



ARGAMASSAS CIMENTÍCIAS MODIFICADAS COM POLÍMEROS COMO MATERIAL DE REPARAÇÃO.

Maria S. Ribeiro ¹

¹ NB do DM, LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. Do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa. sribeiro@lnecc.pt

Palavras-chave: argamassas cimentícias; polímeros; reparação

Sumário: Este artigo respeita ao desempenho das argamassas cimentícias modificadas com polímeros (PCMs) como material de reparação. Este tema enquadra-se no estudo de investigação programado do NB/DM do LNEC sobre “Sistemas de Inspeção e de Reparação de Estruturas de Betão Armado” e insere-se na atividade do projeto FCT sobre PCMs. Um trabalho alargado sobre as características das PCMs foi realizado com destaque para três áreas de atuação dos polímeros em argamassas cimentícias: nas resistências à compressão e à tração e na inibição dos fenómenos da carbonatação e da corrosão induzida por carbonatação. As características reológicas das PCMs em função do tipo de aplicação, uma metodologia automatizada para prescrição da sua composição em função do uso pretendido e da durabilidade desejada, bem como a análise da degradação térmica dos polímeros nas CMs após sujeição a elevadas temperaturas, são algumas das novas linhas de investigação.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da Química Orgânica e conseqüentemente da indústria dos materiais poliméricos levou o homem a interrogar a sua aplicação no betão, material com grande aplicação desde o início do século XX. O principal objetivo era melhorar algumas das suas propriedades, nomeadamente fraca resistência à tração, elevada retração de secagem e reduzida resistência química.

A história da investigação e desenvolvimento das argamassas cimentícias modificadas com polímeros (PCMs) iniciou-se na década de 1920. Lefebure publicou, em 1924 [1], o 1º manifesto com o atual conceito de sistema cimentício modificado com dispersões poliméricas aquosas e os seus estudos incidiram na produção de argamassas e betões modificados com latexes de borracha natural de composição prescrita, em que a dosagem de polímero (P) já era definida a partir da dosagem de cimento (C). A partir de finais dos anos 40, com a invenção das dispersões poliméricas sintéticas, a investigação e desenvolvimento das PCMs cresceram intensamente e nos meados dos anos 60 os polímeros sintéticos de estireno-butadieno, poliéster acrílico, policloreto de vinilo e resina epoxídica, entre outros, começaram a ser largamente usados em vários países, particularmente, nos E.U.A., na Alemanha Ocidental, no Japão e em Inglaterra, como polímeros modificadores dos materiais cimentícios.

As dispersões poliméricas aquosas são adicionadas à água de amassadura numa dosagem de 10% a 20% da massa do cimento, permitindo a formação de uma co-matriz cimentícia-polimérica que atua em sinergia: a parte cimentícia, como ligante inorgânico responsável pela estabilidade mecânica; e, a parte orgânica, como “armadura” interna para reforçar a resistência à tração e a ligação nas interfaces, aumentando assim o desempenho comparativamente ao das argamassas cimentícias (CMs). Os polímeros como modificadores cimentícios têm vindo a ser comercializados em quatro categorias com o objetivo de melhorar não só a aderência, mas a impermeabilidade e a ductilidade das CMs. Para além das dispersões poliméricas aquosas, existem os polímeros redispersivos em pó, solúveis em água e polímeros líquidos (resinas). As dispersões poliméricas aquosas têm-se revelado as mais usadas e, em consequência, as que comercialmente se encontram em maior variedade.

Apesar dos diversos estudos desenvolvidos [2, 3, 4] para clarificar e descrever o mecanismo da formação da co-matriz cimentícia-polimérica, o melhor conhecimento deste mecanismo continua a ser uma das linhas atuais de investigação porque potencia a redução da dosagem de polímero a adicionar para se obter igual desempenho e durabilidade da PCM [5, 6, 7], traduzindo-se numa diminuição do custo da argamassa e no aumento do seu campo de aplicação, indo ao encontro da sustentabilidade na construção.

A ação dos polímeros solúveis em água no processo de formação da microestrutura das PCMs tem-se revelado outro dos temas de investigação com grande destaque nas publicações da última década [8, 9], contrariamente à influência das dispersões poliméricas nas CMs já intensamente estudadas [10, 11, 12, 13]. Por um lado, os polímeros solúveis em água mantêm a sua estabilidade sem o recurso a surfatantes, o que representa uma grande vantagem como modificador cimentício pois deste modo não interferem no retardamento do processo de hidratação do cimento e não introduzem ar no interior da argamassa, como acontece com as dispersões poliméricas. Por outro lado, são normalmente usados na razão P/C igual a 4% conferindo igual capacidade de retenção de água e igual melhoramento nas propriedades da mistura fresca das CMs, como acontece para as dispersões poliméricas para P/C a partir de 10%, promovendo deste modo também a sustentabilidade na construção. Por estas razões, o estudo da durabilidade das PCMs com polímeros solúveis em água é identificado como uma prioridade na investigação atual.

A durabilidade das PCMs na reparação de estruturas de betão constitui uma das chaves do desenvolvimento sustentável por prolongar a vida útil das estruturas e reduzir a sua manutenção, conduzindo assim a menores custos e diminuindo o impacto ambiental. Com este objetivo, a investigação deste tipo de materiais também avança no sentido de:

- aumentar o conhecimento da atuação dos polímeros na permeabilidade iónica e na capacidade de ligação aos cloretos em CMs tendo em vista a sua aplicação na proteção da corrosão [14, 15];
- avaliar a degradação térmica ao nível da microestrutura das PCMs e a sua reação a temperaturas elevadas e ao fogo, recorrendo a análises SEM/EDS, TGA, FTIR, entre outras [16, 17];
- clarificar o mecanismo segundo o qual os polímeros epoxídicos, com e sem endurecedor, interagem com as pastas de cimento quando usados como material de reparação ou de colagem [18, 19].

2. INVESTIGAÇÃO E INOVAÇÃO

A crescente atividade do NB/DM do LNEC na área da reparação de estruturas de betão armado, nomeadamente no diagnóstico do estado de degradação incluindo a corrosão induzida por carbonatação ou cloretos, entre outras, e na recomendação de soluções a adotar para a sua reparação conduziu ao desenvolvimento de um estudo alargado sobre a formulação, características e comportamento das PCMs como material de reparação, utilizando os materiais existentes no mercado nacional [20].

Propriedades das PCMs

As dispersões poliméricas aquosas melhoram a trabalhabilidade das misturas cimentícias no estado fresco, para baixas razões A/C, devido aos efeitos dispersante (Fig.1a) e introdutor de ar (Fig.1b) das dispersões, conferidos em parte pelos surfatantes (tensoativos) nelas contidos e pelas próprias partículas poliméricas de forma esférica, potenciando a fácil aplicação das PCMs por projeção ou moldagem. Os surfatantes necessários à estabilidade das dispersões poliméricas têm ainda um terceiro efeito de retardador da presa (Fig. 1c) e, simultaneamente, estes efeitos vão influenciar as propriedades das CMs no estado endurecido.

