

Ca,Na,K-PSS COMO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO EM AÇO

MÁRIO LUCAS SANTANA SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES  
SETEMBRO – 2011

Ca,Na,K-PSS COMO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO EM AÇO

MÁRIO LUCAS SANTANA SILVA

Dissertação de Mestrado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção de título de Mestre (M. Sc.) em Engenharia e Ciências de Materiais.

Orientador

Prof. Dr. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

CAMPOS DOS GOYTACAZES  
SETEMBRO – 2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

57/2011

Silva, Mário Lucas Santana

Ca, Na, K-PSS como revestimento anticorrosivo em aço / Mário Lucas Santana Silva. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xiii, 59 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Angelus Giuseppe Pereira da Silva.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente.

Bibliografia: f. 57-59.

1. Corrosão 2. Geopolímero 3. Revestimento I. Universidade

# Ca,Na,K-PSS COMO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO EM AÇO

MÁRIO LUCAS SANTANA SILVA

Dissertação de Mestrado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção de título de Mestre (M. Sc.) em Engenharia e Ciências de Materiais.

Comissão examinadora

---

D. Sc. Uílame Umbelino Gomes - UFRN

---

D. Sc. José Nilson França de Holanda – UENF/ CCT/ LAMAV

---

D. Sc. Dylmar Penteado Dias – UENF/ CCT/ LECIV

---

D. Sc. Angelus Giuseppe Pereira da Silva – Orientador – UENF/ CCT/ LAMAV

Dedico aos meus pais, Carmen e Mário,  
aos meus irmãos, Christiane e Diego, e  
ao meu sobrinho Marco Antônio, por eles  
fazerem meus dias tão felizes.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço sempre a Deus, pelo fato de estar vivo e poder compartilhar os momentos com quem amo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Angelus Giuseppe Pereira da Silva, por me aguentar em meus momentos de ideias e viagens acadêmicas, e principalmente por acreditar em mim nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Dylmar Penteado Dias, pelas contribuições científicas e momentos de orientação.

Aos meus pais, Carmen e Mário, pelo suporte e palavras de sabedoria em tantos momentos.

Aos meus irmãos, Christiane e Diego, por estarem presentes e me fazerem sentir bem sempre.

Ao meu sobrinho, Marco Antônio, que desde sua chegada foi um mestre em seus ensinamentos.

Aos professores e funcionários do LAMAV, por proporcionarem tantos momentos bons e acolhedores ao longo de minha pesquisa e estudos.

Aos amigos do G.H.A.E. pela amizade, companheirismo, mesmo em tempos difíceis e estando longe.

À Sarah e ao Marquinho por suportarem minhas impicâncias e compreenderem como é estar na família.

Aos meus familiares, por sempre estarem preparados para as conversas amigas, comidas prontas e acolhimento.

Aos amigos do CEFET/MG, especialmente ao Wesley, Rodrigo, Clésio, Nilson e Wilma, por proporcionarem momentos divertidos e inesquecíveis.

Aos amigos, André e Fabrício, pelas calmarias e compreensão em vários momentos.

À Elaine, Camila, Myrian, Kátia, Paula, amigas que me dedicaram apoio e momentos de insensatez.

Aos amigos do LAMAV que sempre fizeram de suporte em momentos de estresse.

Ao Marçal, por ser sempre solícito quando precisei de sua oficina.

Ao Ubaldino, que mesmo eu chegando à noite precisando de um favor, esteve sempre pronto a me ajudar.

Ao meu amigo Fábio Siqueira de Paula, pela contribuição e explicações sobre tintas.

Ao Prof. Silas, sempre pronto e animado para as tarefas que surgiam.

À Energyarc pelo fornecimento da wollastonita.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para que esta pesquisa fosse feita, para que eu pudesse continuar a estudar, para que eu pudesse permanecer no caminho acadêmico.

Contem sempre comigo!

“Os sonhos são como vento, você os sente, mas não sabe de onde vieram nem pra onde vão. Eles inspiram o poeta, animam o escritor, arrebatam o estudante, abrem a inteligência do cientista, dão ousadia ao Líder.”

(Augusto Cury)

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Tintas e corrosão .....	3
2.1.1 Características das tintas.....	4
2.1.1.1 Resina .....	4
2.1.1.2 Pigmento .....	6
2.1.1.3 Carga Mineral .....	6
2.1.1.4 Solvente.....	7
2.1.1.5 Aditivo.....	7
2.1.2 Propriedades das tintas .....	8
2.1.3 Uso de tintas como medida de proteção contra corrosão .....	9
2.2 Geopolímeros.....	10
2.2.1 Histórico.....	10
2.2.2 Estrutura e aplicação dos geopolímeros.....	11
2.2.3 Ativadores dos geopolímeros .....	14
2.2.4 Propriedades dos geopolímeros .....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 Materiais .....	20
3.1.1 Substrato de aço ASTM A36 .....	20
3.1.1.1 Preparação das amostras de substrato .....	22
3.1.2 Geopolímero .....	22
3.1.2.1 Composição do geopolímero.....	23
3.1.2.2 Preparação do geopolímero .....	25
3.1.2.3 Caracterização do geopolímero.....	27
3.2 Revestimento do substrato com geopolímero .....	29
3.3 Caracterização da amostra revestida.....	30
3.3.1 Corrosão em névoa salina .....	30

3.3.2 Aderência.....	31
3.3.3 Ciclos térmicos.....	32
3.3.4 Análise microestrutural .....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Resistividade elétrica .....	34
4.2 Desgaste .....	35
4.3 Análises térmicas (TG, DTA, DIL).....	36
4.4 Ciclagem térmica .....	40
4.5 Aderência .....	46
4.6 Ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina.....	48
5. CONCLUSÃO.....	55
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura e ordenamento dos geopolímeros (BARBOSA, 1999) .....	13
Figura 2.2: Estrutura tridimensional dos geopolímeros (PINTO, 2004) .....	14
Figura 2.3: Estrutura cristalina dos geopolímeros a partir da relação Si/Al (DAVIDOVITS, 2002) .....	14
Figura 2.4: Aplicações dos geopolímeros a partir da relação Si/Al. Figura modificada de Davidovits, 2002 .....	15
Figura 2.5: Porcentagem de elementos químicos tóxicos retidos na matriz geopolimérica (DAVIDOVITS, 1994) .....	18
Figura 2.6: Variação da resistência à compressão da argamassa normal, em função do tempo, do cimento Na,K,Ca-PSS, CPIIE-32 e CPV-ARI (SILVA <i>et al.</i> , 1999).....	19
Figura 3.1: Esquema do procedimento a ser usado na execução do trabalho .....	22
Figura 3.2: Abrasímetro utilizado para ensaio de abrasão nos corpos de geopolímero, modelo Aropol E, marca Arotec .....	28
Figura 3.3: Obtenção de 10 medidas do avanço da corrosão na amostra .....	31
Figura 3.4: Carregamentos de tração para ensaio de aderência .....	32
Figura 4.1: MEV da vista superior e lateral dos geopolímeros de relação sólido/agregado .....	35
Figura 4.2: Gráfico de desgaste à abrasão, representado pela perda de massa <i>versus</i> tempo para as três composições de geopolímero em comparação com a resina comercial .....	38
Figura 4.3: Curvas de termogravimetria (TG) e de sua derivada (DTG) das amostras de geopolímero .....	40
Figura 4.4: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) das amostras de geopolímero .....	42
Figura 4.5: Curvas de dilatométrica das formulações de geopolímero .....	43
Figura 4.6: Imagens dos revestimentos com 0, 1 e 2% de wollastonita antes de serem submetidos aos ciclos térmicos de 200°C .....	45

Figura 4.7: Imagens dos revestimentos com 0, 1 e 2% de wollastonita antes de serem submetidos ao primeiro ciclo térmico de 200°C .....	46
Figura 4.8: Imagens dos revestimentos com 0, 1 e 2% de wollastonita antes de serem submetidos ao quinto ciclo térmico de 200°C .....	47
Figura 4.9: Imagens dos revestimentos com 0, 1 e 2% de wollastonita antes de serem submetidos ao décimo ciclo térmico de 200°C .....	48
Figura 4.10: Aspecto da fratura da amostra revestida com geopolímero sem wollastonita .....	51
Figura 4.11: Aspecto da fratura da amostra revestida com geopolímero com 1% de wollastonita .....	51
Figura 4.12: Aspecto da fratura da amostra revestida com geopolímero com 2% de wollastonita .....	51
Figura 4.13: Imagens da placa de aço lisa antes e depois de ensaio de corrosão em câmara de névoa salina .....	53
Figura 4.14: Imagens da placa de aço com ranhuras antes e depois de ensaio de corrosão em câmara de névoa salina .....	54
Figura 4.15: Amostra revestida com geopolímero sem wollastonita após exposição a meio corrosivo .....	55
Figura 4.16: Amostra revestida com geopolímero com 1% de wollastonita após exposição a meio corrosivo .....	56
Figura 4.17: Amostra revestida com geopolímero com 2% de wollastonita após exposição a meio corrosivo .....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Função dos principais aditivos das tintas (SÃO PAULO, 2008) .....	09
Tabela 3.1 - Composição do metal fornecido pela PETROBRAS .....	21
Tabela 3.2: Propriedades físicas e químicas do metacaulim .....	25
Tabela 3.3: Composição química e propriedades físicas do cimento Portland .....	25
Tabela 4.1: Resistência elétrica, em $M\Omega$ , de amostras do geopolímero das três formulações com e sem tratamento térmico a $110^{\circ}\text{C}$ por 24 horas .....	37
Tabela 4.2: Resistividade elétrica, em $\Omega.m$ , de amostras do geopolímero das três formulações com e sem tratamento térmico a $110^{\circ}\text{C}$ por 24 horas .....	37
Tabela 4.3: Valores de tensão de arrancamento para três composições de revestimento de geopolímero .....	50

## RESUMO

Neste trabalho, o geopolímero do tipo Ca, Na, K-PSS foi empregado como material de revestimento de substratos metálicos, aplicação em que tintas e resinas são os materiais amplamente utilizados. A composição do geopolímero foi baseada em trabalhos anteriores, sofrendo modificações, como a carga de agregado miúdo, bem como a utilização de fibra mineral para reduzir fissuras no material. Três formulações com diferentes teores de wollastonita foram preparadas (0, 1 e 2% de wollastonita). O geopolímero e substratos de aço revestidos com o geopolímero foram submetidos a avaliações e ensaios, tais como: facilidade de aplicação, presença de fissuras e poros, aderência do revestimento ao substrato, resistividade elétrica, desgaste por abrasão, ciclagem térmica, análises térmicas, corrosão acelerada em câmara de névoa salina e resistência à abrasão superficial. Os resultados dos ensaios mostraram que o geopolímero consegue proteger o substrato metálico da corrosão, nas condições de ensaio utilizadas, caso falhas estruturais como fissuras não estejam presentes na estrutura do geopolímero. O revestimento possui resistência à abrasão superior a uma resina polimérica usada como referência e demonstrou que a composição afeta sua aderência ao metal. Fissuras podem ser formadas na estrutura quando o material é submetido a aquecimento por sofrer retração em temperaturas até 200°C. As análises térmicas TG e DTA mostraram o material sofre perda de massa o que pode ser caracterizado por evaporação de águas livres. O revestimento geopolimérico sofreu contração à medida que sofreu aquecimento, o que foi observado através da análise dilatométrica.

Palavras-chave: Corrosão, Geopolímero, Revestimento.

## ABSTRACT

In this work, the geopolymer of the type Ca, Na, K-PSS was used as a coating material to metal substrates, application of paints and resins that are widely used materials. The composition of the geopolymer was based on previous work, undergone changes as the load of the fine aggregate, as well as the use of mineral fiber to reduce fractures in the material. Three formulations with different amounts of wollastonite were prepared (0, 1 e 2% wollastonite). The geopolymer and steel substrates coated with the geopolymer underwent evaluations and tests such as: ease of application, presence of cracks and pores, coating adhesion to the substrate, electrical resistivity, abrasion, thermal cycling, thermal analysis, accelerated corrosion in salt spray and abrasion resistance. The test results showed that the geopolymer can protect the metallic substrate from corrosion, under the test conditions used, if structural defects like cracks are not present in the structure of the geopolymer. The coating has superior abrasion resistance to the polymer resin used as a reference and showed that the composition affects its adhesion to metal. Cracks in the structure can be formed if the material is subjected to heating to suffer intense contraction at temperatures up to 200°C. The TG and DTA thermal analysis showed the material undergoes mass loss which can be characterized by the evaporation of free water. The geopolymer coating has suffered contraction as heat, which was observed by dilatometry analysis.

Keywords: geopolymer, coating, corrosion.

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é o principal mecanismo de degradação de materiais metálicos que compõem os elementos estruturais de grandes obras, tais como barragens, rodovias, pontes, plataformas para extração de petróleo, entre outras (SKAF, 2008). A corrosão é um processo espontâneo que está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo, esse fenômeno assume uma importância significativa na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas (GENTIL, 1996).

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como, por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, entre outros. Além dos problemas econômicos que atingem essas atividades por conta deste fenômeno (GENTIL, 1996).

Sendo que o uso de aços é intenso na indústria do petróleo e em alguns serviços, este material trabalha em ambientes causadores de corrosão, algumas medidas de proteção são necessárias. O uso de revestimentos protetores orgânicos é uma opção. Mas uma alternativa que seja competitiva em custo e superior em durabilidade seria interessante.

Muitos são os produtos utilizados para proteção contra corrosão. Dentre eles destacam-se as tintas. As tintas são utilizadas na arte, na indústria, na construção civil, na educação, em uma infinita variedade de tipos e formas.

Com relação à proteção, a pintura ajuda a conservar as peças que reveste, aumentando a durabilidade da construção. Aplicada sobre os revestimentos de argamassados assumem a função de protegê-lo contra esfrelamento e ação da umidade, reduzindo a absorção de água e inibindo o desenvolvimento de fungos e bolores. Aplicada sobre a madeira, reduz a absorção de água e protege contra ação das intempéries, da água e do fogo. Aplicada sobre a alvenaria aparente, reduz a absorção de água e, por fim, aplicada sobre metais ferrosos, inibe a corrosão (SILVA, 2009).

As tintas apresentam também desvantagens, seja na aplicação ou pós-aplicação, tais como: geleificação, tinta endurecida, diluição em demasia, eflorescência, tinta não seca, perda de brilho, ausência de adesão, descascamento, gretamento, fendilhamento, calcinação, desagregação e saponificação. Outra desvantagem é com relação à temperatura, pois as tintas apresentam decomposição térmica em intervalos de 180 e 500°C (SILVA *et al.*, 2005), e isso pode ser muito relevante em certos segmentos da indústria.

O desenvolvimento de um material que possa ser aplicado como revestimento, assim como as tintas, mas que seja mais resistente a temperaturas elevadas e ao meio em que as peças estão, preencheria uma lacuna deixada pelas tintas no combate à corrosão.

E entre tantos materiais, há o geopolímero, um material que apresenta características de dureza, durabilidade e estabilidade térmica, entre outras, características dos materiais cerâmicos, juntamente com características de materiais poliméricos. A diferença entre os polímeros minerais e os orgânicos está na ausência da cadeia de carbono – neste caso, estes polímeros minerais podem recorrer à química de polimerização utilizando silicoaluminatos de sódio ou potássio. A operação de cristalização do material geopolimérico é evitada para que se possa obter, a partir deste ponto, não somente uma resina como também um ligante e um cimento (DAVIDOVITS, 1993).

O cimento geopolimérico possui características que, a princípio, sugerem eficiência na aplicação como revestimento anticorrosivo. Sendo assim, neste trabalho foi escolhido o geopolímero como material para proteção anticorrosão, já que este possui excelente adesão em metais, corroborando assim com o objetivo do trabalho que é o de avaliar o desempenho do geopolímero Ca, Na, K-PSS como revestimento contra corrosão em aço.

Tendo em vista que se deseja fazer do geopolímero um substituto às tintas usadas contra a corrosão, procurou-se formular um geopolímero que tivesse propriedades para ser aplicado como as tintas, de modo a ser de fácil espalhamento sobre a superfície do substrato e que formasse, sobre ela, uma camada homogênea e contínua. Com base em experiências prévias (DIAS, 2008), o geopolímero escolhido foi do tipo Ca,Na,K-PSS.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Tintas e corrosão

Sob o ponto de vista econômico, existe a necessidade de que os materiais ferrosos e não-ferrosos possuam resistência contra corrosão. Algumas ligas metálicas, por sua natureza, possuem essa resistência, mas a maioria dos aços deve receber proteção contra corrosão. Assim, quando da fabricação de uma peça de aço, e para evitar que, no dia seguinte, apresente-se com pontos de ferrugem, deve-se protegê-la com um revestimento, impedindo a ação da sujeira e da umidade (RODRIGUES, 2010).

Gentil (1996) define corrosão, como sendo um material que em contato com o meio modificado ou não pela ação do homem, é atacado quimicamente, sofrendo alterações prejudiciais. Sabe-se que uma grande característica das tintas é a proteção contra corrosão e dentre as técnicas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de tintas ou de sistemas de pintura é uma das mais empregadas. A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, apresenta uma série de propriedades importantes, tais como a facilidade de aplicação e de manutenção e relação custo-benefício atraente.

Os prejuízos devido à corrosão são, principalmente, observados nos metais, quaisquer que sejam os tipos de uso, como em refinarias, instalações industriais e embarcações, devido à ação dos gases, dos líquidos e dos sólidos. Nas refinarias de petróleo a corrosão é bem intensa, por causa do ambiente poluído e da temperatura elevada empregada nos processos de refinação. Nos navios há corrosão, sobretudo nos que navegam em água do mar. Nos automóveis, principalmente nos que rodam em cidades à beira-mar (RODRIGUES, 2010).

Revestimento é uma camada de material que tem por objetivo dar acabamento, forma e proteção às mais variadas superfícies. As tintas são um tipo de revestimento, onde são utilizadas de diversas formas, entre elas a de proteção, seja na construção civil ou mesmo em objetos industriais; e por esta característica fascinante de proteger, as tintas estão em grande quantidade de locais e pesquisas

industriais, onde se atenta ao fato da evolução das tintas não possuírem cheiro ou terem uma secagem mais rápida do que em épocas passadas (SILVA, 2009).

### **2.1.1 Características das tintas**

As tintas são produtos (líquidos, viscosos ou sólidos em pó) que, após aplicação sob a forma de uma fina camada a um substrato, se convertem num filme sólido.

Algumas tintas recebem nomes e formas de acordo com a serventia a que se prestam, pois quando estão em contato com a construção civil são chamadas de tintas, em contato com madeiras, são chamados de vernizes e quando em contato com metais, são chamadas de esmaltes.

