2; 5 e 20 litros.

#### Armazenagem e conservação

O produto conserva-se durante 12 meses a partir da data de fabrico, na embalagem original não encetada, a temperaturas entre +5 e +30 °C. Armazenar em local seco e ao abrigo da luz solar directa.

### Dados técnicos

#### Base química

Dispersão aquosa de estireno-butadieno.

#### Massa volúmica

Aprox. 1,02 kg/dm<sup>3</sup> (23 ± 2° C).



## Informação sobre o sistema

### Pormenores de aplicação

Consumo/ Dosagem	Emborro de aderência (ligação)	0,12 litros por m <sup>2</sup> e mm de espessura
	Argamassa SikalateX <sup>®</sup>	0,60 litros por m <sup>2</sup> e cm de espessura
	Emborro de impermeabilização	0,10 litros por m <sup>2</sup>

**Qualidade da base** A base deve estar limpa, sã, isenta de partículas em desagregação, leitanças superficiais, isenta de gorduras, óleos e pinturas e o mais regularizada possível.

**Preparação da base** **Bases absorventes:** Devem ser humedecidas previamente até à saturação, mas sem encharcar, começando a aplicar a calda ou argamassa SikalateX<sup>®</sup> quando as superfícies readquirem um aspecto mate.

### Condições de aplicação/ Limitações

**Temperatura da base** Mínima: +5 °C. / Máxima: +30 °C.

**Temperatura ambiente** Mínima: +5 °C. / Máxima: +30 °C.

### Instruções de aplicação

**Preparação da solução SikalateX<sup>®</sup>** 1 volume de SikalateX<sup>®</sup>.  
2 volumes de água.

**Preparação do emborro** 1 volume de cimento.  
1 volume de areia.

Amassar com a solução SikalateX<sup>®</sup> até obter uma consistência cremosa.

**Preparação das argamassas SikalateX<sup>®</sup>** 1 volume de cimento.  
2 a 2,5 volumes de areia 0-3 mm.

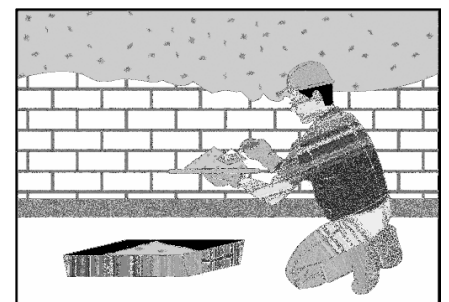
Amassar com a solução SikalateX<sup>®</sup> até obter uma consistência firme.

**Mistura** À mão, como uma vulgar argamassa ou com betoneira (evitar uma amassadura prolongada).

### SikalateX<sup>®</sup> em rebocos

#### Para obter uma boa aderência dos rebocos ao betão liso e sobre todas as alvenarias:

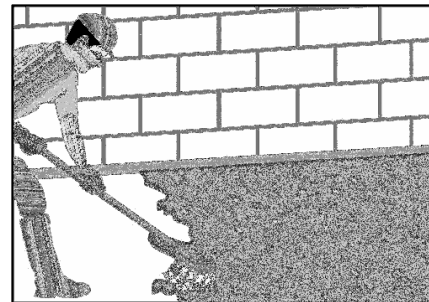
Base limpa e húmida.  
Fazer um chapisco com a ajuda da argamassa SikalateX<sup>®</sup>.  
Deixar endurecer o chapisco.  
Aplicar o reboco.



## Sikalatex® em betonilhas

### Para obtenção duma boa aderência das betonilhas:

Base limpa e húmida.  
Espalhar o emborro Sikalatex® em camada fina de alguns milímetros, com uma brocha rija. Sobre este emborro de aderência ainda fresco e colante, aplicar a betonilha. Se também se adicionar Sikalatex® à betonilha, obtêm-se melhor resistência ao desgaste e aos óleos.  
Utilizar uma solução Sikalatex® mais fraca (3 volumes de água, 1 volume Sikalatex®).