A exsudação praticamente não ocorre nas PCMs devido à sua capacidade de retenção de água no interior da argamassa (Fig. 2) resultante, não só da parte hidrófila do polímero fixar as moléculas de água na mistura impedindo a sua saída por evaporação ou absorção pelos restantes materiais, mas também devido à barreira física conferida pelo revestimento do filme polimérico formado (Fig 3). Este comportamento traduz-se numa cura interna muito vantajosa para as PCMs, por reduzir a necessidade de um período de cura húmida prolongada e

por contribuir para diminuir a microfissuração da pasta, não só na superfície como nas zonas de interface, refletindo-se também numa melhoria das propriedades das PCMs no estado endurecido.

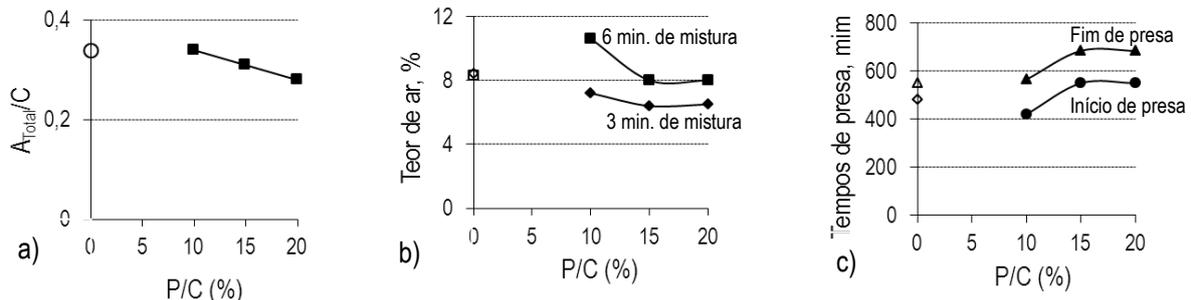


Fig. 1: Variação da A_{Total}/C (a), do teor de ar (ASTM C 1437, ASTM C 231) (b) e do tempo de mistura (NP EN 1387) (c) com a razão P/C em PCMs de estireno-butadieno (SB) e da CM, para igual trabalhabilidade

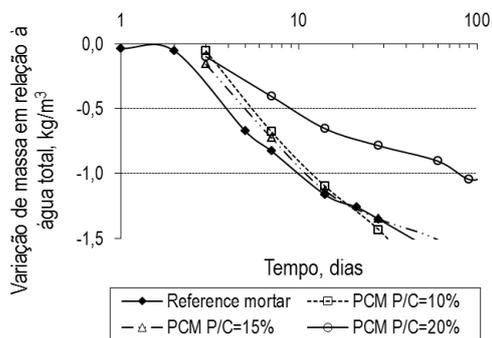


Fig. 2: Perda de água nas idades jovens em PCMs de SB e na CM. Provetes conservados ao ar a 21°C

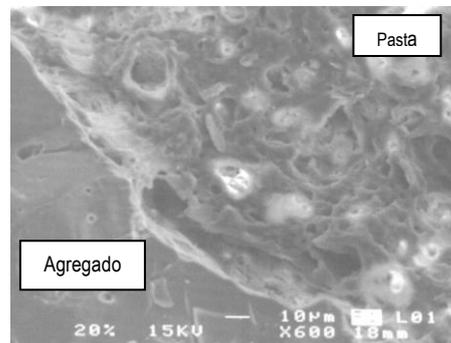


Fig. 3: Revestimento da matriz cimentícia e da zona da interface pasta-agregado pelo filme polimérico de SB 20%

No âmbito do projeto FCT- PTDC/ECM/101810/2008, na obra de reparação da escada exterior de serviço em betão armado com cerca de 60 anos de idade, com degradação generalizada devido ao recobrimento insuficiente e à perda da sua alcalinidade por carbonatação do betão, foram aplicadas duas PCMs, uma com polímero acrílico-estirenado (PCM-AS) e outra com polímero estireno-butadieno (PCM-SB) [21]. Usou-se CEM I 42.5 R, uma mistura de areia natural siliciosa e uma pequena fração de areia de Corroios (areia amarela) passada no peneiro de 5 mm de malha, tendo ainda sido incorporado um saco de 600 g de fibras de polipropileno por cada m^3 de argamassa. A razão P/C foi de 6% para o polímero AS (teor de sólidos de 35%, NP EN 480-8) e de 4% para o polímero de BS (teor de sólidos de 23,5%).

As PCMs de AS e SB foram fabricadas em obra, com uma consistência por abaixamento medida em obra de 11 mm (Fig. 4a) que correspondeu a uma consistência por espalhamento medida em laboratório de 103 mm (Figura 4b). Esta consistência das PCMs permitiu a aplicação por projeção recorrendo ao equipamento de projeção para reboco, via seca, numa única camada com acabamento final a régua e uma espessura que variou entre 30 mm e 50 mm (Fig. 4c). A cura das PCMs foi natural, tendo em conta as condições atmosféricas de chuva e tempo enevoado, e a contribuição do polímero como agente de cura interna. Posteriormente foi aplicado um reboco e, para finalizar, um revestimento por pintura.



Fig. 4: Obra de reparação da escada exterior de serviço: consistência das PCMs medida em obra (método interno) (a) e em laboratório (ASTM C 1437) (b). Aplicação das PCMs por projeção (c)

No Quadro 1 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados nas PCMs e na argamassa cimentícia corrente, não modificada (CM) usada para outros trabalhos não incluídos na reparação. Na CM de CEM II/B-L 32.5 N com maior quantidade de areia de Corroios, para conferir tixotropia à argamassa devido à sua elevada quantidade de argila, e para a mesma quantidade de fibras, o abaixamento em obra foi de 10 mm e a consistência por espalhamento em laboratório de 102 mm.

Dos resultados dos ensaios triplicados realizados em laboratório sobre provetes moldados em obra constatou-se um melhor desempenho da PCM de SB face à PCM de AS:

- a resistência à compressão (EN 12190) da PCM de SB (41,5 MPa), satisfaz o valor especificado na NP EN 1504-3 para a classe estrutural R3 (≥ 25 MPa), a classe mais adequada para a reparação do betão das escadas por tratar-se de um betão de fraca resistência (C8/18);
- o valor médio da tensão de aderência (EN 1542) aos 7 dias foi de 1,2 MPa, valor muito próximo do especificado na NP EN1504-3 para as argamassas estruturais da classe R3 aos 28 dias de idade ($\geq 1,5$ MPa);
- as PCM de As e BS não garantiram a proteção contra a carbonatação (EN 13295) exigida na NP EN 1504-3 às argamassas de reparação estrutural, a menos que lhes seja aplicada uma proteção superficial contra a carbonatação. O reboco aplicado juntamente com o revestimento final por pintura permitirão satisfazer os requisitos de durabilidade estabelecidos na EN 1504-2;
- o coeficiente de capilaridade (EN 13057) da PCM de SB satisfaz o especificado na NP EN 1504-3, de $\leq 0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-0,5}$, enquanto o valor obtido na PCM de As ultrapassa ligeiramente o valor especificado;
- a permeabilidade ao oxigénio (LNEC E 392) da PCM de As considera-se elevada ($\geq 1,0 \times 10^{-16} \text{ m}^2$), sendo uma ordem de grandeza superior à da PCM de SB;
- a porosidade acessível à água por imersão à pressão atmosférica (porosidade aberta) reflete sobretudo os macroporos ($r(m) \geq 10^{-4}$) abertos na superfície das PCMs (poros de compactação e/ou ar introduzido), tendo sido superior na PCM de AS.

