



Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

**Resina de Líquido da castanha de caju (LCC) utilizada para  
redução da permeabilidade de superfícies de concreto**

**Francisco Cardoso Figueiredo**

Tese de Doutorado

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

Orientador

**Teresina-PI**

**2016**

**Francisco Cardoso Figueiredo**

**Resina de Líquido da castanha de caju (LCC)  
utilizada para redução da permeabilidade de  
superfícies de concreto**

Tese de Doutorado apresentada à Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Biotecnologia – Área de Concentração: Biotecnologia em Produtos Naturais.  
Orientador: Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior.

**TERESINA**

**2016**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial do CCN

F476r     Figueiredo, Francisco Cardoso.  
            Resina de líquido da castanha de caju (LCC) utilizada para redução da permeabilidade de superfícies de concreto / Francisco Cardoso Figueiredo – Teresina, 2016.  
            95f.: il. color

            Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Rede Nordeste de Biotecnologia - Renorbio, 2016.  
            Orientador: Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior.

            1. Biotecnologia. 2. Matéria-prima – Líquido da Castanha de Caju. I. Título.

CDD 660.6

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA  
Campus Universitário "Ministro Petrônio Portella" – Bairro Socopo – Centro de Ciências Agrárias - CCA  
Telefone: (86) 3217-3331 – e-mail: renorbio@ufpi.edu.br  
CEP 64049-550 – Teresina-PI

## FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE

ALUNO: FRANCISCO CARDOSO FIGUEIREDO

TÍTULO DO PROJETO: "Resina de Líquido da castanha de caju (LCC) utilizada para redução da permeabilidade de superfície de concreto".

PROFESSOR ORIENTADOR: Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

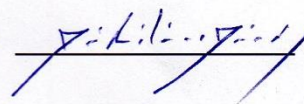
BANCA EXAMINADORA:

CONCEITO

ASSINATURA

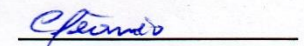
Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior, UFPI  
(Presidente)

SATISFATORIO



Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima - UFPI  
(Examinador)

SATISFATORIO



Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos - UFPI  
(Examinadora)

satisfatório



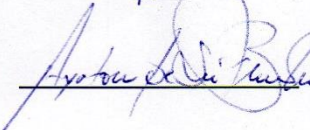
Profa. Dra. Maria de Lourdes Teixeira Moreira - UFPI  
(Examinadora)

satisfatório



Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim - UFPI  
(Examinador)

Satisfatório



DATA DA AVALIAÇÃO: 13 de maio de 2016.

HORÁRIO: 09:00

LOCAL: Auditório da Química

## AGRADECIMENTOS

A minha mãe Maria Erodete e meu pai José Medeiros (in memoriam), aos meus irmãos Henrique, Eduardo (in memoriam), Helena, João Luís, Elenir e Eliane, enfim, a toda família pelo incentivo e constante torcida para o meu sucesso;

Aos meus amigos que de modo especial contribuíram com este trabalho, tornando meus dias mais saudáveis.

Ao Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior, pelas orientações e discussões durante todo o percurso da minha formação acadêmica, assim como as críticas e entusiasmo no decorrer das atividades de todos os trabalhos desenvolvidos.

À IPEC, por todo o apoio e confecção de todas as estruturas de concreto;

À ELETROBRAS Distribuição PiauÍ, pelo apoio financeiro;

À EUROCAJU, pelo fornecimento da matéria prima;

Ao SENAI, pelos ensaios;

Ao Laboratórios da UFPI: LIMAV, LAUREMN e LBM;

De maneira especial ao grupo de Bioeletroquímica da UFPI em nome de dois grandes pesquisadores, Helson Ricardo e Suely Melo, pela amizade! Que Deus os abençoe abundantemente;

À Família Sindoca, em nome de Marcio Duda e Ana Gardênia pela União;

Ao RENORPÁO pela noite de estudos.