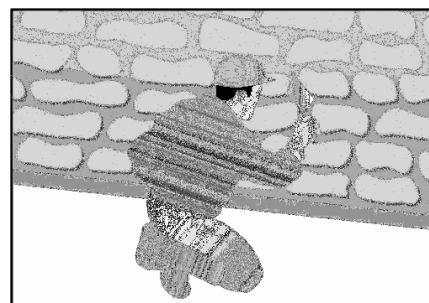


Proteger contra a dessecação aplicando sobre a betonilha, logo que a sua superfície perca o brilho da água, uma membrana de cura Antisol® ou, no caso de se prever uma pintura ou revestimento, usar as medidas de cura tradicionais: regas cuidadosas durante os primeiros dias (e, sobretudo, nas primeiras horas), cobertura com tecidos húmidos, folhas de polietileno, etc.

## Juntas impermeáveis entre pedra, tijoleira, blocos, etc.

Se necessário, escavar as juntas alguns centímetros.

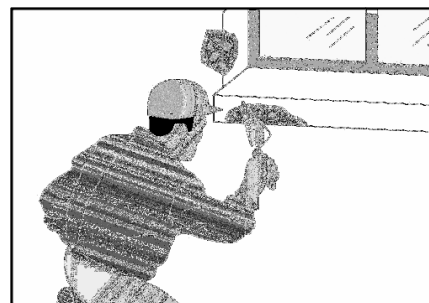
Lavar com jacto de água sob pressão. Encher as juntas ainda húmidas com a argamassa Sikalatex® e apertar muito bem.



## Regularizações Reparações (pavimentos, rebocos, betão)

### Para obter reparações sólidas:

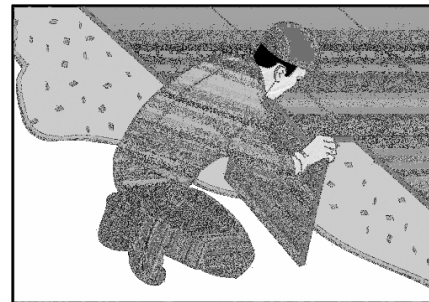
Base limpa e húmida. Preparar uma argamassa Sikalatex® de consistência firme, com uma areia bastante fina. Impregnar a parte a reparar com um emborro Sikalatex®. Antes da secagem deste emborro aplicar e compactar a argamassa Sikalatex®. Acabar à esponja, se necessário.



## Assentamento de mosaico, azulejo, pastilha

## Para melhorar a aderência de mosaicos:

Em paredes: os mosaicos serão aplicados sobre betão liso, ou sobre reboco com a ajuda de uma argamassa Sikalatex®. A colocação da argamassa Sikalatex® permite obter uma aderência perfeita e durável, na presença de água e mesmo de água do mar (piscinas de água salgada). No pavimento o suporte de betão ou betonilha deve estar sólido, limpo e humedecido.



Espalhar uma argamassa Sikalatex® de dosagem especial: 1 volume de cimento para 3 volumes de areia; amassada em consistência bastante firme com a solução Sikalatex®. Espessura de 1 a 2 cm. Desempenar cuidadosamente com a régua. Fixar os mosaicos com um maço e à medida que se avança, antes do início da presa, de tal modo que a argamassa reflua ligeiramente nas juntas. A calda para acabamento das juntas pode ser preparada com cimento puro amassado com a solução Sikalatex®.

**Limpeza de ferramentas** Limpar todas as ferramentas e equipamento com água imediatamente após a utilização. Material curado/endurecido só pode ser removido mecanicamente.

**Importante** ■ Sikalatex® permite o fabrico de argamassas de qualidade, consequentemente devem ser cumpridas as regras de boa prática para o fabrico, a colocação e a cura da argamassa.

**Nota** Todos os dados técnicos referidos nesta Ficha de Produto são baseados em ensaios laboratoriais. Resultados obtidos noutras condições podem divergir dos apresentados, devido a circunstâncias que não podemos controlar.

## Risco e segurança

**Medidas de segurança** Para informações complementares sobre o manuseamento, armazenagem e eliminação de resíduos do produto consultar a respectiva Ficha de Dados de Segurança e o rótulo da embalagem.