As tintas são formadas por cinco componentes (resina, pigmentos, cargas minerais, solvente e aditivo) e são eles que as caracterizam. Pela mistura destes componentes é que as tintas variam de propriedades específicas, químicas e físicas, apresentando assim cores variadas, concentrações diferentes e formas de uso específicas (SILVA, 2009).

O Guia técnico ambiental para tintas e vernizes proposto pelo Governo do Estado de São Paulo, em 2008, juntamente com a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) e ABRAFATI (Associação Brasileira de Fabricantes de Tinta), descreve os componentes das tintas de acordo com suas classes, características e propriedades físicas e químicas.

#### **2.1.1.1 Resina**

São compostos formadores de película, e determinam a maioria das características físicas e químicas da tinta, pois são responsáveis pelo brilho, resistência, secagem, aderência, entre outras. Atualmente, a maioria das resinas utilizadas pela indústria são sintéticas, de alto peso molecular.

As classes de resina mais usuais são: alquídicas, epóxi, poliuretânicas, acrílicas, poliéster, vinílicas e nitrocelulose, conforme descrito a seguir.

- **Resina alquídica:** polímero obtido pela esterificação de poliácidos e ácidos graxos com poliálcoois. Usadas para tintas que secam por oxidação ou polimerização por calor.
- **Resinas epóxi:** formadas na grande maioria pela reação do bisfenol A com epicloridina; os grupos glicídila presentes na sua estrutura conferem-lhe uma grande reatividade com grupos amínicos presentes nas poliaminas e poliamidas.
- **Resinas acrílicas:** polímeros formados pela polimerização de monômeros acrílicos e metacrílicos; por vezes o estireno é copolimerizado com estes monômeros. A polimerização destes monômeros em emulsão (base de água) resulta nas denominadas emulsões acrílicas usadas nas tintas látex. A polimerização em solvente conduz a resina indicada para esmaltes termoconvertíveis (cura com resinas melamínicas) ou em resinas hidroxiladas para cura com poliisocianatos formando os chamados poliuretânicos acrílicos.
- **Resina poliéster:** ésteres são produtos da reação de ácidos com álcoois. Quando ela é modificada com óleo, recebe o nome de alquídica. As resinas poliéster são usadas na fabricação de primers e acabamentos de cura à estufa, combinadas com resinas amínicas, epoxídicas ou com poliisocianatos bloqueados e não bloqueados.
- **Emulsões vinílicas:** são polímeros obtidos na copolimerização em emulsão (base água) de acetato de vinila com diferentes monômeros: acrilato de butila, di-butil maleato, etc. Estas emulsões são usadas nas tintas látex vinílicas e vinil acrílicas.
- **Resina nitrocelulose:** Produzida pela reação de celulose, altamente purificada, com ácido nítrico, na presença de ácido sulfúrico. A nitrocelulose possui grande uso na obtenção de lacas, cujo sistema de cura é por evaporação de solventes. São usados em composições de secagem rápida para pintura de automóveis, objetos industriais, móveis de madeira, aviões, brinquedos e papel celofane.

### 2.1.1.2 Pigmento

São substâncias insolúveis no meio em que são utilizados (orgânico ou aquoso) e têm como finalidades principais conferir cor ou cobertura às tintas. São dispersos no meio (tinta) formando uma dispersão relativamente estável.

Os pigmentos são fundamentais em tintas para revestimento e se classificam em três grandes categorias: pigmentos inorgânicos, pigmentos orgânicos e pigmentos de efeito.

- **Pigmentos inorgânicos:** dióxido de titânio, amarelo óxido de ferro, vermelho óxido de ferro, cromatos e molibdatos de chumbo, negro de fumo, azul da Prússia, etc.
- **Pigmentos orgânicos:** azul ftalocianinas azul e verde, quinacridona violeta e vermelha, perilenos vermelhos, toluidina vermelha, aril amídicos amarelos, etc.
- **Pigmentos de efeito:** alumínio metálico, mica, etc.

### 2.1.1.3 Carga Mineral

As cargas são minerais industriais com características adequadas de brancura e granulometria, sendo as propriedades físicas e químicas também importantes. Elas são importantes na produção de tintas látex e seus complementos, esmaltes sintéticos foscos e acetinados, tintas a óleo, tintas de fundo.

Os minerais mais utilizados são: carbonato de cálcio, agalmatolito, caulim, barita. Também são importantes os produtos de síntese (cargas sintéticas) como, por exemplo: carbonato de cálcio precipitado, sulfato de bário, sílica, silico-aluminato de sódio, etc.

As cargas, além de baratarem uma tinta, também colaboram para a melhoria de certas propriedades: cobertura, resistência às intempéries, entre outras.

#### **2.1.1.4 Solvente**

São compostos (orgânicos ou água) responsáveis pelo aspecto líquido da tinta com uma determinada viscosidade. Após a aplicação da tinta, o solvente evapora deixando uma camada de filme seco sobre o substrato.

Os solventes orgânicos são geralmente divididos em dois grupos: os hidrocarbonetos e os oxigenados. Por sua vez, os hidrocarbonetos podem ser subdivididos em dois tipos: alifáticos e aromáticos, enquanto que os oxigenados englobam os compostos de função oxigenada.

A escolha de um solvente em uma tinta deve ser feita de acordo com a solubilidade das resinas respectivas da tinta, viscosidade e da forma de aplicação. Uma exceção importante são as tintas látex, onde a água é a fase dispersora e não solubilizadora do polímero responsável pelo revestimento.

Atualmente existe um esforço mundial no sentido de diminuir o uso de solventes orgânicos em tintas, com iniciativas tais como: substituição por água, aumento do teor de sólidos, desenvolvimento de tintas em pó, desenvolvimento do sistema de cura por ultra-violeta dentre outras.

#### **2.1.1.5 Aditivo**

Este grupo de produtos químicos envolve uma vasta gama de componentes que são empregados em baixas concentrações (geralmente <5%), que têm funções específicas como conferir importantes propriedades às tintas e aos revestimentos respectivos, tais como: aumento da proteção anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, catalisadores de reações, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas, melhoria de nivelamento, preservantes e antiespumantes. A tabela a seguir relaciona alguns aditivos com a função respectiva.

Tabela 2.1: Função dos principais aditivos das tintas. (SÃO PAULO, 2008)

<b>ADITIVOS</b>	<b>FUNÇÃO</b>
<b>Fotoindicadores</b>	Formação de radicais livres quando submetidos à ação da radiação UV, iniciando a cura das tintas de cura por UV.
<b>Secantes</b>	Catalisadores da secagem oxidativa de resinas alquídicas e óleos vegetais polimerizados.
<b>Agentes reológicos</b>	Modificam a reologia das tintas (aquosas e sintéticas). Modificação necessária para se conseguir nivelamento, diminuição do escorrimento.
<b>Inibidores de corrosão</b>	Conferem propriedades anticorrosivas ao revestimento.
<b>Dispersantes</b>	Melhoram a dispersão dos pigmentos na tinta.
<b>Umectante</b>	Nos sistemas aquosos, aumentam a molhabilidade de cargas de pigmentos, facilitando a sua dispersão.
<b>Bactericidas</b>	Evitam a degradação do filme da tinta devida à ação de bactérias, fungos, algas.
<b>Coalescentes</b>	Facilitam a formação de um filme contínuo na secagem de tintas a base de água unindo as partículas do látex.

### 2.1.2 Propriedades das tintas

Tinta é o nome dado a um grupo de produtos sob a forma líquida, que após ser aplicado como uma fina camada sobre uma superfície, se transforma num filme sólido. Elas são usadas para proteger e dar cor a objetos ou superfícies, e é utilizada na arte, na indústria, em equipamentos como proteção corrosiva, entre outros tantos (OLIVEIRA, 2002).

A pintura apresenta as seguintes funções:

- decorativa ou estética: consiste em valorizar a aparência do elemento através da cor, do brilho, do contraste e da textura;
- proteção: a pintura ajuda a conservar as peças que reveste, aumentando a durabilidade da construção. Aplicada sobre os revestimentos de argamassados assume a função de protegê-lo contra esfarelamento e a ação da umidade, reduzindo a absorção de água, e inibindo o desenvolvimento de fungos e bolores. Aplicada sobre a madeira, reduz a absorção de água e protege contra ação das intempéries, da água e do fogo. Aplicada sobre

metais ferrosos, inibe a corrosão. Aplicada sobre a alvenaria aparente, reduz a absorção de água;

- funcional: de acordo com o tipo e a cor da tinta, a pintura ajuda a distribuir iluminação, melhorar a higiene e até mesmo auxiliar na segurança (faixas indicativas de orientação).

### **2.1.3 Uso de tintas como medida de proteção contra corrosão**

O uso de tintas como revestimento protetor de superfícies apresenta uma série de vantagens, especialmente por serem produtos extremamente adaptáveis aos mais diferentes sistemas, ou seja, aos locais ou meios onde a tinta tem finalidade. E, nestes sistemas, pode-se observar a característica protetora das tintas, onde seu uso protege as superfícies contra a ação do intemperismo, aumentando a vida útil dos materiais e diminuindo os custos de manutenção. A pintura é extremamente importante no uso em alguns tipos de materiais, como no aço, por exemplo, que é largamente utilizado em portas, grades, portões e partes estruturais, e que sem pintura protetora não resistiria por muito tempo ao intemperismo.

As tintas atuam como filmes protetores da superfície metálica, aumentando a resistência ao desgaste. Para uma adequada proteção de superfícies metálicas devem-se observar as seguintes etapas:

- limpeza;
- preparo;
- revestimentos das superfícies.

Rodrigues (2010) classifica outros tipos de revestimentos orgânicos, conhecidos por vernizes, esmaltes e lacas, da seguinte forma:

- vernizes: possui todos os componentes das tintas, menos o pigmento;
- esmaltes: são tintas de secagem muito rápida e formam revestimentos muito duros;
- lacas: são tintas ou vernizes cujo veículo é formado apenas por resina.

As tintas devem formar revestimentos secos que resistam à água, aos ácidos, às bases, aos sais, aos solventes, ao sol, à chuva, aos ventos, à oxidação pelo ar, à

abrasão pelo pó e ao calor. Além disso, elas devem aderir bem à superfície a ser pintada.

Sabe-se que nenhuma tinta reúne, ao mesmo tempo, todas essas qualidades, pois, para cada tipo de meio, existem tipos de tintas que são mais resistentes do que outras. Assim, há, por exemplo, as tintas acrílicas, que resistem bem ao sol, chuva e pó, mas não resistem à ação de solventes. Por outro lado, as tintas inorgânicas à base de silicatos de zinco resistem muito bem aos solventes, mas não resistem aos ácidos e às bases (RODRIGUES, 2010).

Sendo assim, é visto que as tintas, mesmo passando a serem utilizadas devido à facilidade de aplicação no revestimento, bastante flexível, e ao seu baixo custo, são materiais relativamente ineficazes, com limitações de temperatura e que podem sofrer oxidação (NUNES e LOBO, 1990).

## **2.2 Geopolímeros**

### **2.2.1 Histórico**

O termo “geopolímero” foi utilizado pela primeira vez em 1979 em patentes de Davidovits para descrever uma família de aglomerantes minerais semelhantes às zeólitas artificiais. Estas estruturas consistem de um polímero Si-O-Al, semelhante às encontradas nas zeólitas (DAVIDOVITS, 1979).

Na década de 70, os muitos incêndios ocorridos na França levaram o Governo a incentivar pesquisas nas áreas de química e de materiais, com o objetivo de diminuir os danos causados pelo fogo às construções. Na maioria desses incêndios, foi observado que as vítimas fatais não apenas sofriam queimaduras como também se intoxicavam pelos gases emitidos durante a combustão dos materiais. Os resultados da análise feita pela perícia técnica indicavam que algumas estruturas antigas permaneciam intactas após os incêndios, enquanto as modernas entravam em colapso. Na Europa existem muitas edificações reformadas e ampliadas, aproveitando estruturas antigas, algumas com mais de 700 anos. Devido a essa situação, Joseph Davidovits, químico francês, resolveu estudar essas

estruturas antigas, com o objetivo de entender a origem da excelente durabilidade apresentada (SOARES, 2006).

O desenvolvimento do geopolímero se deu na década de 70, como resultado do incentivo do Governo francês. Apesar de ser considerado um material relativamente novo, o geopolímero é considerado um tipo de álcali-ativação, havendo relatos de sua utilização na antiguidade (MAURI, 2008).

Desde a década de 40, em vários países do mundo, a ativação alcalina de compósitos à base de cimento Portland e escórias de alto forno vêm exibindo resultados expressivos. A potencialidade do uso dos álcalis abre novas oportunidades para a obtenção de cimentos com propriedades especiais que os diferenciam do cimento Portland convencional (SILVA, 2000).

A ativação alcalina é um processo químico que leva determinados materiais, parcial ou totalmente amorfos, a se transformarem em estruturas cimentícias compactas (SOARES, 2006). O processo de ativação alcalina é composto por três estágios:

- dissolução de espécies solúveis na fase alcalina;
- reorganização e difusão de íons dissolvidos com a formação de pequenas estruturas coaguladas;
- crescimento e condensação dessas estruturas para a formação dos produtos.

### **2.2.2 Estrutura e aplicação dos geopolímeros**

Os geopolímeros são também chamados aglomerantes aluminossilicatos álcali-ativados. Estes materiais diferem substancialmente de cimentos pozolânicos convencionais, porque os geopolímeros usam um caminho de reação totalmente diferente para atingir a integridade estrutural. Considerando que cimentos pozolânicos geralmente dependem da presença de cálcio, geopolímeros não apresentam a formação de hidratos, tais como C-S-H, para formação da matriz e obtenção de resistência. Na verdade, os geopolímeros utilizam a policondensação de sílica, precursores de alumina e certa quantidade de álcalis para atingir resistência mecânica (SILVA, 2000).

O polímero inorgânico à base de sílico-aluminato, conhecido como geopolímero, é formado por uma estrutura geopolimérica, com razão  $\text{Si}/\text{Al} \geq 2$ , consiste de unidades funcionais compostas por tetraedros de  $\text{SiQ}_4(\text{xAl})$ , com o alumínio em número de coordenação IV ligado a oxigênios, promovendo o cruzamento das cadeias, ou anéis, apresentando estrutura amorfa a semicristalina, conforme mostra a Figura 2.1 (BARBOSA, 1999; SILVA *et al.*, 2005). O processo de polimerização (geopolimerização) envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Si/Al, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O, como descrito por Davidovits (1994), conforme mostra a fórmula  $\text{M}_n[-(\text{Si-O}_2)_z-\text{Al-O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ; onde, “M” o elemento alcalino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ); o símbolo “-“ indica a presença de uma ligação; “z” igual a 1, 2 ou 3; “n” o grau de polimerização e “w” possui um valor em torno de 7. Quando “z” é igual a 2, o polissialato é chamado de polisiloxossilato ou PSS. Quando “M” é sódio ou sódio e potássio, o polímero é chamado de polisiloxossilato de sódio, Na-PSS ou de sódio e potássio, Na,K-PSS.

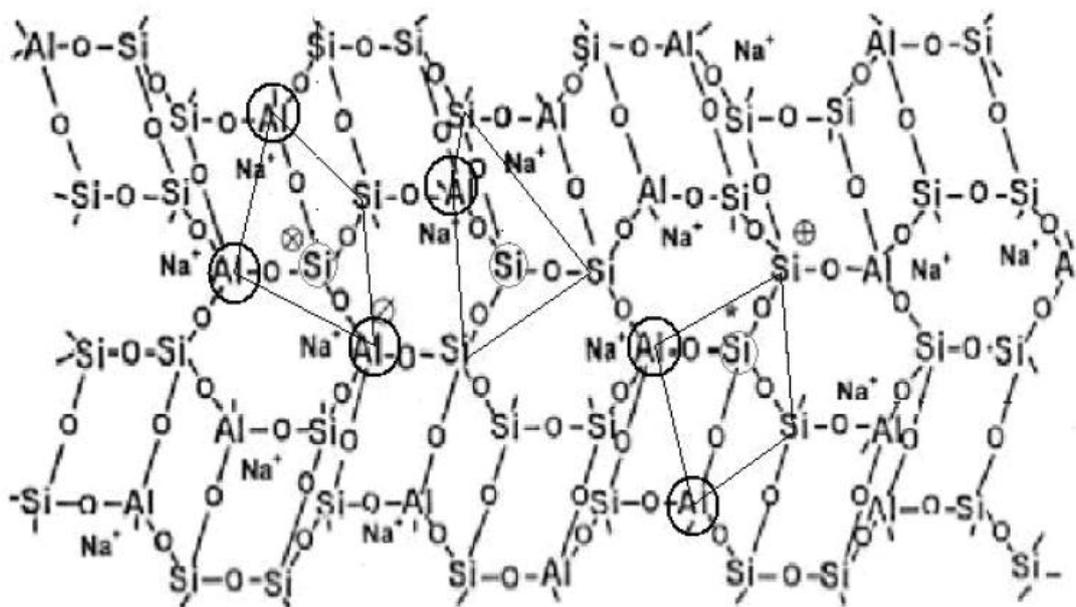


Figura 2.1: Estrutura e ordenamento dos geopolímeros (BARBOSA, 1999).

Dependendo da relação Si/Al, é possível obter produtos com diferentes características. Um arranjo tridimensional pode ser visto na Figura 2.2, que é a estrutura química dos polissialatos. Na figura 2.3, vê-se que os polissialatos formam

anéis de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  com o oxigênio em número de coordenação IV, variando de amorfos a semi-cristalinos (DAVIDOVITS, 2002).

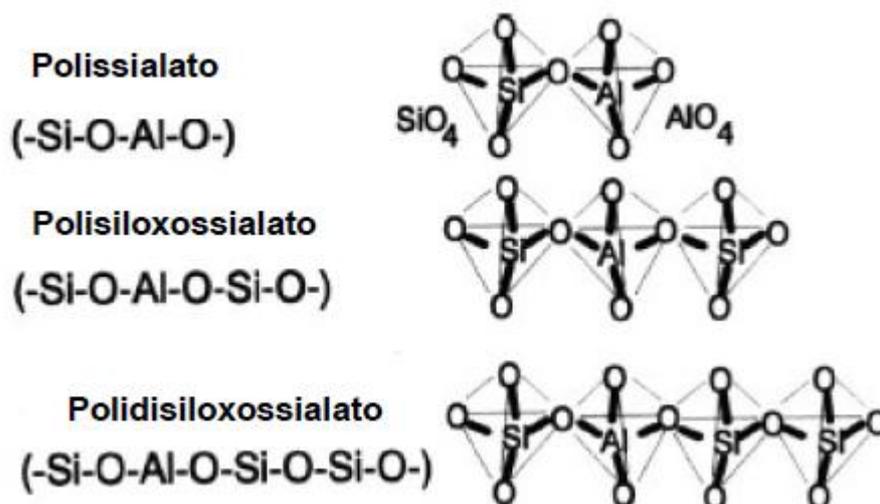


Figura 2.2: Estrutura tridimensional dos geopolímeros (PINTO, 2004)

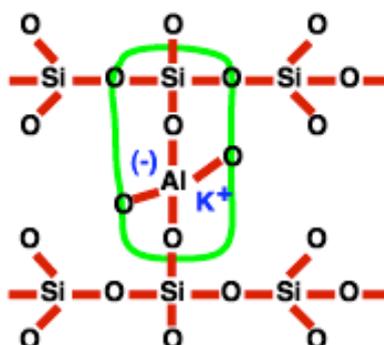


Figura 2.3: Estrutura cristalina dos geopolímeros a partir da relação Si/Al (DAVIDOVITS, 2002).