## RESUMO

A biotecnologia desempenha um papel importante no desenvolvimento de diversos produtos fundamentais à sociedade. Desde aditivos para combustíveis/concretos, os fármacos e etc., todavia, alguns produtos necessitam de constantes melhorias. No caso do concreto, que é um material intrinsecamente poroso, pode apresentar patologias decorrentes dos vazios, que facilitam a penetração de fluidos no seu interior e permitir a degradação por corrosão. O grande desafio da tecnologia de concreto atualmente parece ser aumentar a durabilidade das estruturas. Uma das alternativas é a redução da permeabilidade e através da diminuição da porosidade, preservando as características superficiais. Nesse contexto, o trabalho foi desenvolvido com o objetivo de agregar valores à cadeia produtiva do agronegócio da cultura do caju, utilizando um subproduto, o Líquido da castanha de caju (LCC técnico), com a finalidade de reduzir a porosidade dos concretos aparentes. Isto se tornou possível porque o LCC pode ser polimerizado através da síntese de condensação, utilizando-se o formaldeído, para obter-se uma resina termofixa, que dissolvida em um solvente adequado foi aplicada sobre a superfície do concreto curado há 28 dias. Na preparação da resina, desenvolveu-se uma síntese que permite prolongar o tempo de cura. A nova síntese permitiu aplicar, diversas técnicas de pintura e com segurança, a resina aos CP's. A resina foi caracterizada por diversas técnicas físico-químicas (Solubilidade, FTIR, RMN, MEV e TG). As análises permitiram acreditar que o mecanismo de síntese é o proposto no trabalho, em concordância com a literatura. E finalmente, a resina foi aplicada pura e dissolvida em biodiesel, em CP's cilíndricos de 10x20 cm. Sobre os CP's foram realizados ensaios de absorção de água e índice de vazios, resistência à compressão e análise de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos para os ensaios de absorção de água foram 1,87% e 0,81% e índice de vazios 4,58% e 1,98%, para resina pura e solução de resina/biodiesel respectivamente, de acordo com a norma NBR 9778/2009, mostrando redução da permeabilidade à água e porosidade, obtendo um concreto durável. O rendimento da aplicação da resina pura foi 3,5 m<sup>2</sup>/Kg, já a da solução resina/biodiesel foi 5 m<sup>2</sup>/kg, sugerindo um produto de alto valor agregado e com viabilidade econômica.

Palavras-Chave: Líquido da Castanha de Caju, Concreto, Impermeabilizante

## ABSTRACT

Biotechnology plays an important role in the development of many products considered essential to society. Some of these products, like additives, fuels, drugs and concrete need to have its properties continuously improved. Concrete is an intrinsically porous material that may present pathologies originated from voids. These favor the penetration of fluids into concrete's inner parts and promote its degradation by corrosion. The great challenge of present concrete technology seems to be the endeavour to increase structures' durability. One of the alternatives is the reduction of permeability, through the mitigation of porosity, the preservation of the superficial characteristics. In this context, this work was developed with the aim of earning value to the productive chain of cashew agrobusiness by making use of a subproduct, the cashew nut liquid (technical CNL), with the objective of reducing apparent concrete's porosity. This was possible because the CNL can be polymerized through condensation synthesis with the use of formaldehyde to obtain a thermoset resin. That was solved into an adequate solvent and applied over the surface of concrete samples cured for 28 days. A synthesis that increase the curing time was developed during the preparation of the resin, which was identified by the use of many physical-chemical techniques (solubility, "FTIR", MRI, SEM and "TG"). The analysis led to the conclusion that it is likely that the synthesis mechanism is the one proposed in this work, which is in agreement with the literature. The resin was applied in two different conditions, pure and solved in biodiesel, in cylindrical concrete samples of 10x20 cm. These were submitted to tests of water absorption, emptiness index, resistance to compression and scanning electron microscopy analysis. The results achieved for the water absorption and emptiness index tests conducted with the pure resin were 1,87% and 4,58%, respectively. When the same tests were conducted with the resin/biodiesel solution, the results achieved were 0,81% and 1,98%, respectively, proving the reduction of water permeability and porosity. The tests were conducted in agreement with the NBR 9778/2005 standard. The efficiency of application for the pure resin was 3.5 m<sup>2</sup>/Kg, whereas for the resin/biodiesel solution was 5 m<sup>2</sup>/kg. Such results demonstrate the economic viability and high earned value of the product.