*"O produto está seguro na C<sup>a</sup> Seguros XL Insurance Switzerland (Apólice n<sup>o</sup>CH00003018LI05A), a título de responsabilidade civil do fabricante".*

A informação e em particular as recomendações relacionadas com aplicação e utilização final dos produtos Sika são fornecidas em boa fé e baseadas no conhecimento e experiência dos produtos sempre que devidamente armazenados, manuseados e aplicados em condições normais, de acordo com as recomendações da Sika. Na prática, as diferenças no estado dos materiais, das superfícies, e das condições de aplicação em obra, são de tal forma imprevisíveis que nenhuma garantia a respeito da comercialização ou aptidão para um fim em particular nem qualquer responsabilidade decorrente de qualquer relacionamento legal poderão ser inferidas desta informação, ou de qualquer recomendação por escrito, ou de qualquer outra recomendação dada. O produto deve ser ensaiado para aferir a adequabilidade do mesmo à aplicação e fins pretendidos. Os direitos de propriedade de terceiros deverão ser observados. Todas as encomendas aceites estão sujeitas às nossas condições de venda e de entrega vigentes. Os utilizadores deverão sempre consultar a versão mais recente da nossa Ficha de Produto específica do produto a que diz respeito, que será entregue sempre que solicitada.



Sika Portugal, SA  
R. de Santarém, 113 Tel. +351 22 377 69 00  
4400-292 V. N. Gaia Fax +351 22 370 20 12  
Portugal www.sika.pt



Implementado na fábrica de Óvar

## **ANEXO III**

Tabela de classificação dos aços

(R) TABLE 1—NONRESULFURIZED CARBON STEEL COMPOSITIONS APPLICABLE TO SEMIFINISHED PRODUCTS FOR FORGING, TO HOT ROLLED AND COLD FINISHED BARS, TO WIRE RODS, AND TO SEAMLESS TUBING CAST OR HEAT CHEMICAL RANGES AND LIMITS

UNS No.	SAE/AISI No.	Chemical Composition Limits, % <sup>1</sup>	Chemical Composition Limits, % <sup>1</sup>	Chemical Composition Limits, % <sup>1</sup>	Chemical Composition Limits, % <sup>1</sup>
		C	Mn	P, Max	S, Max
G10050	1005	0.06 Max	0.35 Max	0.030	0.050
G10060	1006	0.08 Max	0.25-0.40	0.030	0.050
G10080	1008	0.10 Max	0.30-0.50	0.030	0.050
G10100	1010	0.08-0.13	0.30-0.60	0.030	0.050
G10120	1012	0.10-0.15	0.30-0.60	0.030	0.050
G10150	1015	0.13-0.18	0.30-0.60	0.030	0.050
G10160	1016	0.13-0.18	0.60-0.90	0.030	0.050
G10170	1017	0.15-0.20	0.30-0.60	0.030	0.050
G10180	1018	0.15-0.20	0.60-0.90	0.030	0.050
G10200	1020	0.18-0.23	0.30-0.60	0.030	0.050
G10210	1021	0.18-0.23	0.60-0.90	0.030	0.050
G10220	1022	0.18-0.23	0.70-1.00	0.030	0.050
G10230	1023	0.20-0.25	0.30-0.60	0.030	0.050
G10250	1025	0.22-0.28	0.30-0.60	0.030	0.050
G10260	1026	0.22-0.28	0.60-0.90	0.030	0.050
G10290	1029	0.25-0.31	0.60-0.90	0.030	0.050
G10300	1030	0.28-0.34	0.60-0.90	0.030	0.050
G10350	1035	0.32-0.38	0.60-0.90	0.030	0.050
G10380	1038	0.35-0.42	0.60-0.90	0.030	0.050
G10390	1039	0.37-0.44	0.70-1.00	0.030	0.050
G10400	1040	0.37-0.44	0.60-0.90	0.030	0.050
G10420	1042	0.40-0.47	0.60-0.90	0.030	0.050
G10430	1043	0.40-0.47	0.70-1.00	0.030	0.050
G10440	1044	0.43-0.50	0.30-0.60	0.030	0.050
G10450	1045	0.43-0.50	0.60-0.90	0.030	0.050
G10460	1046	0.43-0.50	0.70-1.00	0.030	0.050
G10490	1049	0.46-0.53	0.60-0.90	0.030	0.050
G10500	1050	0.48-0.55	0.60-0.90	0.030	0.050
G10530	1053	0.48-0.55	0.70-1.00	0.030	0.050
G10550	1055	0.50-0.60	0.60-0.90	0.030	0.050
G10600	1060	0.55-0.65	0.60-0.90	0.030	0.050
G10650	1065	0.60-0.70	0.60-0.90	0.030	0.050
G10700	1070	0.65-0.75	0.60-0.90	0.030	0.050

Aço utilizado na campanha experimental – SAE/AISI 1021