Davidovits (1988) cita que os geopolímeros podem ser ou são aplicados nos campos da indústria automotiva, aeroespacial, na metalurgia, na engenharia civil, nas indústrias plásticas ou mesmo na arte; sendo que esta aplicação depende das composições molares entre os elementos envolvidos conforme mostrado na Figura 2.4.

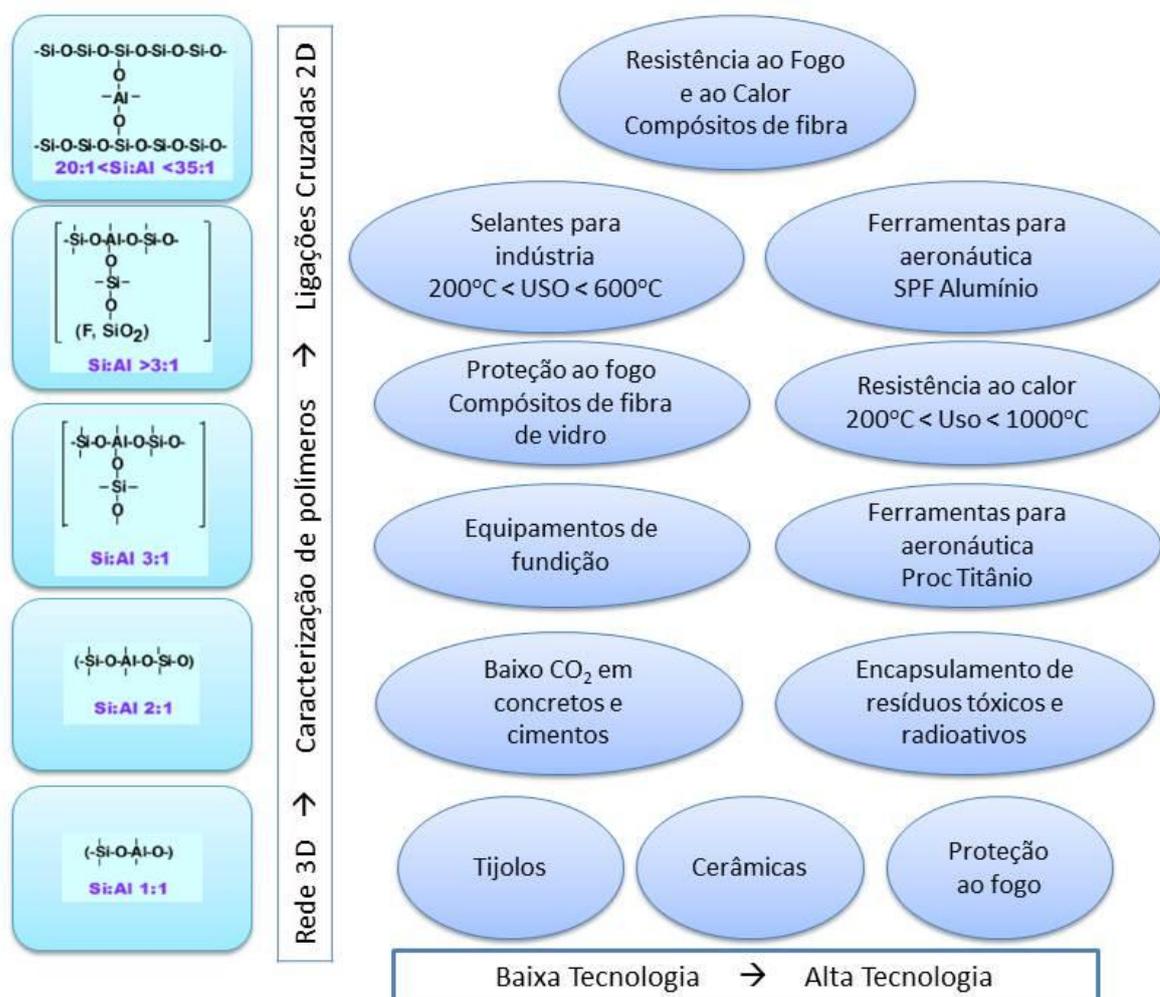


Figura 2.4: Aplicações dos geopolímeros a partir da relação Si/Al. Figura modificada de Davidovits, 2002.

### 2.2.3 Ativadores dos geopolímeros

Mauri *et al.* (2009) concorda com Pinto (2004) que a qualidade do geopolímero depende essencialmente da natureza do material de origem. Caso sejam produtos obtidos por calcinação, como, por exemplo, metacaulim (caulim calcinado), o geopolímero possuirá boas características de resistência quando comparados com outros produtos de origem não-calcinada. O ativador (substância alcalina) pode ser simples ou composto. A diferença reside no fato de se utilizar um ativador constituído por uma única substância ou por duas ou mais substâncias. Em comparação com os sistemas de cimento convencional, os geopolímeros são materiais que necessitam ainda de uma história longa de serviço para que permita a

predição e o controle de sua verdadeira durabilidade estrutural. Desempenhos requeridos, formas e meios de deterioração, caracterização dessas mudanças e, finalmente, resultados que mapeiem esse novo material em todas suas características são ainda necessários (NICHOLSON *et al.*, 2005).

Cheng e Chiu (2003) relataram o estudo de produção de geopolímero resistente ao fogo, utilizando escória de alto forno combinada com metacaulinita. Neste estudo, os autores utilizaram a combinação de hidróxido de potássio e silicato de sódio como ativador alcalino. O silicato de sódio, por atuar como ativador alcalino, exerce um importante papel na formação das ligações geopoliméricas e, conseqüentemente, no desenvolvimento da resistência do material, pois o geopolímero alcança ordem estrutural durante a álcali-ativação (SKAF, 2008).

Bakharev (2005) investigou o efeito de diferentes regimes de cura e tipos de ativadores alcalinos (silicato de sódio e hidróxido de sódio) no desenvolvimento da resistência e nos produtos de hidratação de geopolímeros à base de cinza volante com baixo teor de cálcio. A resistência se desenvolveu melhor para uma concentração de sódio na solução igual a 8%, tanto para as misturas preparadas com solução de silicato de sódio quanto para as preparadas com solução de hidróxido de sódio. Espectros de difração de raios X mostraram que as principais fases formadas nas amostras geopoliméricas eram amorfas, e apenas nos casos de materiais preparados com soluções de hidróxido de sódio, fases zeolíticas semicristalinas estavam presentes. Os produtos zeolíticos formados dependeram do regime de cura térmica. Já no caso de materiais preparados com soluções de silicato de sódio, independentemente do regime de cura aplicado, todas as fases foram essencialmente amorfas aos raios X.

Outro estudo com ativadores alcalinos é o de Palomo e Lopez (1999) que estudaram geopolímeros à base de cinza volante utilizando combinações de hidróxido de sódio com silicato de sódio e hidróxido de potássio com silicato de potássio como ativadores alcalinos. Encontraram que o tipo de ativador alcalino é um fator significativo que afeta a resistência mecânica e que a combinação de silicato de sódio com hidróxido de sódio proporcionou a mais alta resistência à compressão.

#### 2.2.4 Propriedades dos geopolímeros

Osório (2006), sendo citado por Mauri (2008), relata que o geopolímero polissialato apresenta propriedades similares a alguns materiais sólidos naturais, como, por exemplo, rigidez, resistência mecânica, inércia química e estabilidade.

Mauri (2008) apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas conhecidas para os geopolímeros, entre elas:

- produtos podem ser obtidos com resistência à compressão com valores de até 150 MPa;
- valores de resistência à tração de até 16 MPa;
- podem resistir a temperaturas de até 1000°C;
- são resistentes a ataques ácidos, mesmo em altas concentrações;
- possuem boa resistência a sulfatos;
- apresentam baixa reação álcali-agregado;
- os geopolímeros permitem confinar metais pesados como o ferro, chumbo, níquel, cobre, tungstênio, cádmio e ainda rádio-nuclídeos.

Os geopolímeros, como as zeólitas, possuem uma propriedade importante para a administração de resíduos tóxicos (como citado na figura 2.4). Esta habilidade é percebida, pois o geopolímero imobiliza os elementos tóxicos na matriz geopolimérica, onde o aglomerante atua convertendo o resíduo semi-sólido em um adesivo sólido. Os elementos tóxicos presentes nos resíduos misturados com geopolímeros são retidos no interior da estrutura tridimensional da matriz geopolimérica (DAVIDOVITS, 1988). É possível verificar que todos os elementos tóxicos são quase que completamente retirados do solo contaminado, exceto o cromo e o magnésio que são retidos com mais dificuldade pela estrutura geopolimérica (Figura 2.5).

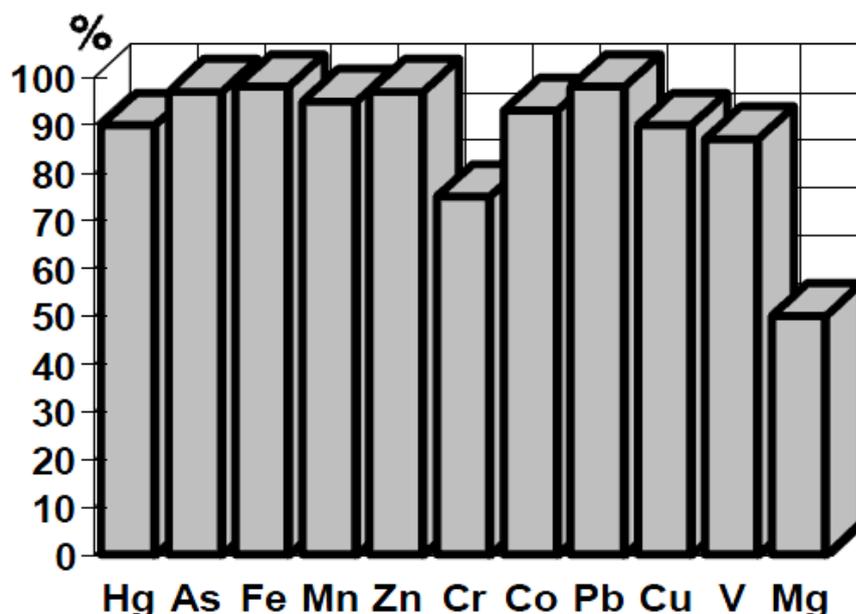


Figura 2.5: Porcentagem de elementos químicos tóxicos retidos na matriz geopolimérica (DAVIDOVITS, 1994).

Outra propriedade dos geopolímeros que merece destaque é sua compatibilidade com o elemento de reforço em estruturas de concreto armado. Foi comprovado por Balaguru *et al.* (1997) que o geopolímero apresenta excelente aderência à superfície do concreto. Também foi observado que este material apresenta características de resistência ao fogo, à degradação sob a ação de raios UV e compatibilidade química com o concreto.

Concreto de alto desempenho (CAD) é a denominação dada a tipos de concreto que apresentam maior resistência mecânica e durabilidade superior àqueles encontrados comumente (ALVES *et al.*, 2004). O concreto geopolimérico faz parte desta categoria, já que apresentam propriedades físicas, químicas e mecânicas bem similares àquelas apresentadas pelos CAD, tais como: elevada resistência mecânica, elevada aderência aço-concreto, elevada resistência aos agentes agressivos (sulfatos e ácidos) e excelente trabalhabilidade (THOMAZ, 2000; DIAS, 2001).

Thomaz (2000) fez um estudo em que a resistência à compressão de um concreto geopolimérico (PSS) foi comparada com mais de 200 diferentes traços de concreto de cimento Portland da literatura. Os valores de resistência à compressão do PSS variaram entre 45 e 60 MPa; parecidos com os valores relatados para os concretos de cimento Portland de composição similar. O PSS utilizado foi produzido

a partir de pozolana artificial álcali-ativada de elevada resistência inicial e curado à temperatura ambiente.

A Figura 2.6 mostra as resistências à compressão alcançadas do cimento PSS, do cimento Portland composto (CPIIE-32) e do cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) em função da idade. Como pode ser observado, o cimento PSS, quando curado a 65°C por 4 horas, atingiu resistência à compressão da ordem de 45 MPa. Esse mesmo nível de resistência é atingido aos 3 dias de idade, quando curado a temperatura ambiente (22°C). É possível notar que aos 28 dias de idade ambos alcançaram 60 MPa (SILVA *et al.*, 1999).

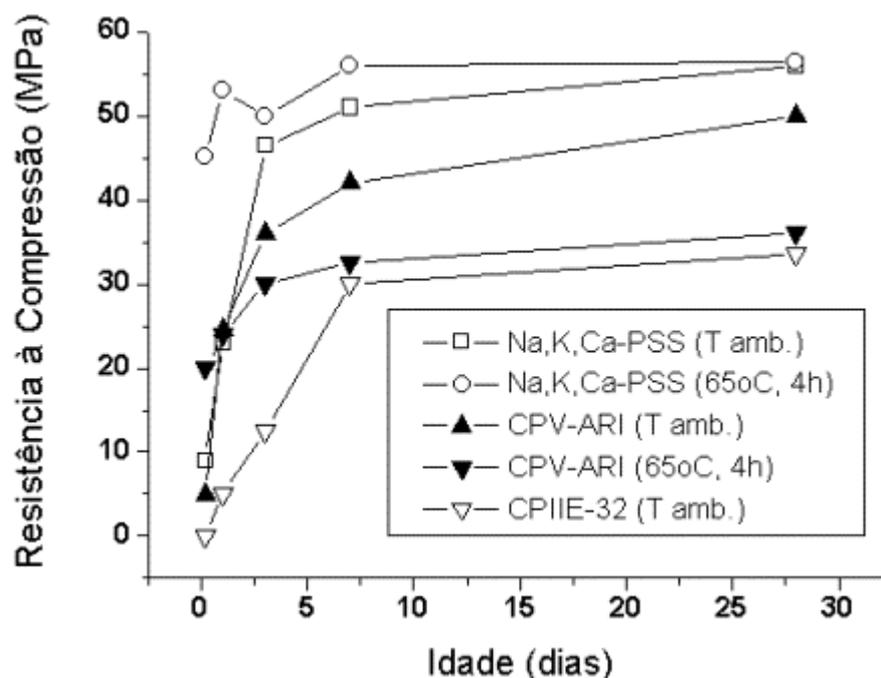


Figura 2.6: Variação da resistência à compressão da argamassa normal, em função do tempo, do cimento Na,K,Ca-PSS, CPIIE-32 e CPV-ARI (SILVA *et al.*, 1999).

Outro fator considerado foi a excelente trabalhabilidade apresentada pelo PSS, que atingiu um abatimento da ordem de 110 mm com uma relação água/aglomerante igual a 0,384.

Com base nos resultados obtidos por Davidovits (1988), os CG podem endurecer rapidamente em temperatura ambiente e alcançar uma resistência à compressão igual a 20 MPa depois de 4 horas a 20°C e cerca de 70-100 MPa após 28 dias. Comrie *et al.* (1988) realizaram ensaios em argamassa de cimento

geopolimérico e na maioria dos casos, a resistência à compressão obtida aos 28 dias foi alcançada pelos corpos de prova durante os dois primeiros dias de cura.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O diagrama exibido na Figura 3.1 ilustra o procedimento seguido na execução deste trabalho. O trabalho foi dividido em três etapas. A primeira etapa consistiu dos materiais de partida, considerados o substrato de aço e o geopolímero. Este último formulado por seus constituintes em determinadas composições e obtido de maneira específica.

A segunda etapa foi o revestimento geopolimérico sobre a superfície do substrato. É uma etapa distinta, uma vez que nela repousa boa parte do sucesso de se investigar o uso de geopolímero em substituição a tintas na prevenção à corrosão. A terceira etapa consistiu em ensaiar os corpos-de-prova revestidos para verificar o desempenho do sistema sob determinadas condições. Cada uma destas etapas possui detalhes e desdobramentos que serão descritos neste capítulo.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Substrato de aço ASTM A36

Uma chapa de aço foi usada como substrato para receber o revestimento da resina geopolimérica. A chapa possui espessura de 2,35 mm. O material foi doado pela PETROBRAS, como aço ASTM A36. Este aço é um aço estrutural largamente utilizado em diversas áreas da indústria. Foi feita a análise de composição química através de um espectrômetro de emissão atômica SHIMADZU, modelo PDA 7000, para garantir a confiabilidade do material (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Composição do metal fornecido pela PETROBRAS.

Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
C	0,21	Cu	0,03
Si	1,05	Al	0,14
Mn	0,44	W	0,2
P	0,01	Ti	0,02
S	0,02	V	0,01
Ni	0,1	Sn	0,02
Cr	0,13	Nb	0,02

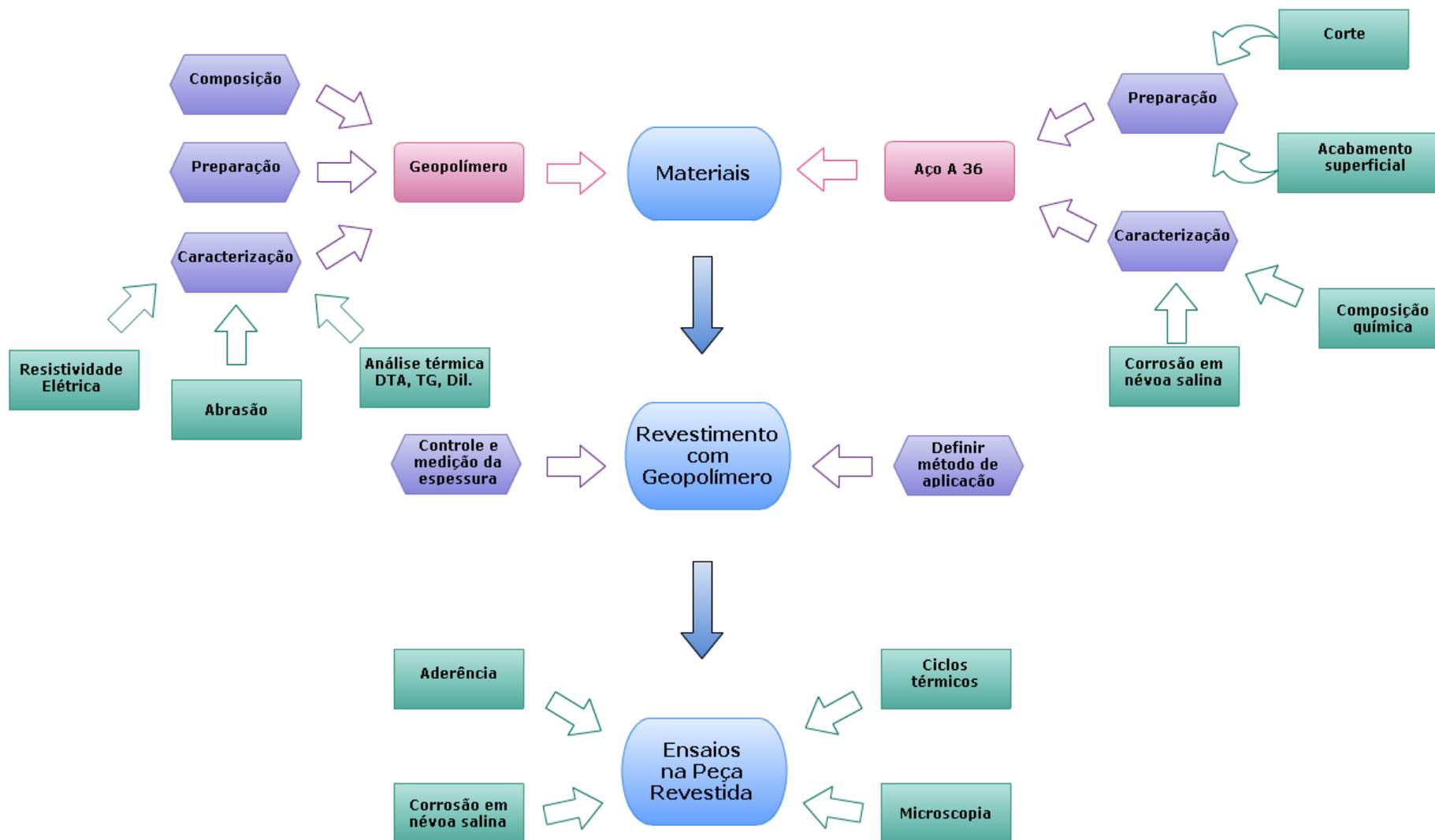


Figura 3.1: Esquema do procedimento usado na execução do trabalho.

### **3.1.1.1 Preparação das amostras de substrato**

As amostras do substrato de aço ASTM A36 foram preparadas em dois formatos distintos. Placas de dimensões 154 mm x 154 mm foram usadas para os ensaios de névoa salina e ciclagem térmica. Discos de 41 mm de diâmetro foram usados para os ensaios de adesão. As placas quadradas foram preparadas por meio de corte da chapa original, seguida de acabamento para alinhamento das arestas e retificação dos ângulos. A preparação dos discos envolveu o corte da chapa em placas retangulares, seguido pela soldagem de uma haste metálica em uma de suas faces e o torneamento da placa no diâmetro desejado.

A superfície do substrato metálico foi preparada para revestimento. Em uma delas, a superfície original foi lixada com lixa de grana #100. Em outro caso, como forma de aumentar a adesão entre o revestimento e o substrato, uma ancoragem foi criada sobre a superfície do substrato por meio de fresagem. Ranhuras paralelas com 0,7 mm de altura foram criadas sobre a superfície da placa quadrada, e ranhuras em espiral foram criadas sobre os discos. As ranhuras aumentam a superfície disponível para adesão, além de redistribuir tensões empregadas no ensaio de aderência.

### **3.1.2 Geopolímero**

Em ensaios preliminares, seguindo resultados de DIAS (2008), que estudou a resistência de argamassas geopolimérica ao ataque por ácidos acético e sulfúrico, os ingredientes usados nas formulações trabalhadas por naquele trabalho foram os mesmos utilizados neste trabalho. Contudo, testes foram realizados com diferentes proporções entre massa de agregado miúdo e massa total de sólidos para selecionar aquela proporção que servisse melhor ao propósito de usar o geopolímero como revestimento anticorrosivo. Formulações com proporções de 1:0,5; 1:0,75 e de 1:1 foram preparadas e caracterizadas com respeito aos seguintes critérios:

- Presença de poros: a formulação deveria apresentar a menor quantidade de poros.

- Presença de fissuras: a formulação deveria apresentar a mínima quantidade de fissuras.
- Facilidade de aplicação: a aplicação da formulação sobre a superfície do aço deveria ser a mais fácil possível.

Tempo de endurecimento: esse tempo deveria ser longo o suficiente para que o geopolímero fosse aplicado completamente, mas não tão longo para que ele permanecesse fluido por muito tempo após a aplicação.

Uma vez selecionada a amostra de melhor característica, wollastonita foi introduzida como fibra mineral, visando a diminuição de retração na cura. Formulações contendo 0, 1, 2, 3, 4 e 5% de wollastonita foram preparadas. Três delas foram selecionadas.

### 3.1.2.1 Composição do geopolímero

O geopolímero possui dois componentes principais; um precursor, fonte de sílica e alumina, que forma a rede polimérica, e um ativador alcalino, que promove a formação da rede. Outros componentes, considerados acessórios, foram adicionados: areia, como carga, e wollastonita, como fibra mineral. O cimento Portland é usado como fonte de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Os componentes usados na preparação do geopolímero foram: metacaulim, cimento Portland, hidróxido de potássio (KOH), silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), areia, wollastonita e água. Eles foram escolhidos por terem sido testados antes (DIAS, 2008).

Os procedimentos para caracterização desses materiais, para mistura e moldagem, assim como para ruptura dos corpos-de-prova foram realizados conforme as prescrições normativas e procedimentos usuais para materiais à base de cimento Portland e os materiais utilizados são indicados a seguir:

- **Metacaulim**

O metacaulim foi utilizado como fonte de sílica e alumina para a fabricação da resina geopolimérica. As propriedades físicas e químicas do metacaulim são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades físicas e químicas do metacaulim\*.

SiO <sub>2</sub> (%)	55,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	36,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,30
CaO (%)	0,10
MgO (%)	0,20
SO <sub>3</sub> (%)	<0,10
Na <sub>2</sub> O (%)	<0,10
K <sub>2</sub> O (%)	0,60
TiO <sub>2</sub> (%)	1,00
Perda ao fogo (%)	2,80
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,59
Massa unitária (g/cm <sup>3</sup> )	0,63

\* Dados fornecidos pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda.

- **Ativador alcalino**

O ativador alcalino para a obtenção do geopolímero é bi-componente, sendo composto por silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e hidróxido de potássio (KOH). Dois tipos diferentes de silicato de sódio foram utilizados. Um deles na forma de pó, de grau PA. O segundo na forma de solução aquosa, com 52% de água, de grau técnico.

- **Cimento Portland**

O cimento empregado para a fabricação da resina geopolimérica foi do tipo CPII E-32 (composto com escória granulada de alto forno). A composição química e suas propriedades físicas são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição química e propriedades físicas do cimento Portland\*.

SiO <sub>2</sub> (%)	20,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,00
CaO (%)	59,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,70
MgO (%)	2,30
K <sub>2</sub> O (%)	0,10
SO <sub>3</sub> (%)	3,00
Cal livre	1,10
Resíduo insolúvel	1,20
Perda ao fogo	4,80
Área específica BLAINE (m <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> )	362,30
Área específica BET (m <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> )	2429,00
Massa específica (kg.m <sup>-3</sup> )	3,09
Resíduo na peneira 200# (%)	3,00
Resíduo na peneira 325# (%)	-

\*Dados fornecidos pela empresa Votoran.

- **Agregado miúdo**

O agregado miúdo utilizado foi a areia quartzosa, lavada e proveniente do rio Paraíba do Sul. Ela foi aquecida e seca em estufa durante um período de 24 horas, a uma temperatura de 110°C e, em seguida, peneirada em peneira de 20 mesh.

- **Wollastonita**

A Wollastonita, um metassilicato de cálcio fibroso, foi fornecida pela ENERGYARC S.A., com granulometria abaixo de 325 mesh. Ela foi adicionada com o objetivo de diminuir a retração do geopolímero.

- **Água**

A água para o preparo da resina geopolimérica foi proveniente da rede de abastecimento da UENF.

### **3.1.2.2 Preparação do geopolímero**

A quantidade dos componentes usados na preparação do geopolímero foi determinada com a ajuda de uma planilha que calculava a composição elementar do produto. Uma vez determinadas essas quantidades, o procedimento de preparação foi iniciado, conforme os passos da NBR 7215 (1996):

- introdução do metacaulim + cimento Portland;
- introdução dos ingrediente ativadores e mistura durante 3 minutos;
- introdução de 50% da areia e mistura por mais 3 minutos;
- introdução do restante da areia e mistura por 3 minutos;
- parada para raspagem, com o auxílio de uma espátula, da resina geopolimérica aderida às paredes;
- Introdução da wollastonita e misturar por mais 1 minuto.

Segundo os critérios adotados, a formulação com proporção 1:0,75 foi selecionada por apresentar as características mais adequadas. Amostras com as

três proporções foram preparadas nas formas de disco de geopolímero puro e de revestimento. Fissuras foram observadas em todas as amostras de todas as formulações. Porém, a proporção 1:0,75 apresentou o menor número de fissuras e de poros. A Fig. 4.1 (a-f) exibe micrografias eletrônicas de varredura das três formulações com vistas de topo e lateral. Fissuras e poros são visíveis.

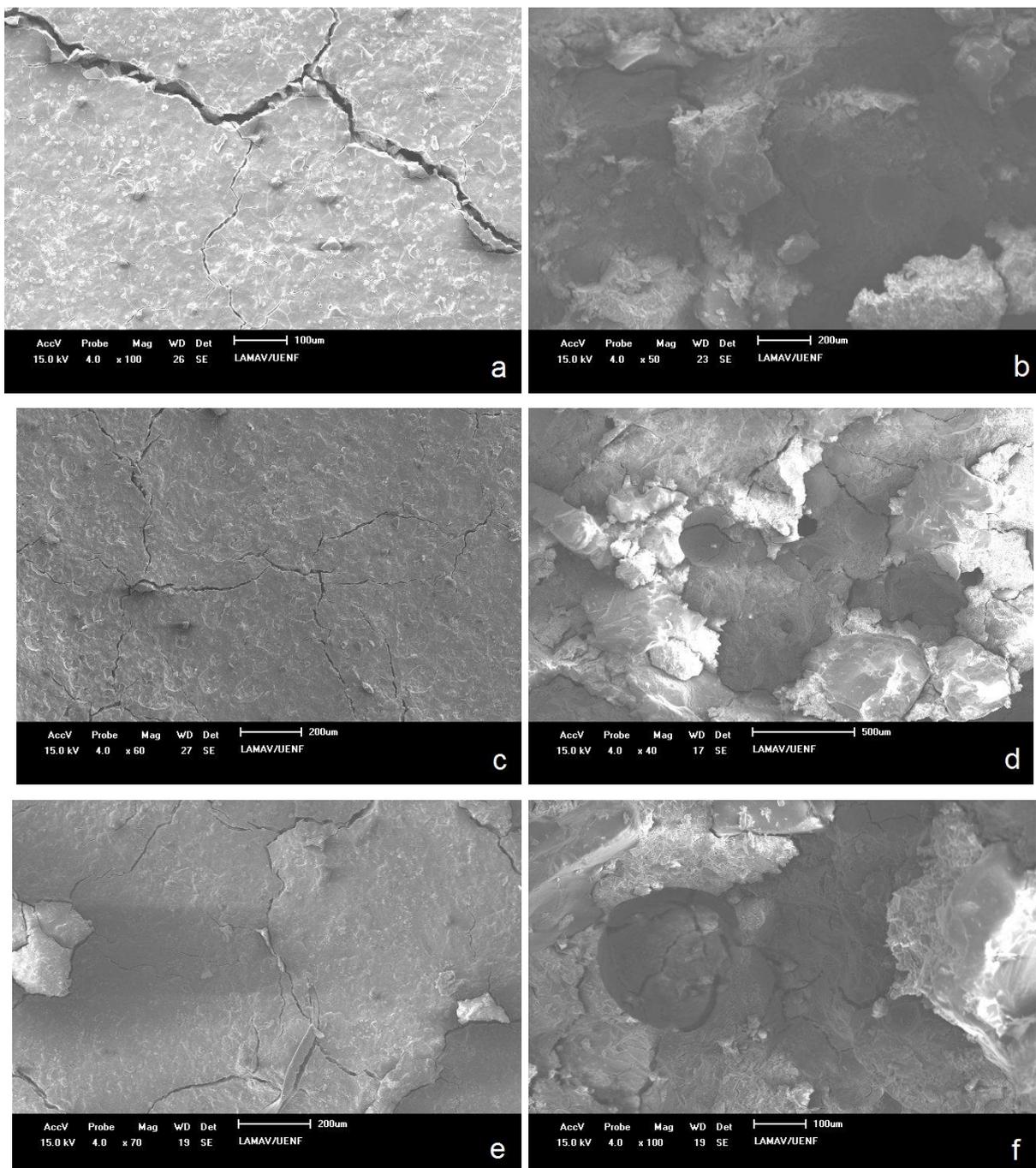


Figura 4.1: MEV da vista superior e lateral dos geopolímeros de relação sólido/ agregado 1:0,5 (a, b), 1:0,75 (c, d) e 1:1 (e, f).

Com respeito à facilidade de aplicação, quanto menor a proporção de areia (agregado miúdo), menor é a viscosidade da formulação. As proporções 1:0,5 e 1:0,75 apresentaram consistências adequadas para aplicação. O tempo de endurecimento para o traço 1:0,5 foi considerado longo demais. Assim, o traço de proporção 1:0,75 foi selecionada.

Como tentativa de diminuir a contração que o geopolímero sofre durante o endurecimento, e que pode ser a causa das fissuras observadas, wollastonita foi adicionada em teores de 0, 1, 2, 3, 4 e 5%. Novos testes de aplicação de revestimento foram realizados. Apesar de a adição de wollastonita influenciar a viscosidade do geopolímero, em nenhum dos casos comprometeu a aplicação. Contudo, os traços contendo 3, 4 e 5% de wollastonita não aderiram ao substrato metálico. Por isso foram descartadas. As formulações contendo 0, 1 e 2% de wollastonita foram utilizadas para realização dos demais ensaios. A adição de wollastonita de fato conseguiu diminuir o número de fissuras.

O traço com 0% de wollastonita foi preparada com silicato de sódio PA na forma sólida, enquanto que as demais formulações (1 e 2%) foram preparados com uma solução aquosa comercial de 48% de silicato de sódio. Na preparação da formulação com 0%, uma solução aquosa com 48% do silicato PA foi preparada para preservar a relação molar  $\text{NaSiO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . Essa formulação preparada com silicato de sódio PA sólido exibiu maior adesão ao substrato. Isso permitiu que ela fosse aplicada em substrato liso de aço, enquanto que as demais foram aplicadas em superfícies com ranhuras.

### **3.1.2.3 Caracterização do geopolímero**

O geopolímero puro foi submetido a ensaio de abrasão, análise térmica e medida de resistividade elétrica.

As análises térmicas aplicadas ao geopolímero foram a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a dilatometria (Dil.). O equipamento utilizado foi o BP 300, fabricado pela BP Engenharia. As condições de análise foram: aquecimento até 1000°C, em atmosfera ambiente, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Evoluções térmicas do material que envolveram variação de massa e troca de calor foram detectadas pela TG e DTA. Variações dimensionais durante o

aquecimento foram detectadas pela dilatométrica. As amostras submetidas a esses ensaios tiveram tempo de cura de 14 dias.

O ensaio de abrasão foi feito com um abrasímetro (Fig. 3.2). Uma amostra de geopolímero, com 14 dias de tempo de cura, de formato cilíndrico, com diâmetro de 6 mm, foi forçada contra a superfície de disco de granito que gira à velocidade de 50 RPM. A trilha circular descrita pela amostra de geopolímero tinha diâmetro de 0,02 m. A carga sobre a amostra de geopolímero foi de 0,25 kg. O tempo de ensaio foi de 60 minutos. A cada 10 minutos, o ensaio foi paralisado e a massa da peça medida. Os resultados são exibidos como perda de massa em função do tempo. Uma amostra de resina EPÓXI, fabricada pela BUEHLER, para embutimento a frio de amostras metalográficas, código de identificação 20-8140-02 (resina) e 20-8142-016 (endurecedor), com o mesmo diâmetro, foi submetida ao ensaio sob as mesmas condições para ser usada como referência. Água foi utilizada como meio refrigerante/lubrificante.



Figura 3.2: Abrasímetro utilizado para ensaio de abrasão nos corpos de geopolímero, modelo Aropol E, marca Arotec,

A medição de resistência elétrica foi feita com corpos de prova cúbicos de dimensões de aproximadamente 13 mm x 9 mm x 57 mm. As faces menores foram pintadas com tinta de prata para garantir a passagem de corrente por toda a face do material. A resistividade elétrica foi calculada pela fórmula

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (\text{Equação 1})$$

onde R é resistência elétrica, “A” é a área da face do corpo de prova e “l” é o comprimento entre as 2 faces. O equipamento utilizado para a medição foi um multímetro digital modelo 3458 A, da marca Agilent. Duas amostras tiveram essa propriedade medida. Uma delas foi medida após 14 dias de cura. A outra amostra, após 14 dias de cura, e antes da medição, foi aquecida em 110°C, por 24 horas, em estufa, com o objetivo de evaporação de água retida na estrutura.

### 3.2 Revestimento do substrato com geopolímero

O revestimento deve ser contínuo, íntegro, homogêneo e, de preferência, deve ter espessura controlada. Qualquer técnica que assegure essas características é adequada. Neste trabalho, o revestimento do substrato de aço foi colocado com o auxílio de uma espátula.

As três formulações de geopolímero tinham consistência ligeiramente diferente. Para revestir as placas quadradas, o geopolímero foi derramado sobre a superfície do metal e espalhou-se espontaneamente sobre ela, cobrindo parcialmente sua superfície. Uma espátula foi usada para espalhar o geopolímero por toda a superfície, homogeneizar e nivelar a espessura da camada. O excesso de geopolímero foi retirado pelas arestas da placa. Esse procedimento mostrou-se adequado, pois aumentou a adesão do revestimento ao substrato ao permitir a fixação do geopolímero à borda da placa.

O revestimento dos discos para ensaios de adesão seguiu procedimento distinto e será posteriormente descrito.