Key-words: Cashew Nut Liquid, Concrete, Waterproofing.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACC – Amêndoa da castanha de caju  
LCC – Líquido da castanha de caju  
TGA – Análise termogravimétrica  
DTG – Termogravimétrica Derivada  
A/C – Relação água/cimento  
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento  
CNSL – *Cashew nut shell liquid*  
CAA – Classes de Agressividade Ambiental (CAA)  
pH – potencial hidrogeniônico  
FTIR – *Fourier Transformer Infrared Spectroscopy*  
RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
NMP – Metilpirrolidona  
MPa – Mega Pascal  
cP – centipoise  
CIP – Concreto Impregnado de polímeros  
PC – Concreto polimérico  
C3A – Aluminato tri- cálcico  
M<sub>sr</sub> – Massa do CP com solução (resina/biodiesel)  
M<sub>r</sub> – Massa do CP com resina  
M<sub>s</sub> – Massa do CP seco  
M<sub>ra</sub> – Valor médio da massa de resina absorvida  
A<sub>cp</sub> – Área do corpo de Prova  
Rend – Rendimento



## Lista de Ilustrações

Figura 01: Distribuição do tamanho dos poros.....	21
Figura 02: Caju, Castanha de Caju e LCC. ....	38
Figura 03: Principais constituintes do LCC. ....	39
Figura 04: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico.....	39
Figura 05: Síntese da resina formol com LCC e os reagentes utilizados.....	43
Figura 06: Procedimentos adotados antes da realização dos ensaios de absorção de água e índice de vazios.....	49
Figura 07: Espectro de infravermelho do LCC técnico e da Resina. ....	54
Figura 08: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do LCC (a) e da Resina LCC/Formaldeído (b) .....	56
Figura 09: TGA e DTG do LCC Técnico.....	60
Figura 10: TGA e DTG da Resina não curada.. ....	61
Figura 11: TGA e DTG da Resina curada.....	62
Figura 12: Corpos-de-prova prontos para realização dos ensaios. ....	63
Figura 13: Micrografias de fragmentos de concreto (a) e (b).. ....	68
Figura 14 :Micrografias de fragmentos de resina curada (a) e (b).....	69
Figura 15: Micrografia do concreto pintado com a solução de biodiesel e resina – detalhando a penetração da resina no concreto. ....	70
Figura 16: Ensaio de resistência à compressão: (a) Preparação do corpo-de-prova, (B) Máquina de ensaio e (C) Comportamento tensão-deformação de amostra de controle em compressão.....	72
Figura 17: Teste de fenolftaleína no corpo-de-prova com resina. ....	74
Figura 18 (A) Curvas de polarização Linear para o vergalhão de aço sem cobertura de resina (B) curva de polarização linear para o vergalhão recoberto com resina. Curvas obtidas em solução de NaCl 3,5% e velocidade de polarização de 1 mV/s.....	75
Figura 19 (A) Curvas de polarização Linear para o CP sem cobertura de resina, (B) curva de polarização linear para o CP recoberto com resina. Curvas obtidas em solução de NaCl 3,5%, em células de três eletrodos e velocidade de polarização de 1 mV/s. . ....	76

## Lista de tabelas

Tabela 01: Castanha de caju in natura – Produtividade e Produção (safra 2014/2015).....	15
Tabela 02: Características do LCC de acordo com testes realizados no laboratório de controle de qualidade da Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju Ltda.....	17
Tabela 03: Classes de agressividade ambiental. ....	23
Tabela 04: Ácidos e outras substâncias que provocam o ataque químico do concreto armado.....	27
Tabela 05: Caracterização da areia. ....	47
Tabela 06: Caracterização da brita. ....	47
Tabela 07: Especificação do cimento. ....	47
Tabela 08: Especificações do concreto. ....	48
Tabela 09: Solubilidade da resina LCC/formaldeído não curada em diversos solventes. ....	52
Tabela 10: Viscosidade da resina, solvente e solução.....	53
Tabela 11: Principais absorções dos espectros de FTIR da Resina e LCC técnico. ....	55
Tabela 12: Dados quantitativos (TG/DTG) de perdas de massa para amostras de LCC técnico e resina. ....	62
Tabela 13: Valores médios dos resultados da absorção de água e do índice de vazios dos corpos-de-prova .....	64
Tabela 14: Valor médio do ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova após o tempo de cura (28 dias). ....	72
Tabela 15: Valor médio do ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova após o ensaio de absorção de água (66 dias) .....	73
Tabela 16: Valor do pH do concreto e coloração, com adição a fenolftaleína. ....	73
Tabela 17: Valores de Potencial e corrente para os ensaios de polarização linear obtidos em solução salina (NaCl 3,5%), em células de três eletrodos, referência de Prata, cloreto de prata e velocidade de polarização de 1mV/s. ....	77