Novamente se observou o efeito do polímero na permeabilidade das CMs [22, 23], exibindo uma maior eficácia na redução da absorção capilar, seguida da permeabilidade aos gases e da absorção de água por imersão à pressão atmosférica (LNEC E 394).

À semelhança dos adjuvantes introdutores de ar, o ar introduzido pelos polímeros constitui poros não acessíveis à água ou poros de elevada dimensão (com raio superior a 10^{-4} m) que contribuem para seccionar os poros capilares existentes nas CMs, interrompendo a sucção capilar. Considera-se ainda que, à semelhança dos hidrófugos, o filme polimérico disseminado na matriz cimentícia ao revestir as paredes dos poros capilares altera a tensão superficial capilar e contribui também para reduzir a sucção capilar nas PCMs.

Quadro 1: Resultados dos ensaios sobre as PCMs As e SB e na CM

	PCM-AS	PCM-SB	CM CEM II/B-L 32.5N	Requisitos NP EN 1504-3 para produtos de reparação estrutural	
				R3	R4
Resistência de aderência, MPa	1.1 (7 dias)	1.2 (7 dias)	-	≥ 1.5 (28 dias) aplicado sobre betão de referência	≥ 2.0 (28 dias) NP EN 1766
Resistência à compressão, MPa	21.5	41.5	19.2	≥ 25	≥ 45
Profundidade de carbonatação, mm	18 (56d em câmara)	6 (56d em câmara)	10 (28d em câmara)	≤ betão de referência (≤ 1.5 depois 56 dias na câmara)	≤ betão de referência (≤ 1.5 depois 56 dias na câmara)
Absorção capilar, kg.m ⁻² .h ^{-0.5}	0.565	0.230	2.581	≤ 0.5	≤ 0.5
Resistência à flexão, MPa	5.7	7.7	4.0		
Permeabilidade ao oxigénio, x10 ⁻¹⁶ m ²	5.110	0.543	29.320		
Porosidade acessível à água, %	21.0	17.9	20.5		

Resistências à tração e à flexão versus resistência à compressão

Os resultados obtidos na campanha experimental em laboratório usando CEM I 42.5 R, areia natural siliciosa e uma dispersão aquosa de SB de 65% de estireno (teor de sólidos de 49,8%¹) em que se fez variar a razão P/C: 10%, 15% e 20% [24], permitiram confirmar o decréscimo da resistência à compressão nos primeiros meses (Fig. 5a) mas o aumento da resistência à flexão mesmo antes dos 28 dias de idade (Fig. 5b). Nesta idade, a resistência à tração das PCMs de SB cresceu linearmente com a razão P/C, segundo a equação: $f_{ct} \text{ [MPa]} = 0,16.P/C \text{ [%]} + 1,633$.

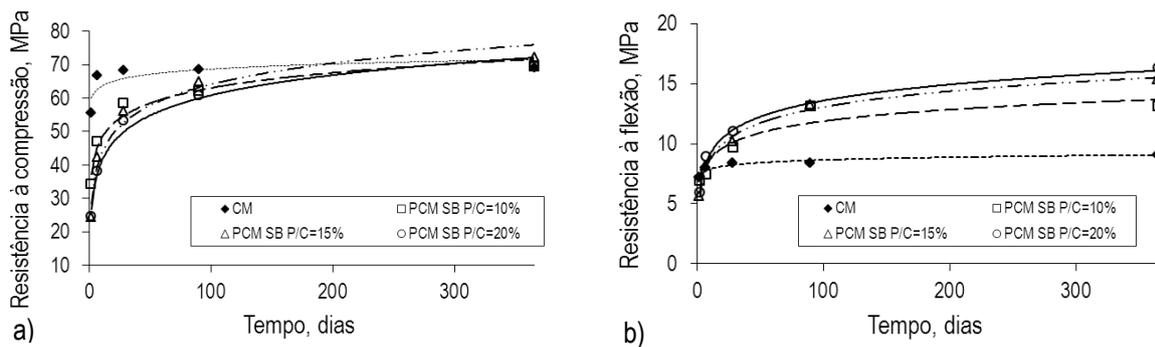


Fig. 5: Desenvolvimento no tempo da resistência à compressão (NP EN 12190) (a) e à flexão (NP EN 196-1) (b) das PCMs de SB com a razão P/C conservadas ao ar a 21°C

O estudo permitiu concluir que a resistência à compressão nas PCMs resulta de um balanço entre o volume de ar introduzido (Fig. 1b) e a redução de água (Fig. 2), resultantes da ação do polímero. O polímero atua como retardador do processo de hidratação do cimento (Fig. 1c), pelo que, o endurecimento nas PCMs é retardado nas primeiras idades, podendo apresentar um maior crescimento nas idades mais tardias (Fig. 5a).

A ação benéfica dos polímeros nas resistências à tração e à flexão das CMs considera-se resultar do atrofiamento dos cristais de CH nos poros (Fig. 6) e, sobretudo na zona de transição da interface pasta-agregado devido ao filme polimérico formado preferencialmente nessas zonas por serem as zonas de acumulação de água [25, 26, 27, 28]. Ainda, a menor densidade de microfissuras na interface pasta-agregado e à superfície devida à maior retenção de água no interior da argamassa (cura interna, Fig. 2) [29, 30] diminuindo a retração de secagem [12, 31] (Fig. 7a), associada à menor rigidez da co-matriz cimentícia polimérica devido ao menor módulo de elasticidade [12, 32] (Fig. 7b), são os fatores de grande influência no desenvolvimento da resistência à tração e consequentemente à flexão e que estão na origem desta melhoria.