A espessura do revestimento foi medida depois de seu endurecimento. Um paquímetro foi usado para medir a espessura da placa revestida. Desse valor, a espessura da placa foi subtraída para obtenção da espessura da camada de revestimento. A medição foi realizada em 10 pontos diferentes e o valor médio foi calculado. A espessura média dos revestimentos para os três tipos de formulação foram: 1,64 mm para 0% de wollastonita, 2,82 mm para 1% de wollastonita e 2,93 mm para 2% de wollastonita. A diferença deve-se ao aumento da viscosidade com a adição de wollastonita.

### 3.3 Caracterização da amostra revestida

A amostra revestida foi submetida a uma série de ensaios com objetivo de investigar o revestimento: sua interface com o substrato e seu desempenho sob algumas condições descritas a seguir.

#### 3.3.1 Corrosão em névoa salina

O procedimento seguido para o ensaio de corrosão em câmara de névoa salina está de acordo com a Norma ISO 7253 (1996) (“*Determination of resistance to neutral salt spray (fog)*”) para testes de tintas. Duas placas metálicas sem revestimento, com superfície lisa e com ranhuras, também foram submetidas ao ensaio, sob as mesmas condições, para servir de referência.

Segundo a Norma, um risco com as seguintes dimensões deve ser feito no revestimento: 25 mm de comprimento e 0,3 a 1 mm de largura. O risco foi feito com o geopolímero ainda no estado fresco. As amostras ficaram expostas durante 720 horas (30 dias). As amostras revestidas foram colocadas na câmara em ângulos de aproximadamente 18° com a horizontal, paralela ao fluxo horizontal da névoa para evitar o impacto direto desta sobre a superfície e disposto de maneira a não entrar em contato entre si.

A norma especifica como deve ser caracterizada a amostra após a exposição. Após o período de ensaio, os corpos de prova foram removidos e limpos adequadamente. A camada de revestimento ao redor do entalhe (risco) deve ser retirada utilizando-se ferramentas que não comprometam o resultado do ensaio. A Fig. 3.3 ilustra a região corroída do metal, situada sob o revestimento, ao redor do risco. Dez linhas paralelas, perpendiculares ao risco foram traçadas. O comprimento da região corroída, ao longo das dez retas traçadas foi medido e a média aritmética desses valores determinada, conforme a equação a seguir:

$$Avanço = \frac{\sum_{i=1}^{10} D_i}{2(10)} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

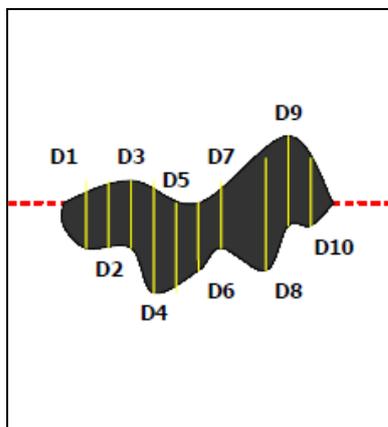


Figura 3.3: Obtenção de 10 medidas do avanço da corrosão na amostra.

Este procedimento foi modificado em face das características do revestimento de geopolímero. As mudanças são descritas no capítulo 4.

### 3.3.2 Aderência

A aderência entre o revestimento e o substrato é outro parâmetro determinante da qualidade da proteção que o revestimento pode conferir. Quanto mais aderente for o revestimento, mais difícil será seu destacamento e a chance de infiltração do meio corrosivo pela interface substrato/revestimento. A aderência é expressa como a tensão que se deve exercer para arrancar a camada de revestimento do substrato. A tração, ou arrancamento, foi o tipo de carregamento utilizado neste ensaio.

Amostras foram preparadas conforme a Figura 3.4. São dois discos metálicos colocados em contato com o geopolímero, em uma configuração do tipo “sanduíche”. Os discos metálicos usados com o geopolímero com 1 e 2% de adição de wollastonita tinham ranhuras na superfície, já que houve descolamento da camada após a cura. Esse problema não ocorreu com o geopolímero sem wollastonita. Por isso foram usados discos metálicos com superfície lisa.

A preparação das amostras seguiu os seguintes passos: o disco inferior é posicionado horizontalmente e o geopolímero é derramado sobre ele, cobrindo toda sua superfície. O disco superior é cuidadosamente colocado sobre a camada de geopolímero. Uma leve pressão para baixo, igualmente feita para todos os corpos-

de-prova, é empregada para ajudar a fixação deste ao geopolímero. O alinhamento entre os discos deve ser observado, pois as hastes devem estar no mesmo eixo. Deve-se segurar o conjunto com as mãos por um breve período para assegurar sua estabilidade. Finalmente, o excesso de material na lateral deve ser retirado.

Após 2 dias de cura do geopolímero, o conjunto foi colocado em uma máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON, modelo 5582 e carregada sob tração, até haver a separação entre as partes. A tensão no momento da ruptura foi anotada. Três amostras de formulação foram utilizadas. A média aritmética foi determinada. Uma das placas possui alta rugosidade para que possa servir como sustentação. A outra interface foi aquela avaliada. A Figura 3.4 mostra os esforços que atuam sobre as placas. Esperou-se que estes resultados detectem a influência da rugosidade superficial sobre a aderência.

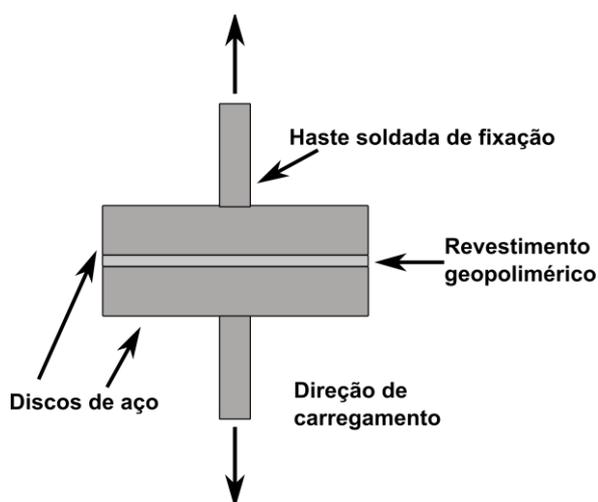


Figura 3.4: Carregamentos de tração para ensaio de aderência.

### 3.3.3 Ciclos térmicos

Diferentemente das tintas, a resina geopolimérica é refratária e frágil. Assim, quando submetido a aquecimento, não se espera que degrade. Contudo, a diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o revestimento e o substrato pode induzir tensões no geopolímero intensas o suficiente para produzir fissuras ou o seu deslocamento do substrato, por isso, as amostras revestidas foram submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento para verificar se a integridade da camada é mantida. As placas revestidas com geopolímero com 0, 1 e 2% de wollastonita foram

introduzidas em um forno com sistema de resfriamento forçado. O aquecimento ocorreu até 200°C, com taxa de 20°C/minuto. Após atingida a temperatura programada, seguiu-se o resfriamento com taxa de -20°C/minuto. Após cada ciclo de aquecimento e resfriamento, a amostra é retirada para inspeção visual com microscópio ótico. Sinais de trincamento, contração e descolamento do substrato são observados buscados. As amostras foram submetidas a 10 ciclos.

Após a ciclagem, a integridade da camada foi avaliada por inspeção visual.

#### **3.3.4 Análise microestrutural**

A observação do cimento geopolimérico fornece informação valiosa acerca da integridade da camada de revestimento antes e depois dos ensaios. Dependendo do nível de detalhamento desejado, as amostras foram observadas com o olho nu, em microscópio estereoscópico e eletrônico.

As seguintes informações foram buscadas:

- se a camada recobriu integralmente o substrato e se estava uniformemente distribuída sobre o substrato;
- se havia bolhas, fissuras ou destacamentos nas camadas recém depositadas;
- após os ensaios de corrosão, quais os danos causados pelo ensaio na camada e no substrato e qual o dano causado no substrato nu;
- o aspecto da superfície do substrato com diferentes rugosidades;
- o aspecto de fratura da camada após ser submetida aos ensaios de adesão;
- o aspecto da camada antes e após o ensaio de abrasão superficial;
- o aspecto da camada antes e após ser submetida aos ciclos térmicos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os diferentes ensaios aos quais foram submetidos o geopolímero puro e o revestimento geopolimérico serão apresentados e discutidos. Os resultados aqui encontrados foram comparados a outros produzidos por (DIAS, 2008), cujo estudo serviu como base para esse, e comparados àqueles apresentados pelas diferentes formulações usadas neste estudo.

### 4.1 Resistividade elétrica

Os valores de resistência elétrica medidos nas amostras de geopolímero com faces pintadas com tinta de prata são apresentados na Tabela 4.1, em M $\Omega$ , juntamente com a respectiva temperatura no momento da medição, para amostras com e sem tratamento térmico em estufa.

A resistência elétrica das amostras com tratamento térmico foi superior àquela das amostras sem tratamento térmico. Isto se deve à maior quantidade de água presente nas estruturas que não foram à estufa.

Tabela 4.1: Resistência elétrica em M $\Omega$  de amostras do geopolímero das três formulações com e sem tratamento térmico a 110°C por 24 horas. Temperatura de medição entre parêntesis.

	0%	1%	2%
Com tratamento térmico	2,84 (32°C)	28,3 (36°C)	62,3 (37°C)
Sem tratamento térmico	0,152 (31°C)	4,35 (32°C)	2,45 (22°C)

A resistividade elétrica do geopolímero pode ser determinada com uso da expressão (1), conhecendo-se as dimensões da amostra. A Tabela 4.2 exhibe os valores de resistividade elétrica,  $\Omega$ .m, calculados a partir das medidas de resistência.

Tabela 4.2: Resistividade elétrica, em  $\Omega$ .m, de amostras do geopolímero das três formulações com e sem tratamento térmico a 110°C por 24 horas.

	0%	1%	2%
Com tratamento térmico	$5,81 \times 10^3$	$5,36 \times 10^4$	$1,29 \times 10^5$
Sem tratamento térmico	$3,04 \times 10^2$	$8,83 \times 10^3$	$5,12 \times 10^3$

Os valores de resistividade aumentam conforme o aumento do teor de wollastonita no geopolímero. Esses valores são superiores às resistividades de semicondutores como grafite ( $10 \times 10^{-6} \Omega.m$ ), germânio ( $4,54 \times 10^{-1} \Omega.m$ ) e silício ( $2,5 \times 10^3 \Omega.m$ ) (CALLISTER, 2008); superior a de cimento Portland convencional ( $3,16 \times 10^{-2} \Omega.m$ ) (GASTALDINI *et al.*, 2009) e inferior a de concreto ( $10^9 \Omega.m$ ).

## 4.2 Desgaste

Ensaio de desgaste abrasivo foram realizados, conforme descrição da seção 3.1.4. Os resultados são exibidos na Fig. 4.2. Em todos os instantes de medição, exceto para 10 minutos, as formulações de geopolímero apresentaram maior resistência ao desgaste do que a resina EPÓXI. A perda de massa acumulada da resina EPÓXI foi pouco maior do que 8%, após 60 minutos, enquanto que a maior perda de massa do geopolímero foi de pouco mais de 7% para a resina com 1% de wollastonita.

Na maior parte do ensaio, a resina com 2% de wollastonita mostrou-se menos resistente ao desgaste do que aquela com 1%. O geopolímero com 0% de wollastonita inverteu essa tendência apontada, mas deve ser considerado que esse geopolímero foi preparado com uma fonte diferente de silicato de sódio. Isso pode ter desempenhado alguma influência não compreendida.

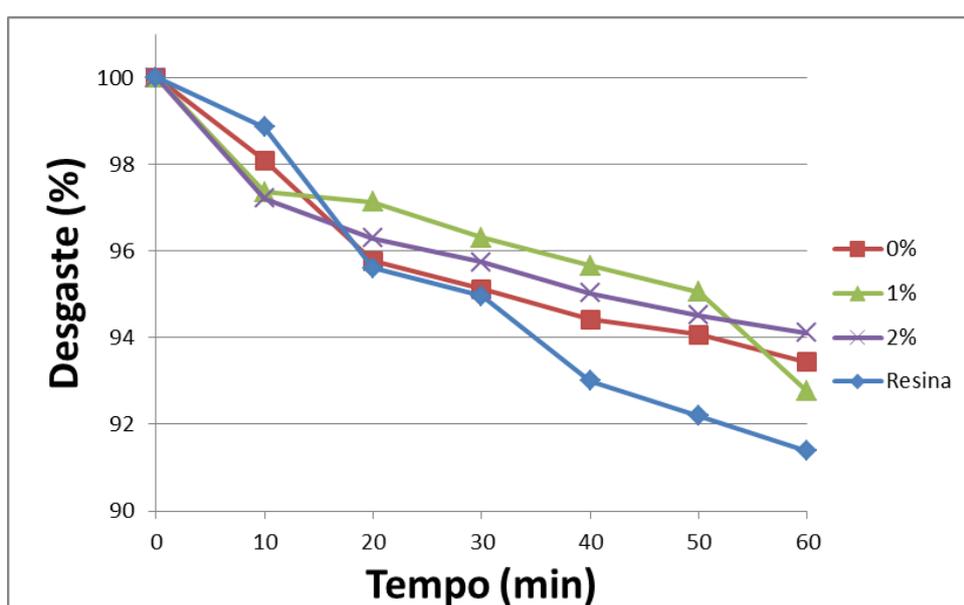
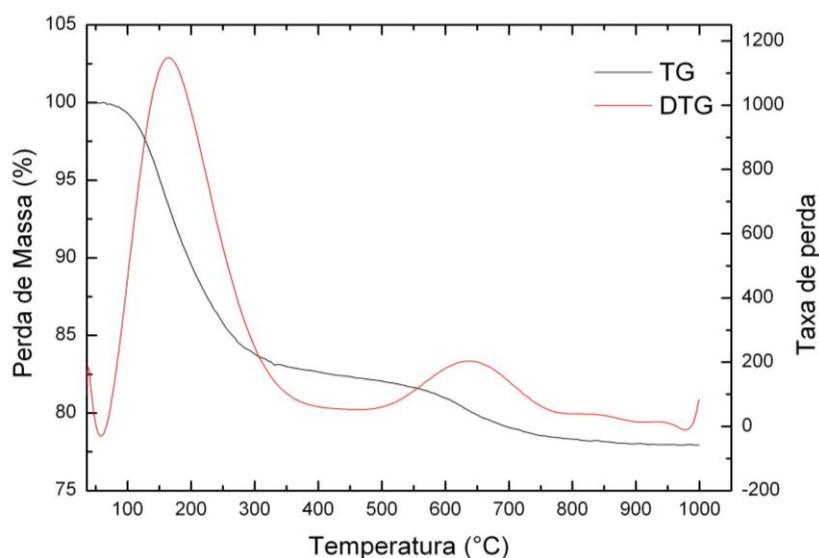


Figura 4.2: Gráfico de desgaste à abrasão, representado pela perda de massa *versus* tempo para as três composições de geopolímero em comparação com a resina comercial.

A resistência à abrasão é um fator importante para revestimentos, pois a abrasão do revestimento compromete sua funcionalidade. Portanto, quanto maior a resistência à abrasão, mais tempo o revestimento permanece funcional na condição de trabalho. Resinas poliméricas EPÓXI e fenólicas apresentam bom desempenho como revestimento anticorrosivo. A resistência à abrasão do geopolímero mostrou-se superior àquela da resina EPÓXI escolhida para comparação.

### 4.3 Análises térmicas (TG, DTA, DIL)

A Fig. 4.3 exibe as curvas de termogravimetria e sua derivada (TG e DTG) para as amostras de geopolímero de 0, 1 e 2% de wollastonita. Todas as formulações perdem massa durante o aquecimento. A formulação sem wollastonita chega a perder 22% de massa, contra 17% para a amostra com 1% e 20% para a amostra com 2% de wollastonita. A perda de massa ocorre continuamente durante todo o aquecimento, porém, para a amostra sem wollastonita, essa perda é concentrada em dois intervalos de temperatura. No primeiro intervalo, entre 60 e 360°C, e no segundo intercalo, entre 510 e 740°C. Para as amostras com 1 e 2% de wollastonita, acima de 360°C, a perda de massa distribui-se uniformemente com a temperatura. A perda de massa deve ser causada pela evolução de água contida na estrutura. Em baixas temperaturas, a água livre na estrutura, correspondente à maior quantidade de água evoluída, deve ser evaporada. Em temperaturas superiores, moléculas de água ligadas à estrutura podem evoluir. A temperatura associada aqui, 60 a 360°C, à perda de água pelo material também é descrita nos trabalhos de Pinto (2007); Paiva (2008) e Mauri (2008).



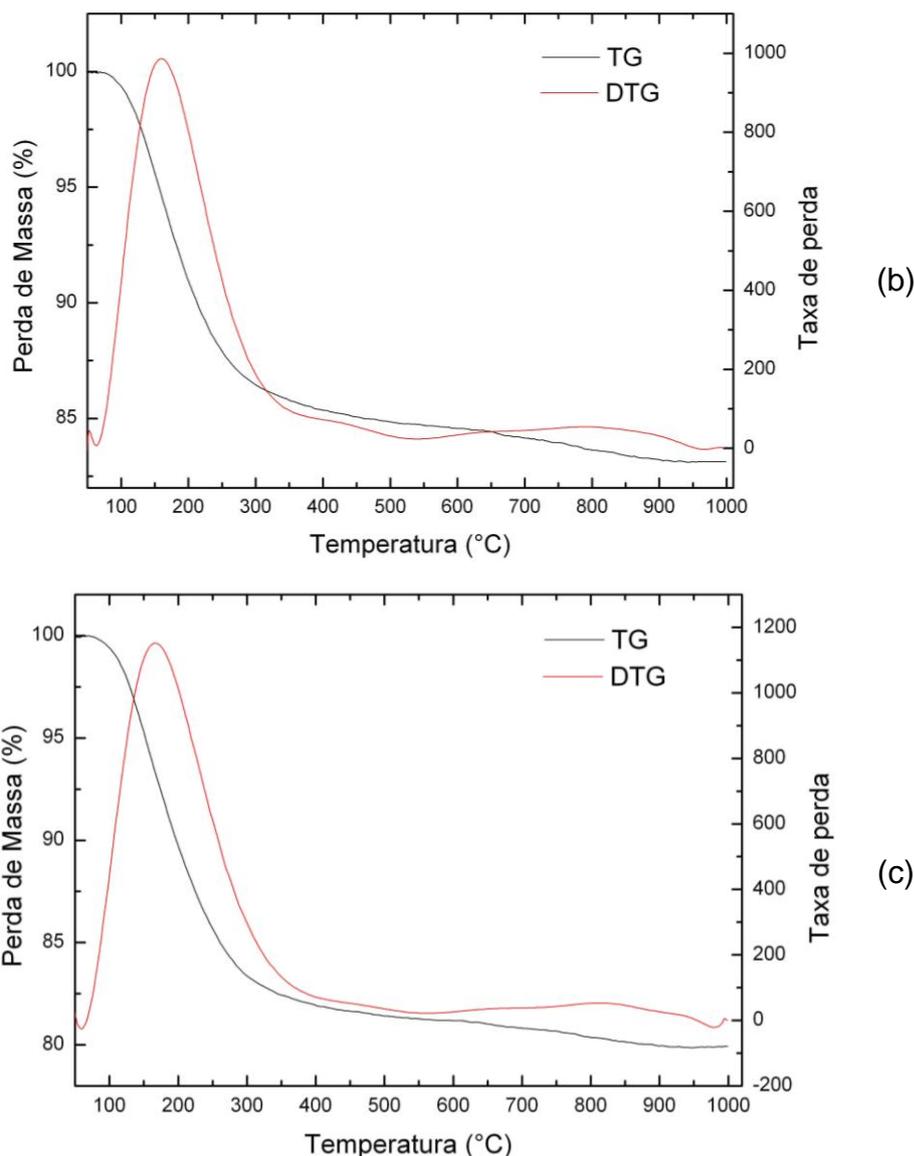


Figura 4.3: Curvas de termogravimetria (TG) e de sua derivada (DTG) das amostras de geopolímero com 0% (a), 1% (b) e 2% de wollastonita (c).