## Sumário

### Lista de abreviaturas e Siglas

### Lista de Ilustrações

### Lista de tabelas

### RESUMO

### ABSTRACT

1. Introdução .....	13
2. Referencial Teórico .....	18
2.1. Concreto .....	18
2.1.1. Conceito .....	18
2.1.2. Durabilidade do concreto .....	19
2.1.3. Permeabilidade no concreto .....	20
2.1.4. Porosidade .....	20
2.2. Agentes agressivos .....	22
2.2.1 Ação química .....	24
2.2.1.1. Ataque de sulfatos .....	24
2.2.1.2. Reação álcali-agregado .....	25
2.2.1.3. Ataque de água pura .....	25
2.2.1.4. Ataque por ácidos .....	26
2.2.1.5. Ataque da água do mar .....	27
2.2.1.6. Carbonatação .....	28
2.2.1.7. Cloretos .....	29
2.3. Concreto polimérico .....	31
2.3.1. Os Polímeros Aplicados no concreto .....	32
2.3.2. Concreto Impregnado de Polímeros (CIP) .....	32
2.4. Síntese de Resina à Base de Fenol e Formaldeído .....	34
2.4.1. Resinas Novolacs .....	35
2.4.2. Resinas Resoles .....	35
2.4.3. Utilização de resina fenólica .....	36
2.5. Líquido da Castanha de Caju (LCC) .....	36
2.6. Formaldeído .....	40
3. Objetivos .....	42
3.1. Objetivo geral .....	42
3.2. Objetivos específicos .....	42

4. Parte Experimental .....	43
4.1. Síntese da Resina .....	43
4.2. Síntese do biodiesel.....	44
4.2.1. Preparação da Resina/biodiesel .....	44
4.3. Caracterização da Resina .....	44
4.3.1. Determinação do pH do LCC e da Resina .....	44
4.3.2. Índice de Iodo .....	44
4.3.3. Solubilidade em solventes orgânicos .....	45
4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	45
4.3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. ....	46
4.3.6. Viscosidade da resina em Biodiesel .....	46
4.3.7. Análise termogravimétrica .....	46
4.4. Preparação dos corpos-de-prova de concreto .....	46
4.4.1. Características dos agregados, do cimento e do concreto .....	46
4.5. Pintura dos corpos-de-prova .....	48
4.6. Determinação da absorção de água por imersão e índice de vazios .....	49
4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	49
4.8. Ensaio de ruptura à compressão dos corpos-de-prova.....	49
4.9. Determinação da resistência à carbonatação .....	50
4.10. Ensaio eletroquímico na presença de cloretos .....	50
5. Resultados e discussões .....	51
5.1. Síntese da Resina LCC/formaldeído .....	51
5.2. Solubilidade da Resina LCC/formaldeído em solventes.....	51
5.3. Viscosidade da resina em solvente .....	52
5.4. Análise de infravermelho .....	53
5.5. Análise de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio .....	55
5.6. Mecanismo de polimerização.....	57
5.7. Análise termogravimétrica .....	59
5.8. Aspectos visuais dos corpos-de-prova .....	63
5.9. Absorção de água e índice de vazios .....	63
5.10. Cálculo da massa de resina e solução resina/biodiesel absorvida      Pelos CP's .....	65
5.10.1. Cálculos para a resina .....	65
5.10.2. Cálculo do rendimento .....	66
5.10.3. Cálculos para a solução resina/biodiesel .....	66

5.10.4. Cálculos de Rendimento na resina/biodiesel .....	66
5.11. Microscopia eletrônica de varredura .....	67
5.12. Ensaio de resistência à compressão .....	71
5.13. Ensaio de resistência à carbonatação.....	73
5.14. Ensaio de resistência a cloretos .....	74
6. Conclusão .....	78
7. Perspectivas futuras .....	80
8. Referências .....	81

## 1. Introdução

O concreto é o material mais largamente utilizado em construção, sendo normalmente constituído de uma mistura de cimento Portland, agregados (grãos e miúdos), água, aditivos e adições de minerais. O concreto tem sua aplicação nos mais variados tipos de estruturas, desde grandes barragens até sofisticados edifícios com construções pré-tensionadas. Comparado aos metais, às cerâmicas e aos materiais poliméricos, o concreto é sempre o menos dispendioso, apresenta-se com resistência e durabilidade adequadas e requer menos energia para ser produzido (FONSECA, 2010).