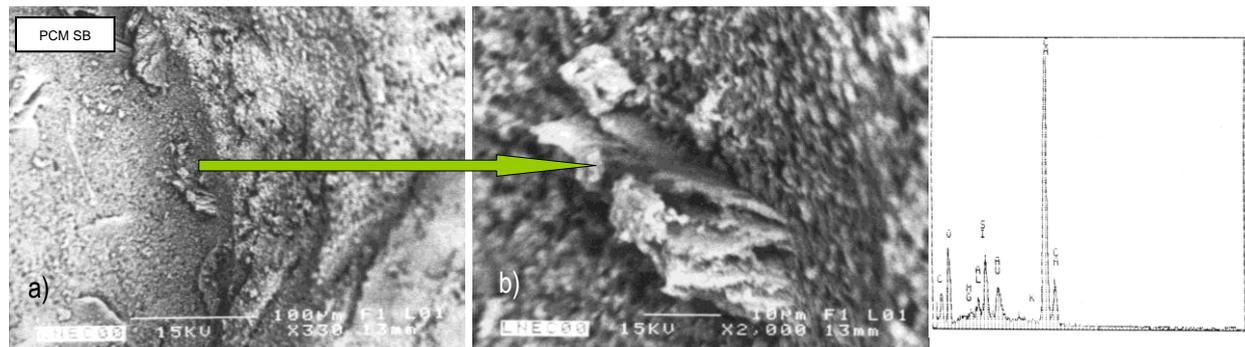


Fig. 6: Cristais de CH pouco desenvolvidos e semi-orientados num poro da PCM de SB com P/C= 10%. Espectro EDS do cristal de CH formado

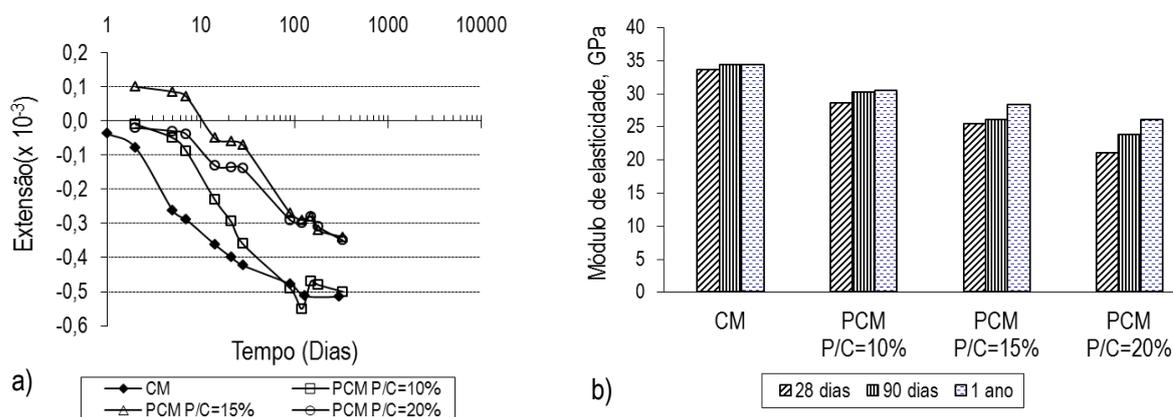


Fig. 7: Resultados da retração de secagem livre ao ar a 21°C e do módulo de elasticidade em compressão em PCMs de SB e na CM

Inibição da carbonatação

A redução da quantidade de CH na zona de transição da interface pasta-agregado e nos poros (Fig. 6), associada à barreira física conferida pelo revestimento do filme polimérico na matriz cimentícia (Fig. 3) e às características da estrutura porosa eventualmente mais refinada [23, 33, 34], são fatores responsáveis pelo aumento da resistência à carbonatação das PCMs com a razão P/C (Fig. 8).

Com o objetivo de avaliar a proteção conferida pelas PCMs contra a carbonatação foi realizado um estudo sobre a evolução da carbonatação das PCMs em laboratório e em ambiente natural protegido da chuva (XC3, NP EN 206-1). Foram utilizados polímeros de quatro famílias poliméricas distintas: SB, AS, EP (epóxidica) e VAC (acetato de vinilo); e, da família polimérica SB, a mais comercializada no mercado nacional, ensaiaram-se cinco dispersões de diferentes fabricantes (SB1, SB2, SB3, SB4 E SB5). A CM (P/C=0%) e duas argamassas cimentícias de reparação pré-misturadas existentes no mercado nacional recomendadas para reparações estruturais (A1 e A2) foram ensaiadas como argamassas de referência.

O estudo permitiu concluir que a razão $(A_{Total} + V_{ar})/C$ (A_{Total} - soma da água adicionada na amassadura e da água contida no polímero; V_{ar} - volume de ar da argamassa no estado fresco) é um bom parâmetro aferidor da porosidade acessível à água nas PCMs, por permitir contabilizar a ação diferenciada dos polímeros como plastificantes e introdutores de ar.

Com base nos resultados obtidos no ensaio de carbonatação acelerado (EN 13295, 5% CO_2 a $23 \pm 3^\circ C$ e $60 \pm 5\%$ HR) foram calculados os coeficientes de carbonatação das argamassas e constatou-se um aumento da resistência à carbonatação com a diminuição da razão $(A_{Total} + V_{ar})/C$ (Fig. 8a) e com o aumento da razão P/C (Fig.8b). Observou-se ainda que, embora o CO_2 entre para o interior da argamassa, para a mesma

permeabilidade (igual razão $(A_{Total}+V_{ar})/C$), a carbonatação das PCMs de SB foi a menor (Fig. 8c), revelando terem sido os polímeros de SB (Fig. 9) os mais eficazes na redução da carbonatação das CMs.

O fenómeno observado pode encontrar explicação no facto do polímero de SB ao revestir os cristais, nomeadamente os de CH (Fig. 3, Fig. 6), tender a inibir ou a retardar a sua reação com o CO_2 , pelo que, não ocorre redução da alcalinidade da solução dos poros comportando-se o CO_2 passa a como se fosse um gás inerte [1]. Por outro lado, pode haver características da estrutura porosa, nomeadamente um maior refinamento dos poros e/ou os poros mais finos encontrarem-se ainda saturados, devido à maior dificuldade da água em evaporar pelo efeito de cura interna dos polímeros (Fig. 2), o que torna a difusão do CO_2 10^{-4} vezes menor.

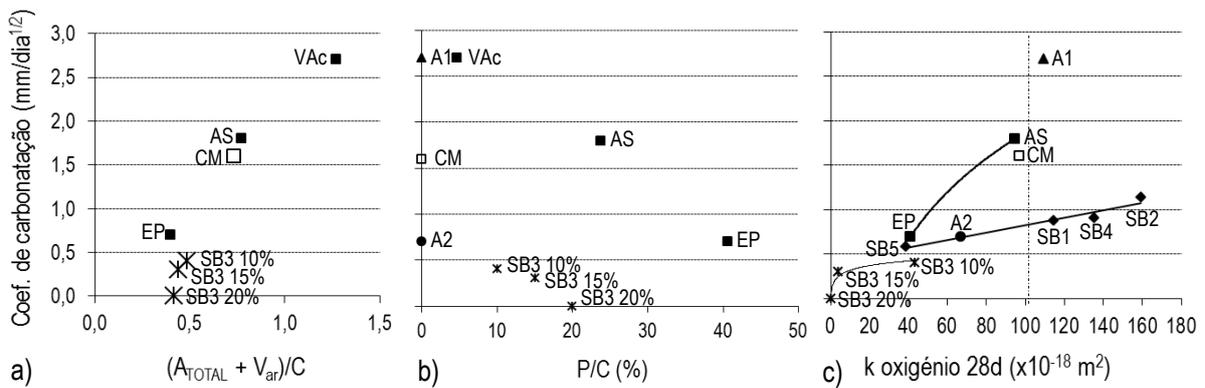


Fig.8: Coeficiente de carbonatação acelerada versus razões $(A_{Total}+V_{ar})/C$ (a); P/C (b); e, K oxigénio (c), em PCMs de VAc, AS, EP, SB3 – P/C=10, 15 e 20% e nas argamassas de referência CM, A1 e A2