A Fig. 4.4 exibe as curvas de DTA para as três formulações de geopolímero. As curvas possuem as mesmas características. Há dois eventos térmicos principais: um grande pico endotérmico em baixa temperatura e outro entre 560° e 670°C. Este segundo é mais notável para amostras com adição de wollastonita. Em 573°C, ocorre a transição de fase entre quartzo  $\alpha$  e  $\beta$ . Esta temperatura está no intervalo do segundo evento térmico observado nas curvas de DTA. A reação não envolve perda de massa, mas a fase  $\alpha$  possui volume específico maior do que a fase  $\beta$ .

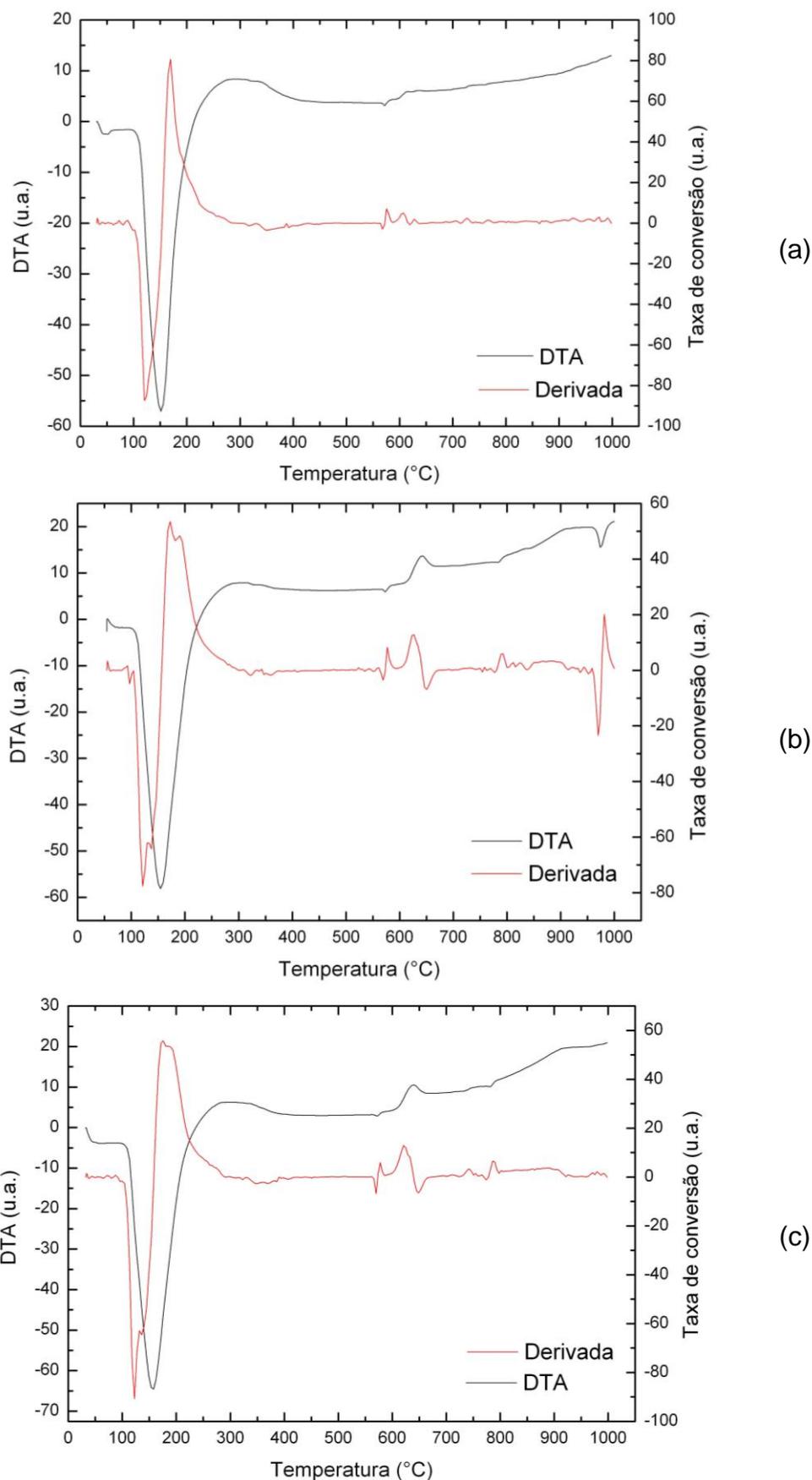


Figura 4.4: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) das amostras de geopolímero com 0% (a), 1% (b) e 2% de wollastonita (c).

A Fig. 4.5 exibe as curvas de dilatométrica para as amostras de geopolímero. Verifica-se que todas as formulações sofrem contração durante o aquecimento, pois aqui se considera que os valores abaixo de 100% do material sofrem retração. As amostras sem wollastonita e com 1% de wollastonita sofreram cerca de 3% de contração, enquanto que aquela com 2% de wollastonita contraiu quase metade disso. Novamente, deve ser observado que, devido ao silicato de sódio usado na preparação da formulação sem wollastonita ser de origem diferente daquele usado para preparar as formulações com adição de wollastonita, somente os resultados das formulações com 1 e 2% de wollastonita podem ser diretamente comparados. Nesse contexto, a formulação com 2% de wollastonita contraiu menos, como era a intenção original.

Nas curvas de dilatométrica existem basicamente dois eventos significativos que correspondem às temperaturas apontadas pelas curvas de TG e DTA. Coincidindo com a elevada perda de massa que ocorre até 360°C, aproximadamente, as formulações sofrem grande contração. Isto leva a concluir que a perda de água que ocorre nesse intervalo de temperatura promove contração da estrutura.

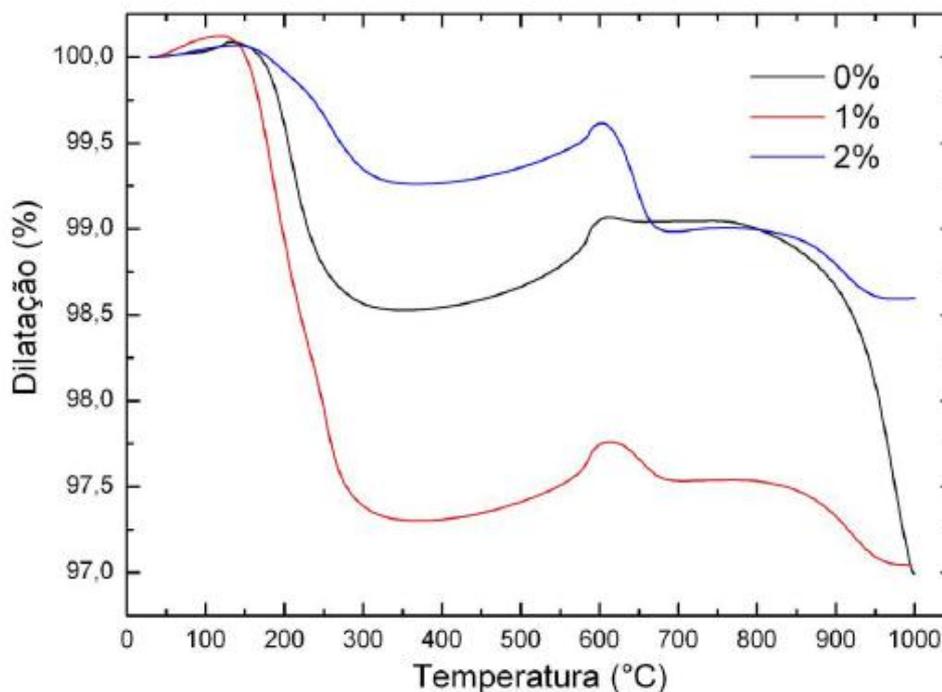


Figura 4.5: Curvas de dilatométrica das formulações de geopolímero.

Em cerca de 560°C as três formulações começam a sofrer uma pequena expansão, que se prolonga até pouco mais de 600°C, quando a estrutura volta a contrair. Esse intervalo de temperatura corresponde ao segundo evento térmico detectado pelo DTA, que foi vinculado à transição entre as estruturas do quartzo presentes na areia, na forma de agregado miúdo. A mudança de estrutura cristalina vem acompanhada de aumento de volume específico do quartzo, visto que o volume da célula unitária do quartzo  $\beta$  ser superior ao da célula da fase  $\alpha$ . Após essa expansão volumétrica, o geopolímero volta a retrair. Essa contração posterior provavelmente está ligada à continuação do processo de polimerização do geopolímero. Um processo de sinterização da estrutura porosa do geopolímero pode contribuir para a retração, porém, nessa faixa de temperatura, não dá para saber se há sinterização significativa do material.

A ocorrência de contração da estrutura é um importante fator tecnológico a ser considerado, se o geopolímero for aplicado associado a outro material, como é o caso de usá-lo como revestimento do aço. Durante o aquecimento, o comportamento mais comum entre os materiais é o de expansão térmica. Ao apresentar retração, tensões térmicas consideráveis são criadas na interface que podem resultar em falhas mecânicas.

#### **4.4 Ciclagem térmica**

Os ensaios de ciclagem térmica foram conduzidos segundo descrito da seção 3.3.3. O objetivo deste ensaio é investigar o comportamento do revestimento de geopolímero sobre aço, quando submetido ao aquecimento. O surgimento de fissuras ou o descolamento da camada são falhas que podem surgir.

As Figuras 4.6 a 4.9 mostram imagens ópticas a aumentos de 1 e 35 vezes dos revestimentos de geopolímeros com 0, 1 e 2% de wollastonita antes de serem submetidos a ciclo térmico e após serem submetidos a 1, 5 e 10 ciclos térmicos, respectivamente.

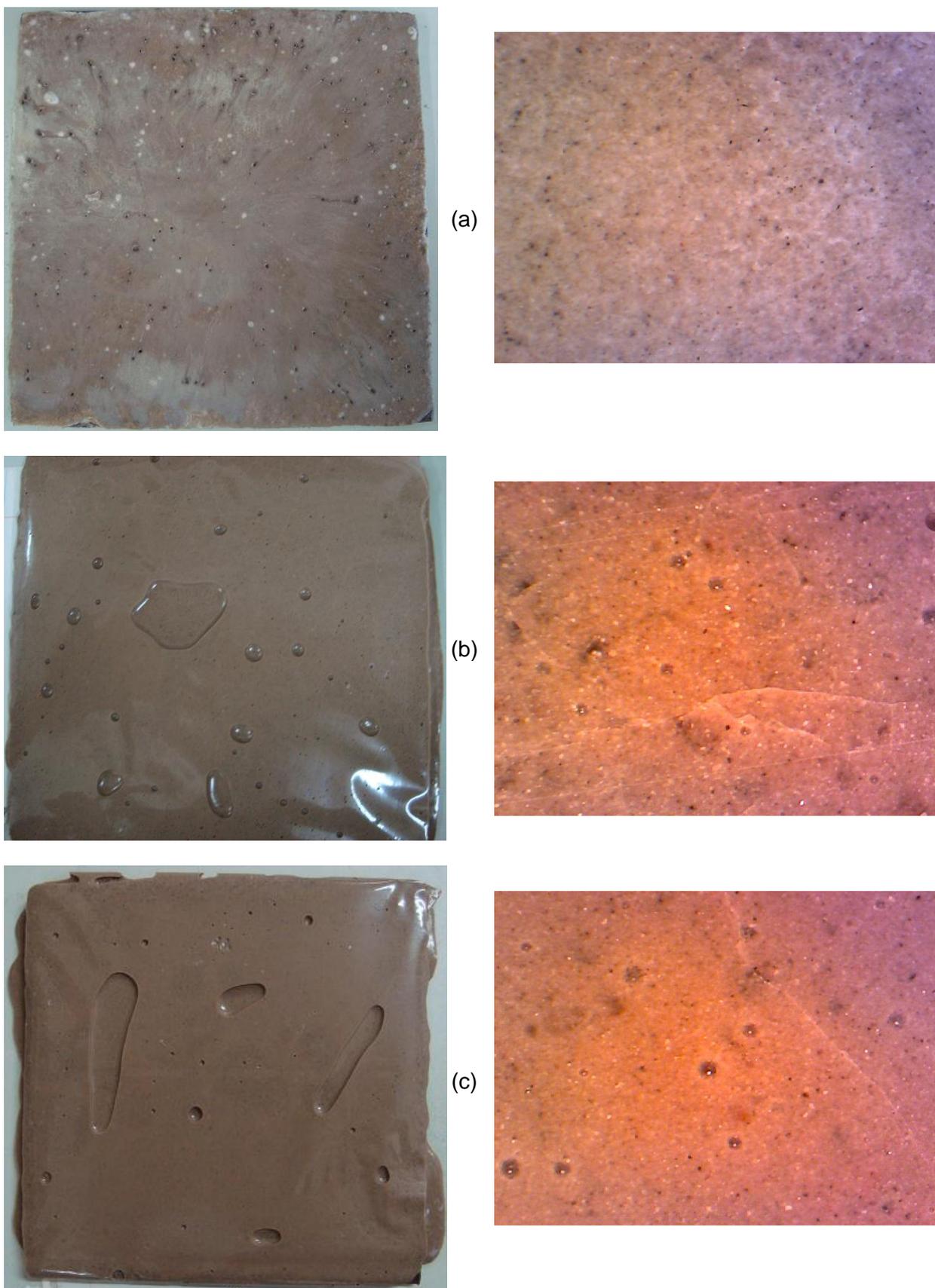


Figura 4.6: Imagens dos revestimentos com 0% (a), 1% (b) e 2% (c) de wollastonita antes de serem submetidos aos ciclos térmicos de 200°C.

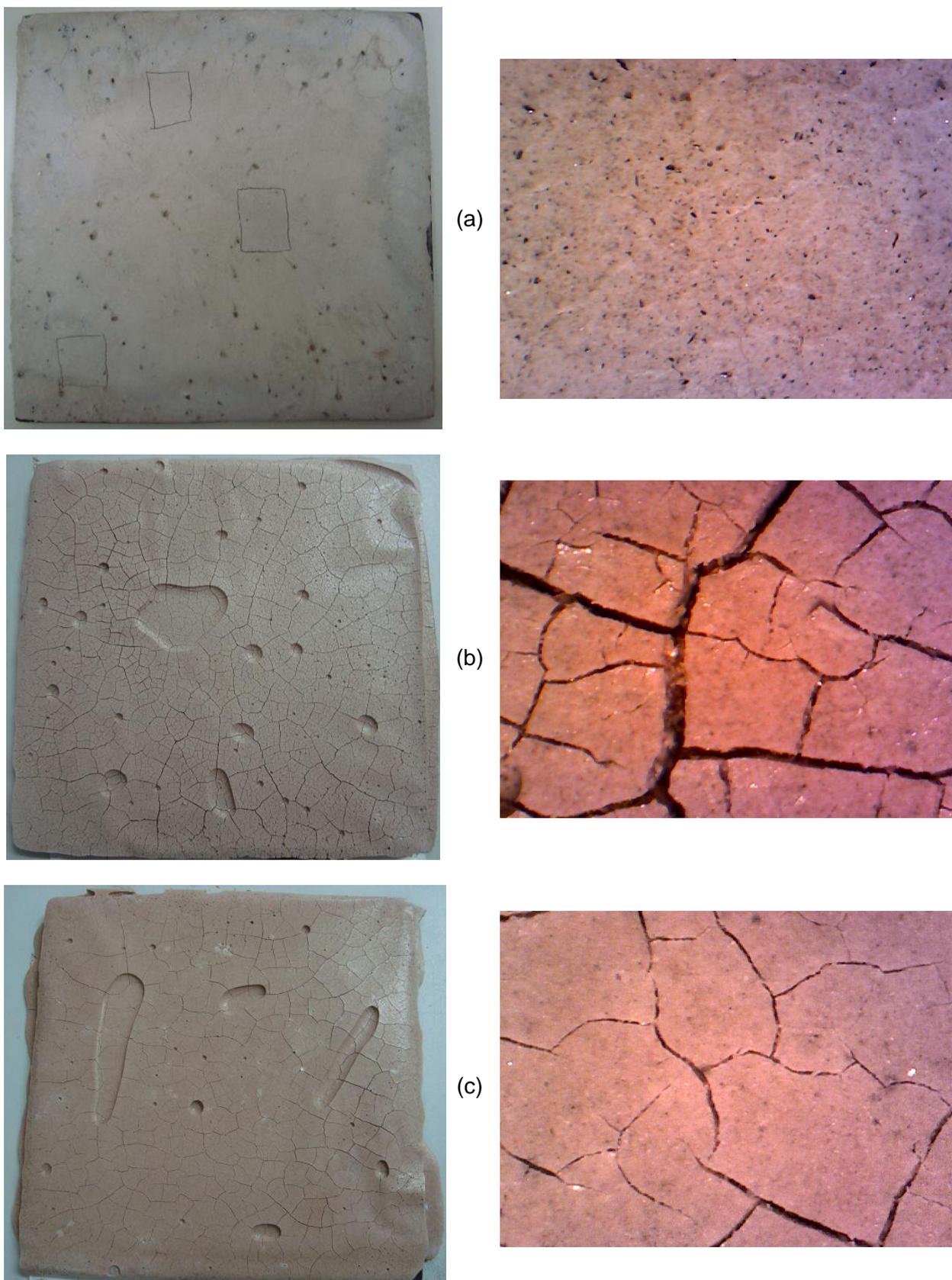


Figura 4.7: Imagens dos revestimentos com 0% (a), 1% (b) e 2% (c) de wollastonita após serem submetidos ao primeiro ciclo térmico de 200°C.