Apesar de sua enorme durabilidade, a estrutura de concreto pode sofrer deterioração por ataque à armação (de aço carbono) ou à cobertura da armação (o concreto). O ataque se dá por agentes ambientais: o  $\text{CO}_2$  do ar reage com os óxidos de cálcio, essa é a reação de carbonatação no concreto; e/ou corrosão na ferragem por ação de anidridos e/ou ácidos (FRANÇA, 2004).

A corrosão das armaduras em estruturas de concreto armado é um dos principais fatores de redução de sua vida útil. Os agentes do ambiente, constituintes do ar, contaminantes da água, agentes biológicos e principalmente os elementos ácidos podem interagir com o concreto provocando algum tipo de dano. A vida útil pode ser reduzida quando a relação água/cimento, o tipo de cimento, a cura e o cobrimento forem inadequados às condições ambientais impostas. Para aumentar a vida útil, muitas vezes, além de precauções e controles com relação à qualidade do concreto, são utilizados alguns aditivos que têm a função de impedir ou reduzir a corrosão das armaduras e/ou a deterioração do concreto (efeito de carbonatação). O combate a esses efeitos pode ser realizado por diversos produtos que têm as mais diversas funções, por exemplo: os protetores de armaduras, como as tintas, os inibidores de corrosão ou as substâncias que diminuem a porosidade do concreto (FREIRE, 2005).

A porosidade pode ser adequadamente controlada pelo uso das resinas, entre elas a derivada do Líquido da castanha de caju – LCC, que pode ser utilizada para um tipo especial de produto como um poste de distribuição da rede elétrica. Em ambientes agressivos e é encorajada pela facilidade de uso. Algumas dessas substâncias são

solúveis em água (podendo ser adicionadas à massa), ou podem ser aplicadas na superfície do concreto, sem a necessidade de manutenção. Por outro lado, ambientes próximos ou em orla marítima costumam sofrer ataque do ambiente salino. Esse ambiente é caracterizado pela presença do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Nessas condições, a vida desses materiais é bastante reduzida se não receber os devidos cuidados. Isto é, a argamassa pode ser aditivada ou receber produtos que diminuam a porosidade e a armadura precisa receber uma cobertura especial resistente aos íons cloretos. (GIRARDI, 2009).

O processo de corrosão da armadura se dá principalmente pela penetração dos gases (oxigênio, dióxido de carbono e dióxido de enxofre) e íons (cloreto), através dos poros da argamassa. Esse processo leva à oxidação da armadura que pode formar óxido de ferro ou cloreto de ferro, que uma vez formado no interior do concreto, possui um volume que força a abertura da argamassa, aumentando a possibilidade de penetração de mais íons e gases, apresentando uma dependência da concentração de íons, da umidade no ar e da porosidade do concreto, definindo a corrosão (HELENE, 1986).

Diversas técnicas são utilizadas para evitar a corrosão em concreto: Utilização de metal de sacrifício, adição de agentes de passivação e criação de efeitos de barreiras. Esse último pode ser aplicado tanto na armação de ferro como no próprio concreto. Neste caso, são substâncias adicionadas que impedem o contato com a armação, ou a penetração pelos poros do concreto, de substâncias que vão provocar a carbonatação ou a oxidação do ferro (VIEIRA, 2010).

Entre as substâncias que podem ser utilizadas para minimizar os efeitos da redução da durabilidade e da vida útil da estrutura de concreto, pode-se citar as resinas, que protegem a armadura e/ou para serem usadas na argamassa. Entre essas resinas destacam-se as fenólicas. Entre as resinas fenólicas, pode-se eleger uma de baixo custo em função de sua matéria prima, a resina obtida a partir do LCC técnico. A matéria prima para síntese da resina é o LCC, um subproduto do beneficiamento da castanha de caju (PILLAI, et al, 1990).

O cultivo de caju, bem como a extração e processamento de castanha representa uma atividade tradicional no Nordeste brasileiro, havendo registro dessa atividade há mais de 50 anos. O fruto propriamente dito é a castanha e durante o processo de retirada da amêndoa da castanha, produto de elevado valor nutricional e

comercial, retira-se também o LCC. Pesquisas sobre este material propõem sua aplicação na indústria de autopeças para fabricação de discos de embreagem, pastilhas e lonas de freio incluindo revestimento de superfícies, pinturas vernizes, forros, e ainda produtos químicos, como cimentos e armaduras para aviões (CITÓ et al, 1998).