Como referido, o filme polimérico formado ao revestir a matriz cimentícia e a estrutura porosa das CMs tende a impedir a reação do CH com o CO_2 , mas mantém a permeabilidade da argamassa ao CO_2 pois não obstrói os poros. Por outro lado, a presença do polímero altera a humidade relativa da argamassa cimentícia. Estas são algumas das razões que permitiram concluir que a adição de polímero invalida a aplicação direta do modelo de carbonatação em função da permeabilidade ao ar, desenvolvido por Parrott et al. [36].

Verificou-se ainda que o ensaio acelerado de carbonatação se ajusta melhor à realidade para as CMs do que para as PCMs.

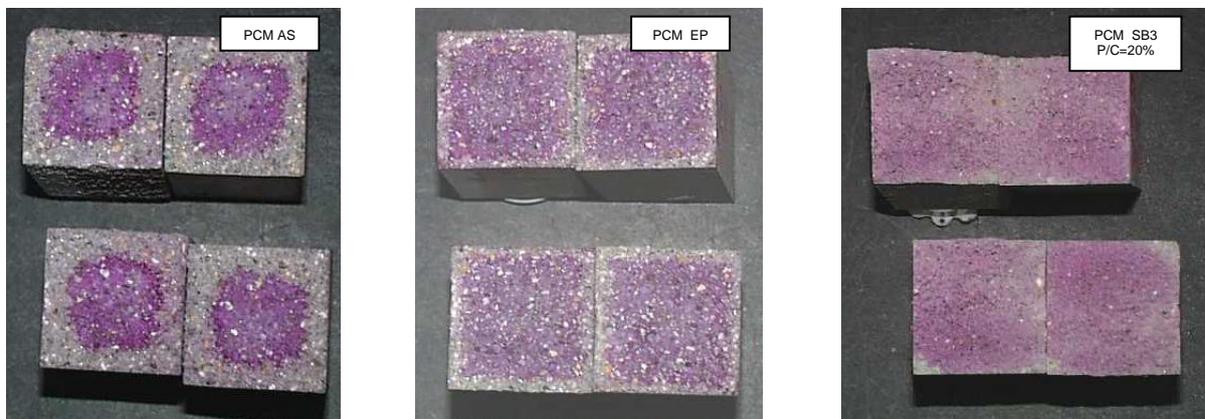


Fig. 9: Profundidade de carbonatação acelerada em provetes de PCMs de AS, EP e SB

Prevenção da corrosão

Reconhecida a importância dos polímeros na redução da profundidade de carbonatação (Fig. 8 e Fig. 9) e no aumento da resistividade elétrica das CMs, por o polímero constituir um elemento não condutor da corrente elétrica e poder reduzir a concentração iônica da solução intersticial, propriedades estas relevantes para a progressão da corrosão do aço no interior das CMs, pretendeu-se estudar a ação das PCMs na prevenção da corrosão das armaduras induzida por carbonatação [37, 38].

Neste estudo, inserido também no âmbito do projeto FCT- PTDC/ECM/101810/2008, foram ensaiadas PCMs de SB (teor de sólidos 33,7%, EN 480-8) e AS com P/C=15%, usando CEM I 42.5 R, areia siliciosa natural do norte do país e os aços A400NR, de 8 mm de diâmetro corrente na construção, e inoxidável com 12 mm de diâmetro. A Fig. 10 apresenta, de forma esquemática, os provetes utilizados na monitorização da corrosão a partir da corrente galvânica na macrocélula embebida nas PCMs.

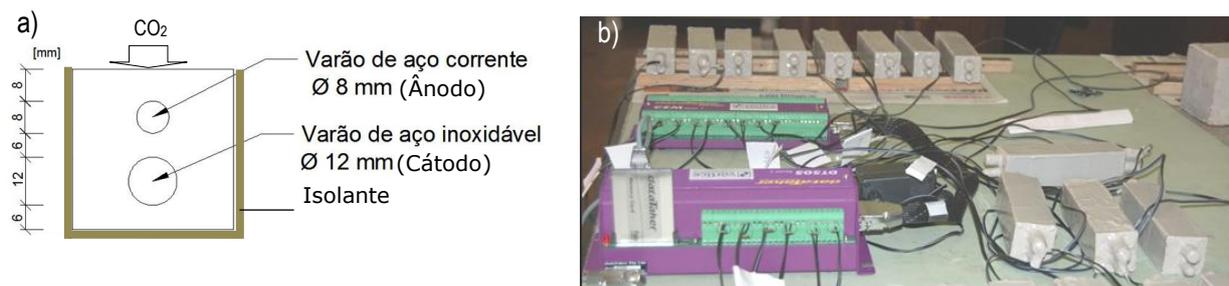


Fig. 10: a) Esquema representativo da monitorização da corrosão; b) Sensor baseado no estudo de Raupach

Tendo sido imposta uma razão A_{Total}/C igual para todas as argamassas, dada a influência do teor de humidade da argamassa nos fenómenos de carbonatação e de corrosão, as PCMs de SB e AS exibiram uma fluidez muito superior à da CM, apesar da adição de um superplastificante à CM, bem como uma maior porosidade acessível à água ($(A_{Total} + V_{ar})/C$) (Fig. 11a), resultantes dos efeitos plastificante e introdutor de ar dos polímeros.

Por esta razão, a profundidade de carbonatação acelerada (EN 13295, 5% de CO₂, 65% R.H. e 21±2 °C) foi menor na CM com a menor razão $(A_{Total}+V_{ar})$, atingindo apenas de 8 mm (Fig. 11b, Fig.12a). Na PCM de SB a carbonatação atingiu a profundidade de 25 mm (Fig. 11b, Fig.12b) e, a carbonatação dos provetes da PCM de AS foi total, de 40 mm (Fig. 11b, Fig.12c).

A absorção de água por imersão à pressão atmosférica (LNEC E 394) foi menor nas PCMs (Fig. 12a) e o polímero AS revelou-se novamente o mais eficaz na redução da absorção capilar (EN 13057, Fig. 12b). Admite-se que este elevado desempenho do polímero AS terá resultado da presença de poros não acessíveis à água (porosidade fechada) ou poros de elevada dimensão (com raio superior a 10⁻⁴m) no interior da PCM que contribuíram para interpor a sucção capilar associado ao efeito hidrofugante do polímero, contribuindo para reduzir também a energia livre da superfície das paredes dos capilares.