(a)



(b)



(c)



Figura 4.8: Imagens dos revestimentos com 0% (a), 1% (b) e 2% (c) de wollastonita após serem submetidos ao quinto ciclo térmico de 200°C.

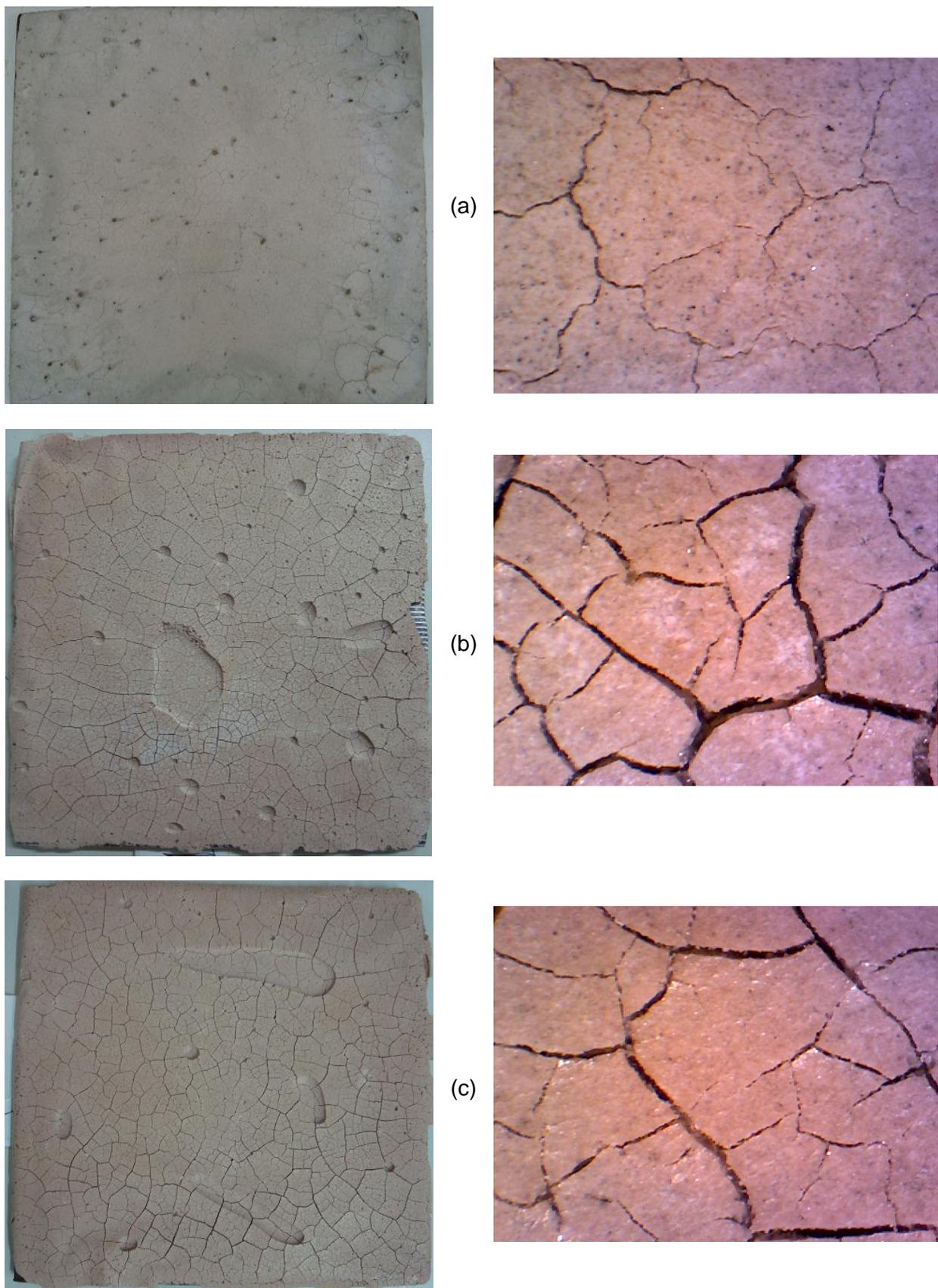


Figura 4.9: Imagens dos revestimentos com 0% (a), 1% (b) e 2% (c) de wollastonita após serem submetidos ao décimo ciclo térmico de 200°C.

A visão geral dos revestimentos não submetidos a ciclos térmicos, exibida na Figura 4.6, revela que o revestimento do geopolímero sem adição de wollastonita possui um número significativo de orifícios na superfície. Esses orifícios parecem estar ligados à evolução de água durante o endurecimento do geopolímero. Contudo, fissuras não são visíveis. Com os revestimentos com 1 e 2% de wollastonita, embora a superfície dos revestimentos pareça muito lisa, fissuras podem ser vistas com o auxílio do microscópio óptico. As marcas e depressões vistas na superfície dessas peças foram formadas pelo contato entre o geopolímero e o saco plástico que o envolvia durante o endurecimento, para evitar a rápida evaporação de água.

Após o primeiro ciclo térmico, todos os revestimentos desenvolveram fissuras. O número de fissuras e sua espessura cresceram à medida que o número de ciclos aumentava. As fissuras eram profundas e, certamente, expunham o substrato. Contudo, nenhum dos revestimentos chegou a destacar do substrato, mesmo que parcialmente.

Dos três tipos de revestimentos testados, aquele com adição de 1% de wollastonita foi o que apresentou maior número de fissuras e as fissuras mais largas. O revestimento sem adição de wollastonita foi o que apresentou o menor número de fissuras e as mais estreitas. Muitas delas apenas superficiais. Como dito anteriormente, a comparação direta com o revestimento sem wollastonita deve ser feita com cuidado, visto que ele teve uma fonte diferente de silicato de sódio.

O surgimento das fissuras pode ser explicado a partir das curvas de dilatométrica destes geopolímeros, exibidas na Fig. 4.5. Até 200°C, todos os geopolímeros sofrem intensa retração, enquanto que o comportamento do substrato de aço é o inverso, o de expansão volumétrica. Isto coloca a camada de geopolímero sob tração. Nesse intervalo de temperatura, a menor retração foi apresentada pelo geopolímero com 2% de wollastonita. O que mais retraiu foi aquele com 1% de wollastonita, indicando que foi também aquele submetido à maior tração. A intensidade da tração que incidiu sobre o revestimento e o maior efeito de reforço desempenhado pela fibra mineral, podem explicar a ocorrência de maior fissuramento observada no revestimento com 1% de wollastonita.

## 4.5 Aderência

Os ensaios de aderência foram feitos segundo descrito na seção 3.3.2. O teste é de arrancamento por tração. Os substratos revestidos com os geopolímeros com adição de wollastonita possuíam ranhuras. O substrato revestido com geopolímero sem wollastonita era liso. Os resultados dos ensaios são mostrados na Tabela 4.3. Além da tensão média de arrancamento, a dispersão dos valores individuais dos ensaios é exibida, representada pelo desvio padrão.

Para exemplificar o significado desses valores, se dois discos lisos de aço com o diâmetro de uma moeda de um Real estiverem unidas pelo geopolímero sem wollastonita, será necessária a aplicação de uma força de tração de 57,3 kgf para separá-los.

Tabela 4.3: Valores de tensão de arrancamento para três composições de revestimento de geopolímero. Tensões em MPa.

Geopolímero	Média	Dispersão
0%	0,673	0,388
1%	0,565	0,399
2%	0,289	0,167

Os números indicam que o revestimento sem wollastonita apresentou a maior resistência ao arrancamento por tração, mesmo em revestimento liso, apresentando um valor médio significativamente superior aos demais. Das amostras com wollastonita, o revestimento com 2% dessa fibra apresentou a menor tensão de arrancamento. A adesão parece ser comprometida pela presença de wollastonita. A causa disso não está aparente. Em todos os casos, as dispersões dos valores foram superiores à metade da resistência média.

O exame das amostras após o ensaio de arrancamento revela o tipo de falha. As Figs. 4.10 a 4.12 exibem as imagens das amostras após o ensaio de aderência para os três tipos de revestimento.

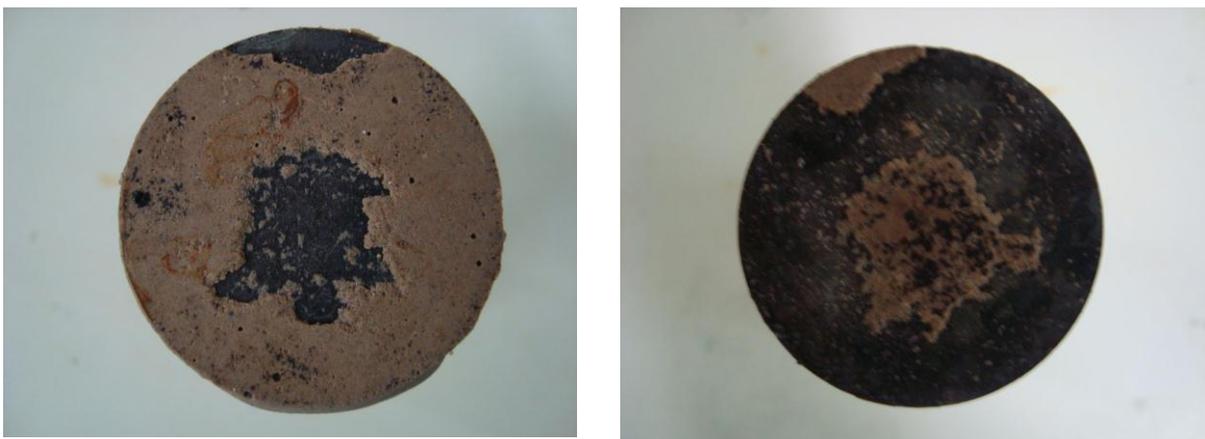


Figura 4.10: Aspecto da fratura da amostra revestida com geopolímero sem wollastonita.



Figura 4.11: Aspecto da fratura da amostra revestida com geopolímero com 1% de wollastonita.



Figura 4.12: Aspecto da fratura da amostra revestida com geopolímero com 2% de wollastonita.

As fraturas, em todos os casos, são predominantemente do tipo adesivo, em que a ruptura ocorre na interface do geopolímero e do substrato. Há pequenas regiões em que a fratura é do tipo coesivo. Neste tipo, é o revestimento que fratura.

Em algumas ocasiões, a fratura se propaga em um dos substratos e alterna para o outro substrato, percorrendo um curto caminho através do revestimento.

As imagens das fraturas mostram que a adesão entre o revestimento e o substrato é menos resistente do que o próprio revestimento. Mostram ainda que as ranhuras são eficientes em aumentar a adesão, pois a maior frequência de fraturas coesivas foi observada onde há ranhuras.

#### 4.6 Ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina

O ensaio de corrosão em câmara de névoa salina foi realizado conforme descrito na seção 3.3.1. Para melhorar a adesão do revestimento dos geopolímeros com adição de wollastonita, ranhuras foram feitas no substrato de aço. O revestimento de geopolímero sem adição de wollastonita foi aplicado sobre substrato com superfície lisa, visto que a aderência mostrou-se adequada.

O aço não revestido foi submetido ao ensaio sob as mesmas condições e pelo mesmo tempo de exposição para servir de referência. As Figs. 4.13 e 4.14 exibem as placas de aço não revestidas lisa e com ranhuras, antes e depois do ensaio, com diferentes aumentos. Em ambos os casos, uma camada de produto de corrosão foi formada sobre a superfície da placa, alterando completamente seu aspecto original.



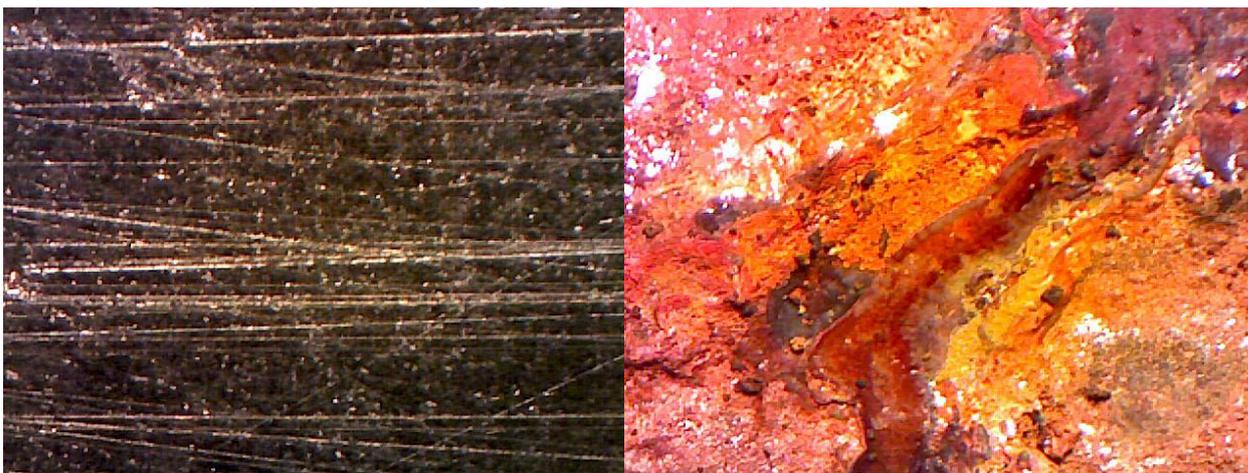


Figura 4.13: Imagens da placa de aço lisa antes (esquerda) e depois (direita) de ensaio de corrosão em câmara de névoa salina.

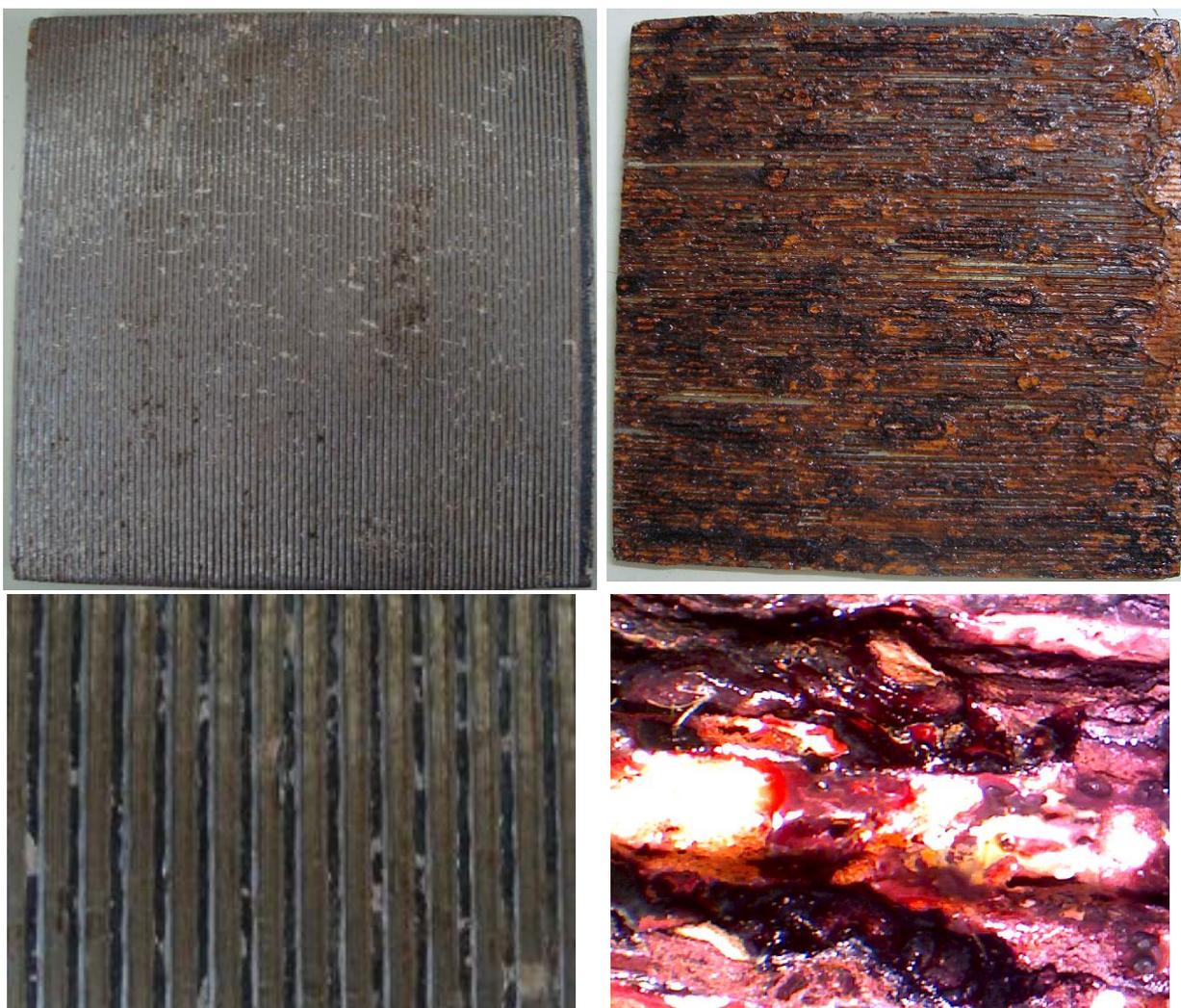


Figura 4.14: Imagens da placa de aço com ranhuras antes (esquerda) e depois (direita) de ensaio de corrosão em câmara de névoa salina.

Segundo a norma específica, a caracterização do dano causado pela exposição consiste em remover o revestimento em torno do risco e medir a extensão linear do dano. A remoção da camada de revestimento de geopolímero foi bastante difícil devido à boa adesão existente entre o revestimento e o substrato. Além disso, verificou-se que o risco não era uma maneira adequada de expor o substrato.

O risco no revestimento polimérico somente pode ser feito enquanto a camada ainda não está seca, pois, depois, além de ser difícil riscar a camada, há a chance de quebrar a camada de maneira inadequada. Entretanto, nota-se que o líquido ainda presente na estrutura quando o risco é feito, cobre-se o metal e forma uma fina camada que cobre o metal. Assim, mesmo com o risco, o metal não é exposto completamente. Por essa razão, a eficiência do revestimento em proteger o substrato foi examinada observando-se os danos causados nas proximidades das bordas da camada de revestimento e das proximidades de fissuras.

As Figuras 4.15 a 4.17 exibem imagens das amostras do revestimento de geopolímero nas três composições depois de submetidas ao ensaio de corrosão em câmara de névoa salina. São exibidas imagens antes e depois de remoção do revestimento.