A extração e o processamento de castanha de caju representam atividades com grande potencial de geração de emprego, tanto na propriedade rural quanto nas agroindústrias. A castanha de caju representa uma das poucas "*cash crops*" que agricultores dispõem atualmente no Nordeste, especialmente no Piauí, Ceará e Rio Grande do Norte (GUANZIROLI, 2009). O processamento da castanha envolve muitas etapas industriais e uma delas é a de cozimento da castanha. Em seguida a castanha é quebrada para se obter a amêndoa, o principal produto. No processo de cozimento, as castanhas são imersas em um líquido aquecido de 140 a 160 °C. Nesse procedimento obtém-se mais LCC. O líquido de castanha de caju é obtido em grandes quantidades no Nordeste brasileiro.

De acordo com CONAB, 2015 a produção de castanha de caju, no ano de 2015, foi de aproximadamente 105 mil toneladas, sendo que a castanha apresenta 25% de LCC em sua massa (GEDHAN et al., 1986, MAZZETTO et al., 2009).

O IBGE, em seu último relatório divulgado no mês de fevereiro do ano em curso, estimou para a safra de castanha de caju/2016 uma produção de 228.649 toneladas, equivalente a 118,5%, se comparada ao que foi produzido no ano passado (Tabela 01). Contudo, para que esse número seja alcançado, as condições climáticas devem ser favoráveis, especialmente nos Estados onde se concentra a maior produção nacional (Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí (SIDRA, 2016).



**Tabela 01:** Castanha de caju in natura – Produtividade e Produção (safra 2014/2015)

Brasil/Região - UF	Área colhida (Hectares)			Produtividade (Hectares)			Produção (Toneladas)			Participação % na Produção	Participação % na Produção
	Safra 2015 (a)	Safra 2016(*) (b)	Var.% (b/a)	Safra 2015 (c)	Safra 2016 (*) (d)	Var.% (d/c)	Safra 2015 (e)	Safra 2016 (*) (f)	Var.% (f/e)	Região- UF/Brasil Safra 2015	Região- UF/Brasil Safra 2016
Brasil	586.022	633.512	8,1	179	361	102	104.650	228.649	118,5	100	100
Norte	2.995	2.885	-3,7	543	568	5	1.626	1.639	0,8	1,6	0,7
Pará	2.995	2.885	-3,7	543	568	5	1.626	1.639	0,8	1,6	0,7
Nordeste	582.375	630.001	8,2	176	360	104	102.768	226.762	120,7	98	99
Maranhão	11.968	11.324	-5,4	342	376	10	4.093	4.255	4,0	3,9	1,9
Piauí	87.377	81.506	-6,7	146	367	151	12.751	29.895	134,5	12,2	13,1
Ceará	374.429	389.894	4,1	139	383	175	52.118	149.275	186,4	49,8	65,3
Rio Gde. do Norte	78.755	116.537	48,0	284	291	3	22.337	33.912	51,8	21,3	14,8
Paraíba	4.103	4.280	4,3	285	285	0	1170	1.219	4,2	1,1	0,5
Pernambuco	3.791	3.294	-13,1	835	800	-4	3.164	2.636	-16,7	3,0	1,2
Alagoas	1.174	1.166	-0,7	654	626	-4	768	730	-4,9	0,7	0,3
Bahia	20.778	22.000	5,9	306	220	-28	6.367	4.840	-24,0	6,1	2,1
Centro-oeste	652	626	-4,0	393	396	1	256	248	-3,1	0,2	0,1
Mato Grosso	652	626	-4,0	393	396	1	256	248	-3,1	0,2	0,1

Fonte: IBGE. Elaboração: Conab

(\*) estimativa

Jan/16

O LCC é um óleo marrom avermelhado, viscoso, considerado uma das principais fontes naturais de monômeros fenólicos com uma cadeia lateral insaturada, que pode variar de mono a tri insaturadas. Os compostos fenólicos, alquil substituídos, (o ácido anacárdico, o metilcardol, o cardol e o cardanol), fazem parte da composição do LCC, mas podem variar de acordo com a origem das castanhas ou com o processo de extração (LIMA et al., 2010).