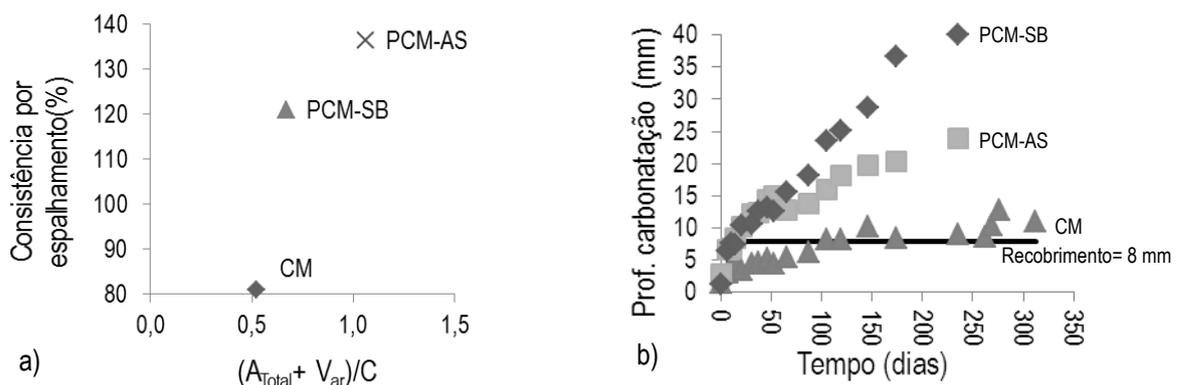


Fig. 11: a) Consistência por espalhamento versus $(A_{Total}+V_{ar})$; b) Profundidade de carbonatação em câmara acelerada

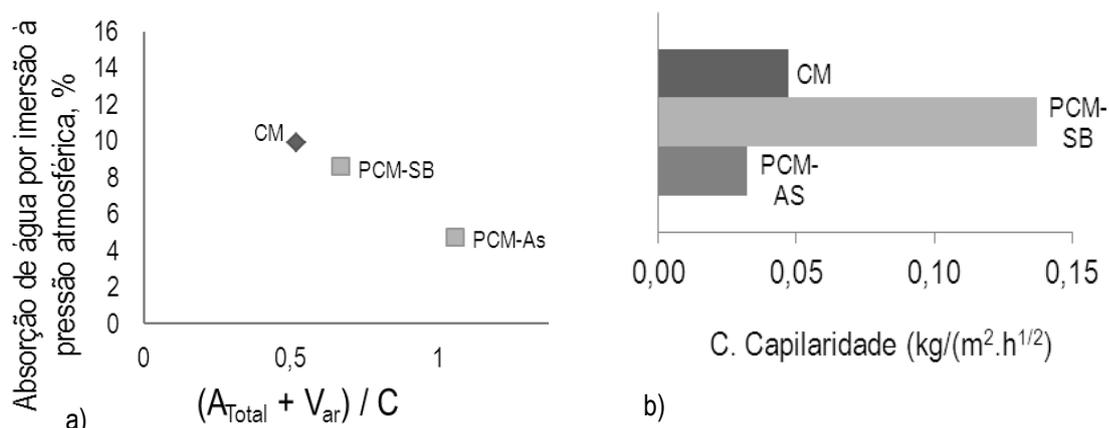


Fig. 12: Absorção de água por imersão à pressão atmosférica (a); Coeficiente de absorção capilar, nas PCMs e CM

Após atingida a carbonatação do recobrimento de modo a despassivar as armaduras (Fig. 11b), a corrosão foi induzida em câmara húmida (90% HR e 38°C) durante 12 dias [37] e após dois ciclos de secagem-molhagem (Fig. 13): 14 dias em câmara húmida, seguido de 17 horas em imersão a $18 \pm 2^\circ C$, e de 14 dias ao ar da sala condicionada a $18 \pm 2^\circ C$ [38].

Para avaliar a velocidade da corrosão das armaduras foi utilizado um método semi-quantitativo através do uso de um sensor (Fig. 10b) de corrosão baseado em corrente galvânica em macrocélulas. Este tipo de sensor tem vindo a ser investigado por vários autores como Raupach [39], que demonstrou a validade deste método. Na Fig. 13 observa-se a evolução no tempo da intensidade da corrente do aço no interior das argamassas, com um valor antes do início da corrosão da ordem de μA ($1 \times 10^{-9} A$) que aumenta significativamente quando se inicia a corrosão.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem uma ação benéfica dos polímeros na progressão da corrosão, tendo em conta que os maiores valores da intensidade da corrente ocorreram na CM (Fig. 13a). A menor intensidade de corrente nas PCMs, sobretudo na PCM de AS (Fig. 13c), poderá dever-se ao facto do carbonato de cálcio resultante da carbonatação dos provetes de ensaio ter contribuído para colmatar parte da estrutura porosa dificultando o acesso da água na estrutura porosa, associado ao efeito de barreira física conferido pelo revestimento do filme polimérico na rede capilar. Por outro lado, a co-matriz cimentícia-polimérica de AS terá sido mais efetiva na redução da mobilidade iónica, tendo em conta a menor absorção de água por capilaridade (Fig. 12b) e por imersão (Fig. 12a).

Julga-se que a velocidade de corrosão foi inferior nas PCMs devido à formação de uma película protectora sobre a superfície dos varões que impede as reacções electroquímicas envolvidas no processo de corrosão. Esta hipótese irá ser avaliada com base em análises por Microscopia de Força Atómica e por estudos com Impedância Electroquímica Localizada e Espectrometria de Emissão Ótica de Descarga Luminescente.

Após o período de indução da corrosão, a análise visual relativa aos produtos resultantes da corrosão do aço na superfície de fratura dos provetes (Fig.13b) estava coerente com os resultados obtidos na medição de intensidade da corrente (Fig. 13a). O aço dos provetes da CM apresentaram corrosão mais acentuada, seguida da dos provetes da PCM de SB, enquanto o dos três provetes da PCM de AS não sofreram corrosão.

As imagens ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) e a microanálise de raios X por dispersão em energias (EDS) da microestrutura dos óxidos de ferro resultantes da corrosão revelaram diferentes morfologias dos produtos da corrosão nas PCM de SB e na CM. Os produtos da corrosão formados na PCM de SB eram menos desenvolvidos, mais dispersos e amorfos, enquanto na CM apresentavam formas globular e do tipo roseta.