Observa-se que há sinais de corrosão nas bordas da placa, mesmo na região abaixo da camada de revestimento. Na região do risco, há apenas um pequeno ponto de corrosão, pois uma fina camada de geopolímero se formou e protegeu o metal. Percebe-se que a corrosão restringiu-se a esse ponto, não avançando na interface revestimento-substrato. Outros pontos isolados de corrosão são observados, devido a sua cor característica, (Fig. 4.15b). Eles podem ter ocorrido pela penetração do meio corrosivo em fissuras existentes no revestimento.

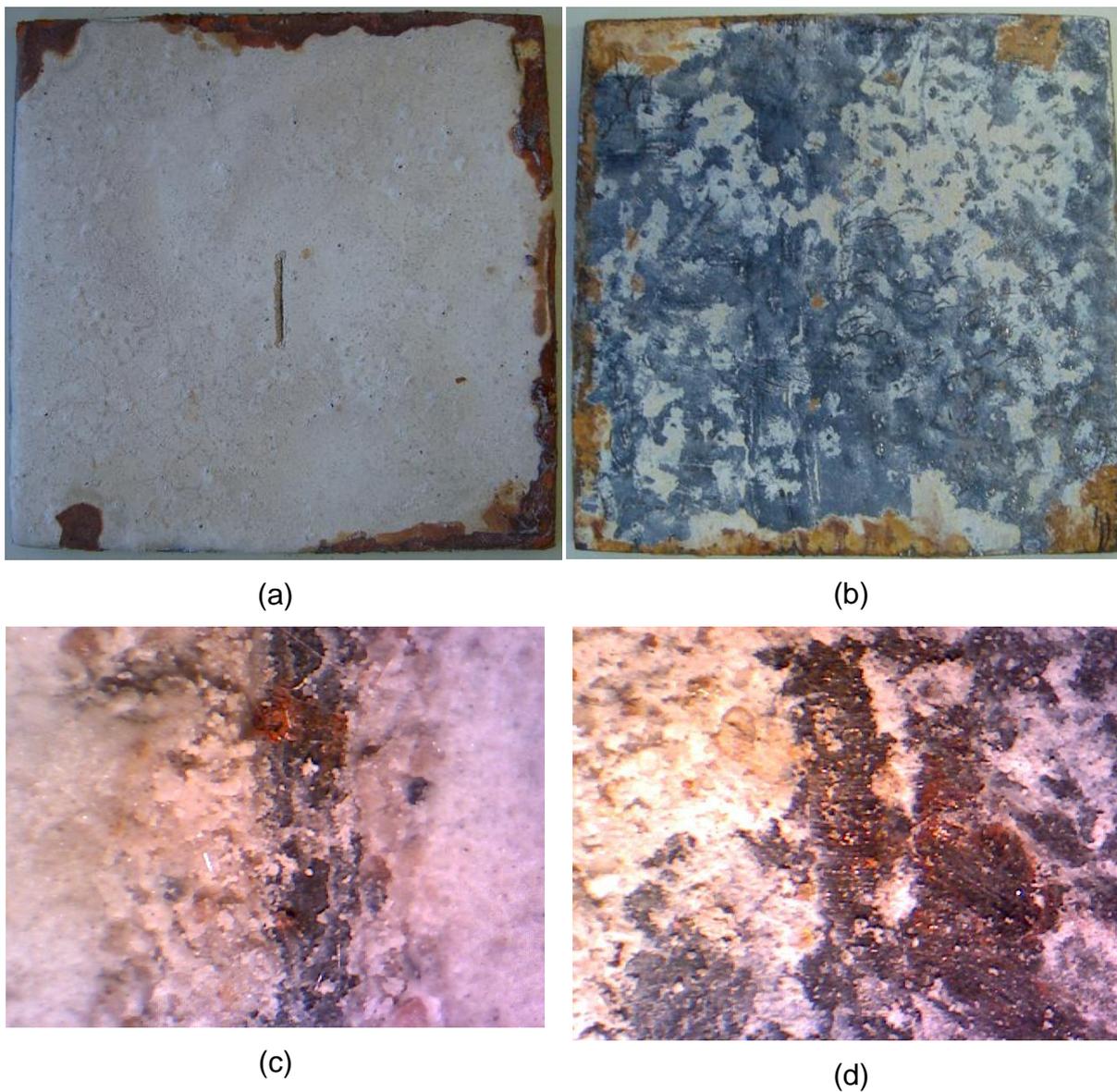
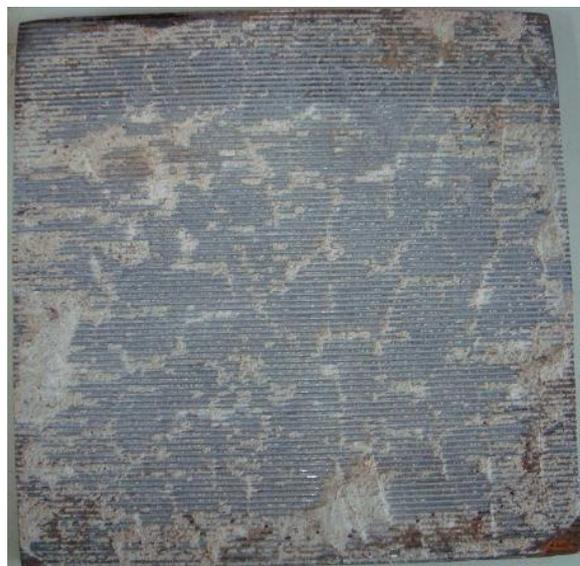


Figura 4.15: Amostra revestida com geopolímero sem wollastonita após exposição a meio corrosivo, com visão do risco (a); visão da placa depois da remoção do revestimento (b); visão com aumento de 20X do risco (c); e visão ampliada 35X da região do risco onde há um sinal de corrosão, após remoção do revestimento (d).

A Fig. 4.16 exibe imagens da amostra com revestimento de geopolímero com 1% de wollastonita após ensaio de corrosão, antes e após a remoção da camada de revestimento.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.16: Amostra revestida com geopolímero com 1% de wollastonita após exposição a meio corrosivo, com visão geral do revestimento (a); visão da placa depois da remoção do revestimento (b); visão ampliada 20X de uma trinca com sinal de corrosão (c); e visão ampliada 25X do substrato, após remoção do revestimento (d).

A Fig. 4.17 exibe imagens da amostra com revestimento de geopolímero com 2% de wollastonita após ensaio de corrosão, antes e após a remoção da camada de revestimento.

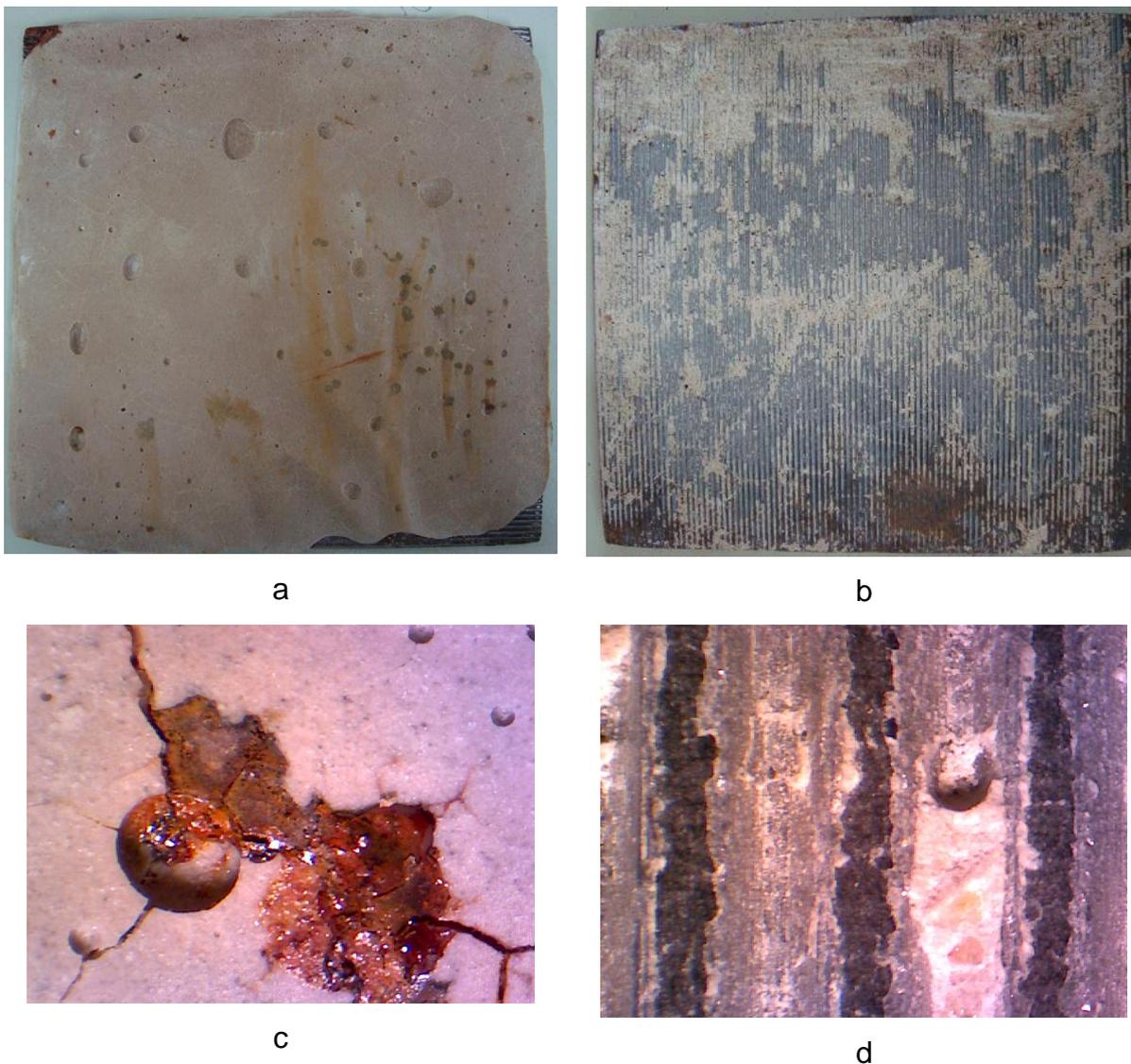


Figura 4.17: Amostra revestida com geopolímero com 2% de wollastonita após exposição a meio corrosivo, com visão geral do revestimento (a); visão da placa depois da remoção do revestimento (b); visão ampliada 20X de uma trinca com sinal de corrosão (c); e visão ampliada 25X do substrato, após remoção do revestimento (d).

As imagens das amostras revestidas com os três tipos de geopolímero, depois de submetidas ao ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina, mostram os seguintes pontos em comum:

- há sinais claros de corrosão sob a camada de revestimento nas bordas do substrato/ revestimento. Essa corrosão deve ter sido causada pela exposição da borda ao agente corrosivo que atacou essa região. O produto de corrosão formado provavelmente foi infiltrado pela solução salina, proporcionando a continuação do processo corrosivo sob o revestimento. A extensão dessa corrosão é proporcional à distância em que o agente corrosivo infiltrou o produto de corrosão.
- há pontos isolados de corrosão longe das bordas, identificados pela coloração característica da corrosão. Esses pontos estão localizados em fissuras existentes na camada de revestimento, indicando que as fissuras são profundas e espessas o suficiente para permitir o contato do meio corrosivo com o substrato de aço.
- ao redor das fissuras e distante das bordas, não há sinal de corrosão do aço. Isso indica que o revestimento de geopolímero, quando não apresenta falha, é eficiente em proteger o substrato ao agente corrosivo, nas condições do ensaio.
- a amostra com o revestimento de geopolímero sem wollastonita mostrou que mesmo uma camada muito fina de geopolímero pode ser formada e ser eficiente para proteger o substrato, como verificado na região do risco feito no revestimento.

## 5. CONCLUSÃO

O estudo avaliou a aplicação de geopolímero Ca,Na,K-PSS preparado como resina para ser usado como revestimento anticorrosivo em substrato de aço. Ensaio relacionados a essa aplicação foram realizados. Os resultados encontrados permitem chegar às seguintes conclusões:

- o geopolímero sofre perda de massa de até 25% quando aquecido, sendo praticamente metade disto até 200°C. Juntamente com a perda de massa, e em decorrência dela, o geopolímero experimenta grande retração dimensional. Porém, em cerca de 570°C, ele sofre expansão provocada pela transição do quartzo presente no agregado miúdo;
- durante o processo de endurecimento do geopolímero em temperatura ambiente, fissuras podem ser geradas na estrutura. Contudo, fissuras profundas e espessas são geradas se o geopolímero é aquecido. Essas fissuras são formadas como resultado das tensões resultantes da retração do revestimento geopolimérico, enquanto o substrato sofre expansão térmica.
- o geopolímero exibiu resistência à abrasão superior àquela de uma resina EPÓXI usada como referência e aderência, medida por teste de arrancamento por tração. Os ensaios demonstraram que a aderência pode ser trabalhada para aplicação do geopolímero em substratos de superfície lisa.
- os testes de corrosão em câmara de névoa salina mostraram que o geopolímero é capaz de proteger o substrato de aço da corrosão, desde que sua estrutura não apresente falhas que permitam o acesso do meio corrosivo ao substrato, como ocorre com as fissuras.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base neste estudo são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- utilizar precursores e ativadores para determinar a melhor eficácia do produto;
- estudar as transformações que ocorrem ao longo do processo de cura;
- avaliar o uso de diferentes fontes de silício e alumínio para a estrutura do geopolímero;
- investigar novas formas de uso para o geopolímero e, conseqüentemente, para o revestimento.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1983) Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina: ABNT NBR 8094. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1996) Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão – Método de ensaio: NBR 7215. Rio de Janeiro.

American Society for Testing and Materials (1992) Standard test methods of salt spray testing: ASTM B-117. Philadelphia.

ALVES, M. F.; CREMONINI, R. A.; DAL MOLIN, D. C. C. A comparasion of mix proportioning methods for high-strength concrete. *Cemente & Concrete Composities*, V. 26, p. 613-621. 2004.

BALAGURU, P.; KURTZ, S.; RUDOLPH, J. Geopolymer for repair and rehabilitation of reinforced concrete beams. Rutgers the State University of New Jersey, Piscataway, 6p. 1997.

BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement & Concrete Research* 35. p.658 - 670. 2005.

BARBOSA, V. F. F. Síntese e caracterização de polissialatos. Tese (Doutorado). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 150 p. 1999.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma introdução*. 7 ed. Rio de Janeiro. LTC, 2008.

CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*. v. 16, p. 205-210. 2003.

COMRIE, D. C., PATERSON, J. H., RITCHEY, D. J. Geopolymer Technologies in Toxic Waste Management. Paper presented at the Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 20 p. 1988.

DAVIDOVITS, J. Syntesis of New High-Temperature Geo-polymers for Reinforced Plastics/Composites, Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA, p. 151-154. 1979.

DAVIDOVITS, J. Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements. Paper presented at the Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France. 1988.

DAVIDOVITS, J. From Ancient Concrete to Geopolymers, Adapted from Arts et Métiers Magazine N° 180, p. 8-16. 1993.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements, Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, V. 1, SRIBM, Kiev, Ukraine , p. 131-149. 1994.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. Geopolymer International Conference. Melbourne, Australia. 16 p. 2002.

DIAS, A. A. Estudo da degradação de argamassa geopolimérica por ácido acético e sulfúrico. Dissertação (Mestrado) – LECIV/ UENF. 133 p. 2008.

GASTALDINI, A. L. G. *et al.*, Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: A technical and economic feasibility study. Construction and Building Materials. v. 23 p. 3411–3419. 2009.

GENTIL, V. Corrosão. 3 ed. Rio de Janeiro. LTC. 1996.

ISO 7253, Paints and varnishes. Determination of resistance to neutral salt spray (fog), ISO, Geneve (1996).

MAURI, J. Estudo da degradação de argamassa geopolimérica por sulfato de cálcio, de sódio e de magnésio. Dissertação (Mestrado) – LECIV/ UENF. 131p. 2008.

MAURI, J.; DIAS, A. A.; CORDEIRO, G. C; DIAS, D. P. Argamassa geopolimérica: estudo da degradação por sulfato de sódio e ácido sulfúrico. Revista Matéria, v. 14, n. 3, p. 1039–1046. 2009.

NICHOLSON, C.; FLETCHER, R.; MILLER, N.; STIRLING, C.; MORRIS, J.; HODGES, S.; MACKENZIE, K.; SCHMUCKER, M. Building innovation through geopolymer technology. Chemistry in New Zealand, p. 3. 2005.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. Pintura industrial na proteção anticorrosiva, LTC. 1990.

OLIVEIRA, F. B. Apostila sobre pinturas. Disponível em <[http://www.dptoce.ufba.br/construcao1\\_arquivos/Apostila%20pintura%2002.pdf](http://www.dptoce.ufba.br/construcao1_arquivos/Apostila%20pintura%2002.pdf)>, acesso em 30 de julho de 2010.

OSÓRIO, P. D. L. Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Moinho, Portugal. 228 p. 2006.

PAIVA, M. D. M. Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor. Tese (Doutorado) – UFRN. 172 p. 2008

PALOMO, A.; LOPEZ, J. Alkaline Activation, Cement & Concrete Research 33, p. 281. 1999.

PINTO, A. T. Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metaucalino. Tese (Doutorado) - Universidade do Minho, Escola de Engenharia Portugal, 456 p. 2004.

PINTO, E. N. M. G. Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo. Dissertação (Mestrado) – UFRN. 96 p. 2007

RODRIGUES, B. A. Corrosão: Apostila curso técnico em química. CETÉS. 47 p. 2010.

SILVA, F. J.; THOMAZ, E. C.; DIAS, D. P.; OLIVEIRA, M. C.; THAUMATURGO, C. Cimento polimérico inorgânico para aplicações civis. Rev. Militar de Ciência e Tecnologia. Vol XVI, n. 3, p. 54-63. Rio de Janeiro. 1999.

SILVA, F. J. Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-Ativada. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 271 p. 2000.

SILVA, R. A.; VERONEZI, A. M.; MANTOVANI, R. A.; ZOREL, H. E.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Identificação e quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tinta látex branca. Eclética Química v. 25. n. 1. 2005.

SILVA, M. L. S. Tintas e Pinturas: um estudo sobre as tintas-plásticas. Monografia de especialização. UFLA. Lavras. 35 p. 2009.

SKAF, T. B. Influência de Matérias-Primas na Microestrutura e Resistência de Compósitos Geopoliméricos. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 118 p. 2008.

SOARES, J. C. Aço-concreto geopolimérico: correlação entre tensão de aderência e comprimento de ancoragem. Dissertação (Mestrado) – LECIV/ UENF. 124 p. 2006.

THOMAZ, E. C. S. Desempenho do concreto geopolimérico. Tese de Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 108 p. 2000.