O LCC técnico é composto principalmente por cardanol, cardol e metilcardol, uma vez que, em função do aquecimento, o ácido anacárdico é convertido em cardanol (PARAMASHIVAPPA et al., 2001). As propriedades físico-químicas desse material (LCC técnico) estão listadas na Tabela 02: Aparência, viscosidade, temperatura de endurecimento, densidade, pH, ponto de fulgor, temperatura de polimerização, teor de cinzas, teor de água, matérias voláteis e estranhas. O líquido proveniente da extração com solventes é, comumente, conhecido como LCC natural, ele é constituído, principalmente, de ácido anacárdico (60-65%), cardol (15-20%), cardanol (10%) e traços de metilcardol, enquanto que o líquido extraído por imersão das cascas das castanhas em LCC aquecido a 140 °C, o LCC técnico, apresenta em sua composição: cardanol (63-95%), cardol (15-20%), material polimérico (10%) e traços de metilcardol (PARAMASHIVAPPA et al., 2001; PHANI KUMAR et al., 2002; SMITH JR et al., 2003)

O LCC pode facilmente ser polimerizado a altas temperaturas (>160 °C) e a temperaturas < 60 °C, para se obter uma resina fenólica e hidrofóbica. A polimerização pode ocorrer por adição ou por condensação. O tempo de endurecimento da resina depende da temperatura e do meio em que a polimerização ocorre.

**Tabela 02.** Características do LCC de acordo com testes realizados no laboratório de controle de qualidade da Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju Ltda. (CAVALCANTE, 2013)

PROPRIEDADES	CARACTERÍSTICAS
Aparência	Líquido viscoso de cor castanho escura
Densidade a 25 °C	0,943 – 0,975 g/mL
Viscosidade a 25 °C	200 a 700 cps máximo
Teor de água (%)	1,0% máximo
Matérias estranhas (%)	1,0% máximo
Matérias voláteis (%)	2,0% máximo
Cinzas (%)	1,0% máximo
pH	6,0 mínimo
Ponto de Fulgor (°C)	230 °C
Tempo de polimerização a 130 °C	10 – 20 minutos
Tempo de endurecimento a 130 °C	7, 5 – 16 minutos
Polimerização na proveta 177 °C	7 minutos – máximo
Solubilidade	Não miscível em água
Poder calorífico	9.310 Kcal mínimo / 39 a 40 MJ/Kg
Enxofre total	< 0,02%

Quando a polimerização ocorre pelas insaturações das cadeias laterais, temos um processo de adição. Quando a polimerização ocorre por substituição no anel aromático, temos a condensação. De acordo com o processo de polimerização, os polímeros obtidos são chamados de resol ou novalaca. Os dois processos de polimerização vêm igualmente sendo utilizados em formação de compósitos com diversos polímeros. São inúmeras as aplicações dessas resinas em processos tecnológicos, cargas (asfaltos), compósitos (resinas epóxi, celulósicos e etc.). A resina polimerizada a baixas temperaturas poderá ser utilizada em processos de impermeabilização de concreto.

## 2. Referencial Teórico

### 2.1 Concreto.

#### 2.1.1. Conceito

O concreto é o material mais utilizado na construção civil e, em geral, é basicamente um composto originado da mistura de pelo menos um aglomerante, no caso o cimento, e também água, pedra e areia, além de outros materiais eventuais, os aditivos. O cimento ao ser hidratado forma uma pasta que adere aos fragmentos agregados, constituindo uma mistura resistente e de fácil modelagem, possuindo alta resistência à compressão. Assim, quando endurecida, forma um bloco monolítico adequando-se as exigências necessárias (RIBEIRO et al, 2002).

Nos últimos tempos, a introdução do conceito de durabilidade das estruturas de concreto na fase de projeto faz com que a resistência do material deixe de ser a única característica buscada pelos projetistas de estruturas. Quando todas as fases da produção do concreto são conduzidas de forma adequada, o mesmo normalmente apresenta uma vida útil longa. Porém, ainda assim, as falhas nas estruturas de concreto podem ocorrer, em detrimento da durabilidade das mesmas. Cabe tirar lições destas ocorrências para melhor controlar os fatores que afetam a durabilidade das estruturas. (HELENE, 1983).

O concreto que envolve a armadura de aço, quando executado sem os devidos cuidados, pode não funcionar como uma barreira perfeita, permitindo que os vergalhões sofram ataque de íons agressivos ou de substâncias ácidas existentes na atmosfera. Os principais agentes responsáveis pela corrosão são: o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e os íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) (FIGUEIREDO, 2005).

O concreto armado, sendo um material não inerte, está sujeito a alterações ao longo do tempo, em função de interações entre seus elementos constitutivos (cimento, areia, brita, água e aço), entre outros materiais que lhe são adicionados (aditivos), e com agentes externos (ácidos, bases, sais, gases, vapores, micro-organismos e outros) (LAPA, 2008).