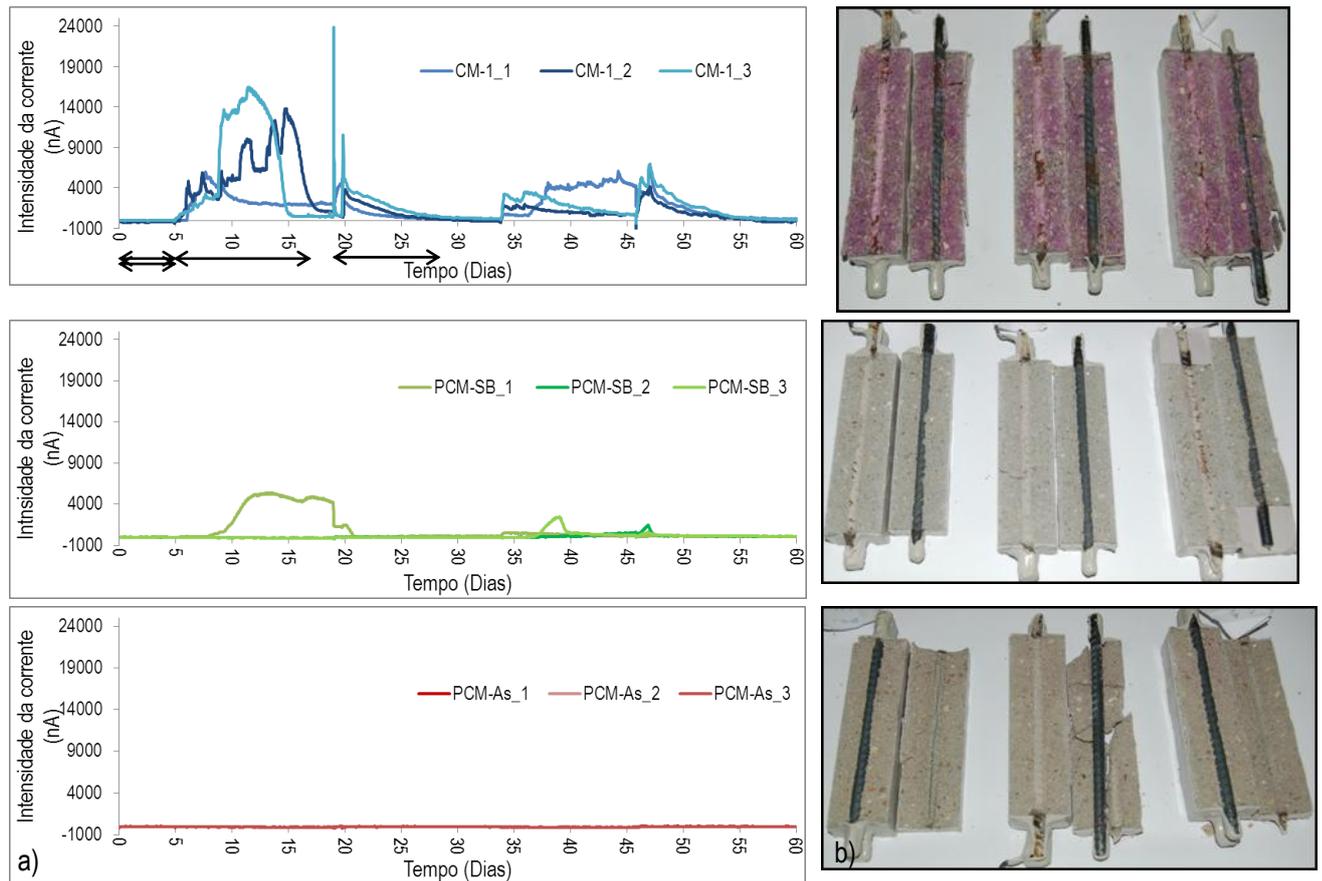


Fig. 13: a) Evolução da intensidade da corrente no tempo durante dois ciclos de secagem-molhagem, após a despassivação das armaduras. b)Aspetto dos produtos da corrosão do aço na superfície de fratura dos provetes após pulverização com fenolfetaleína

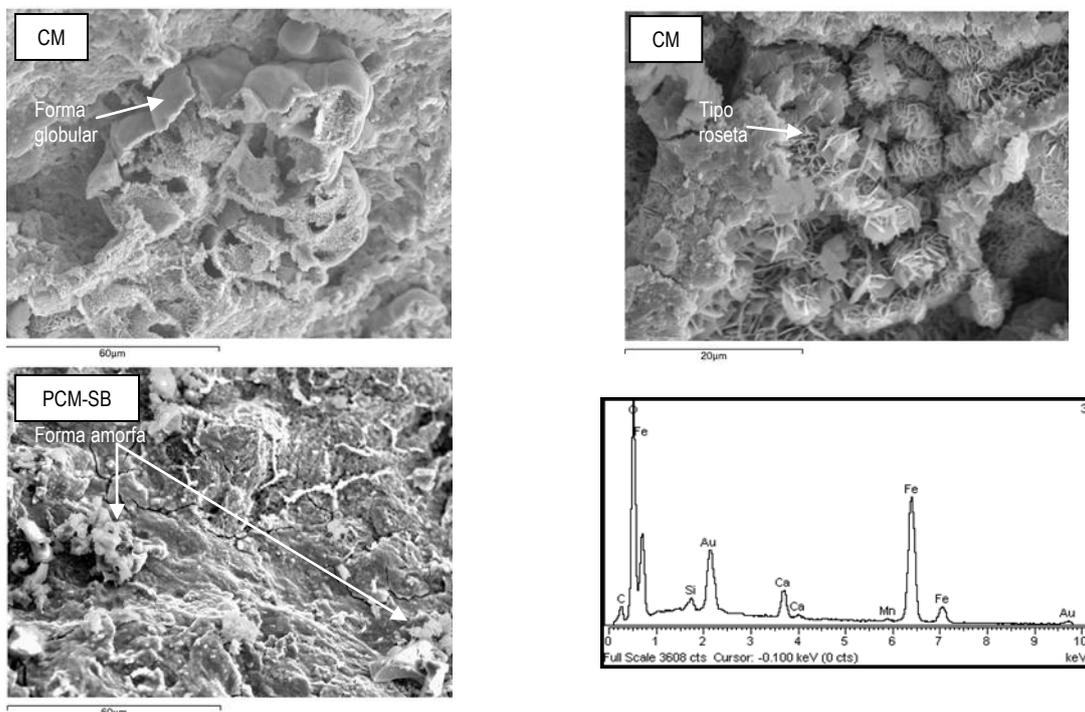


Fig. 14: Imagens MEV dos óxidos de ferro na CM e na PCM-SB e espectro EDS obtido na área de depósito dos óxidos

AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo apoio financeiro concedido no âmbito do projecto FCT PTDC/ECM/101810/2008.

REFERÊNCIAS

- [1] Ohama, Y. – *Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes*. ACI Materials Journal. 84, 6 (1987) 511-518.
- [2] Ohama, Y. - *Handbook of Polymer-modified Concrete and Mortars. Properties and Process Technology*. Noyes Publications, New Jersey, U.S.A, 1995, 236 p.
- [3] Afridi, M.U.K. et al. - *Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars*. Cement and Concrete Research. 33 (2003) 1715–1721.
- [4] Beeldens A. et al. - *From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer-modified concrete*. Materials and Structures. 38 (2005) 601-607.
- [5] Betioli A .M. et al. - *Chemical interaction between EVA and Portland cement hydration at early-age*. Construction and Building Materials. 23 (2009) 3332–3336.
- [6] Gretz M., Plank J. - An ESEM investigation of latex film formation in cement pore solution. Cement and Concrete Research (2010). Disponível em <http://ees.elsevier.com/CEMCON/default.asp>.
- [7] Tian Y. et al. - *An investigation on the microstructure formation of polymer modified mortars in the presence of polyacrylate latex*. Int. RILEM Conference on Advances in Construction Materials Through Science and Engineering, Hong Kong, 2011.
- [8] Knapen E., Gemert V. D. - *Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers*. Cement and Concrete Research. 39 (2009) 6–13.
- [9] Lin S.T. et al. - *Effect of water soluble polymers on the early age shrinkage of cementitious composites by using the ring test method*. Materials Chemistry and Physics. 121 (2010) 440–446.
- [10] Fowler D.W. - *Polymers in concrete: a vision for the 21st century*. Cement & Concrete Composites. 21 (1999) 449-452.
- [11] Barluengaa G., Hernández-Olivares F. - *SBR latex modified mortar rheology and mechanical behavior*. Cement and Concrete Research. 34 (2004) 527–535.
- [12] Ribeiro M.S. et al. – *Styrene-butadiene polymer action on compressive and tensile strengths of cement mortars*. Materials and Structures. 41 (2008) 1263-1273.
- [13] Medeiros M.H.F. et al. - *Influence of EVA and acrylate polymers on some mechanical properties of cementitious repair mortars*. Construction and Building Materials. 23 (2009) 2527–2533.
- [14] Yang Z. et al.- *Effect of styrene-butadiene rubber latex on the chloride permeability and microstructure of Portland cement mortar*. Construction and Building Materials. 23 (2009) 2283–2290.
- [15] Lohaus L., Weicken H. - *Polymer-modified mortars for corrosion protection at offshore wind energy converters*. 13th Int. Congress on Polymers in Concrete. Funchal: Madeira, 2010, p.431-436.
- [16] Alonso C. - *Assessment of post-fire reinforced concrete structures. Determination of depth of temperature penetration and associated damage*. Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II – Alexander et al. (eds), 2009. p.199-200.
- [17] Muhammada B., et al. - *Elastomeric influence of natural rubber latex on cement mortar at high temperatures using thermal degradation analysis*. Construction and Building Materials (2010). Disponível em <http://ees.elsevier.com/CEMCON/default.asp>.
- [18] Naderi M. - *Adhesion of Different Concrete Repair Systems Exposed to Different Environments*. The Journal of Adhesion (2010). Disponível em <http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713453635>.
- [19] Djouani F. et al., *Cement paste–epoxy adhesive interactions*. Construction and Building Materials (2010). em <http://ees.elsevier.com/CEMCON/default.asp>.

- [20] Ribeiro M.S. - *Argamassas cimentícias modificadas com adjuvantes poliméricos – composição e características*. Tese Doutorado. IST, UTL, Lisboa, 2004, 502 p.
- [21] Ribeiro M.S. - *The use of polymer cement mortar in the rehabilitation of service stairs in Lisbon, Portugal*. 2nd Int. Symposium on Service Life Design for Infrastructures. Delft, Netherlands, 2010. p. 4-6.
- [22] Dhir R.K. et al. – *Durability of “self-cure” concrete*. Cement and Concrete Research. 25 (1994) 1153-1158.
- [23] Ramli M, Tabassi A.A. - Effects of polymer modification on the permeability of cement mortars under different curing conditions: A correlational study that includes pore distributions, water absorption and compressive strength. Construction and Building Materials 28 (2012) 561–570. Disponível em www.elsevier.com/locate/conbuildmat.
- [24] Ribeiro, M.S. - Styrene-Butadiene Polymer Action on Compressive and Tensile Strengths of Cement Mortars. Materials and Structures, 41 (2008) 1263-1273.
- [25] Afridi, M.U.K. et al. - *Morphology of Ca(OH)₂ in polymer-modified mortars and effect of freezing and thawing action on its stability*. Cement and concrete Composites. 12 (1990) 163-173.
- [26] Afridi M.U.K. et al. - *A note on the comparison of crack resistance of Ca(OH)₂ crystals of unmodified and polymer-modified mortars in carbonated atmosphere*. Cement and Concrete Research. 31 (2001) 1643–1645.
- [27] Janotka I. et al. – *Behavior of Ca(OH)₂ in the presence of the set styrene-acrylate dispersion*. Cement and Concrete Research. 26 (1996) 11, 1727-1735.
- [28] Wang R., Wang, P. - *Hydration of cement in the presence of SBR dispersion and powder*. 13th International Congress on Polymers in Concrete. Funchal: Madeira, 2010. p. 109-115.
- [29] Hassan K.E. et al. – *Compatibility of repair mortars with concrete in a hot-dry environment*. Cement & Concrete Composites. 23 (2001) 93-101.
- [30] Courard L. - Parametric study for the creation of the interface between concrete and repair products. Materials and Structures. 33 (2000) 65-72.
- [31] Park D.- *Drying effect of polymer-modified cement for patch-repaired mortar on constraint stress*. Construction and Building Materials. 23 (2009) 434–447.
- [32] Bode K., Dimming-Osburg A. – *Shrinkage properties of polymer-modified cement mortars (PCM)*. 13th International Congress on Polymers in Concrete. Funchal: Madeira, 2010. p. 89-94.
- [33] D.A. Silva D.A. et al. - *Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers*. Cement and Concrete Research. 31 (2001) 1177–1184.
- [34] Diamond S.- *Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials*. Cement and Concrete Research. 30 (2000) 1517-1525.
- [35] Ribeiro M.S. – *Materiais de reparação de estruturas de betão. Modelação experimental de uma argamassa à base de ligante inorgânico*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Construção pela Universidade Técnica de Lisboa no âmbito do protocolo TST e o LNEC, 1995, 238 p.
- [36] Parrott L. et al – CEN TC 104/ WG1 / Panel 1, Paper N°62, 1992, 34 p.
- [37] Dias T. et al. – *Polymer cement mortar in repair. Action on corrosion rates*. ICDS12-International conference Durable Structures: from construction to rehabilitation. Lisbon, Portugal, 2012, p.
- [38] Dias T. et al. - *Polymer action on corrosion rates of steel in cement mortar*. In 2nd International conference on Microstructure related Durability properties of Cementitious Composites. Amsterdam: Delft, 2012. p.171.
- [39] Raupach, M. - *Monitoring system for the penetration of chlorides, carbonation and the corrosion risk for the reinforcement*. Construction and Buildings Materials. 11 (1997) 207-214.