O concreto armado é um dos materiais compósitos mais antigos; suas excelentes propriedades mecânicas reúnem a elevada resistência à compressão do concreto com a forte resistência à tração do aço. O revestimento constitui não somente uma barreira física que separa o aço do meio externo, mas também fornece um meio

alcalino no qual o aço está protegido contra a corrosão. O concreto é constituído por cimento, agregados, aditivos e água, sendo o cimento o material que mais interfere nos processos físicos e químicos que influenciam na sua durabilidade, como por exemplo, a estrutura porosa do concreto e a quantidade de água (METHA e MONTEIRO, 1994; FREIRE, 2005).

### **2.1.2. Durabilidade do concreto**

A capacidade de resistir a intempéries, à abrasão, a ataques químicos ou outros processos de deterioração é a definição mais conhecida para a durabilidade do concreto de cimento Portland. Dessa forma, o concreto manterá sua forma, qualidade e capacidade de uso original quando exposto ao ambiente ao qual foi originalmente projetado (METHA & MONTEIRO, 2008).

Em virtude das ações ambientais, nenhum material consegue ser durável, tendo em mente que sua microestrutura muda. Consequentemente, as propriedades, determinando sua vida útil. Um material chega ao fim de sua vida útil quando suas propriedades se deteriorarem de maneira que o seu uso venha acompanhado da insegurança, além de ser bastante cara sua recuperação (METHA & MONTEIRO, 2008).

Para Amorim (2010), os fatores que influenciam a durabilidade das estruturas de concreto são o meio ambiente em que o concreto será utilizado (ligados à agressividade que o meio proporciona), a boa especificação, a baixa permeabilidade e a execução e utilização das estruturas.

O fator água/cimento rege as características do concreto, como densidade, compacidade, porosidade, permeabilidade, capilaridade e a resistência mecânica. As características citadas são indicadores de qualidade do material, ou seja, passo inicial para classificar se uma estrutura é durável ou não (RIPPER & SOUZA, 1998).

Para a durabilidade de uma estrutura de concreto armado, é fundamental que todas as etapas, desde o projeto até a execução, sejam realizadas corretamente. Qualquer deficiência em alguma delas pode dar origem às falhas e, por consequência, reduzir a sua durabilidade (FREIRE, 2005).

Dependendo das condições climáticas e ambientais, o concreto estará sujeito a efeitos de um conjunto de agentes agressivos e diferentes fatores destrutivos que podem ocorrer de forma isolada ou em conjunto podendo ser: mecânicos (impactos),

físicos (lixiviação), químicos e biológicos. Devido às ações ambientais atuantes no concreto, que vão interagir com a microestrutura e as propriedades do concreto, podem acarretar mudanças com o tempo (AMORIM, 2010).

A porosidade das peças de concreto facilita a penetração de substâncias agressivas como: CO<sub>2</sub> (gás carbônico), Cl<sup>-</sup> (cloreto), O<sub>2</sub> (oxigênio) e H<sub>2</sub>O. Conforme Silva (1995), o concreto chegou ao fim da vida útil quando o uso da estrutura se tornou inseguro e a recuperação antieconômica.

### **2.1.3. Permeabilidade no concreto**

A água está presente no concreto desde o seu início, sendo substância essencial para as reações de hidratação do cimento e é produto facilitador da mistura dos materiais do concreto. Parte da água é perdida ou evaporada, deixando poros vazios ou não saturados.

Conforme descrito por Silva (1995), a permeabilidade é a propriedade que governa o fluxo do fluido para dentro de um material sólido. Os coeficientes de permeabilidade, do vapor de água e de gases são menores que o da água, e a medida do coeficiente no concreto geralmente é feita com água.

O concreto apresenta poros de ar que geralmente são ocasionados por falhas de execução e são de dimensões maiores, já os poros na pasta de cimento podem ser de gel e capilares sendo de dimensões menores. Os poros maiores são os que mais afetam a durabilidade do concreto, e a secagem da pasta de cimento aumenta a permeabilidade devido à retração, gerando fissuras (CODY, 1996).

Para Silva (1995), a redução do fator a/c reduz a permeabilidade do concreto, mas deve ter atenção à compactação e cura do concreto. Para fator a/c acima de 0,6 aumenta bastante a permeabilidade do concreto favorecendo o transporte de substâncias nocivas para o interior do concreto.

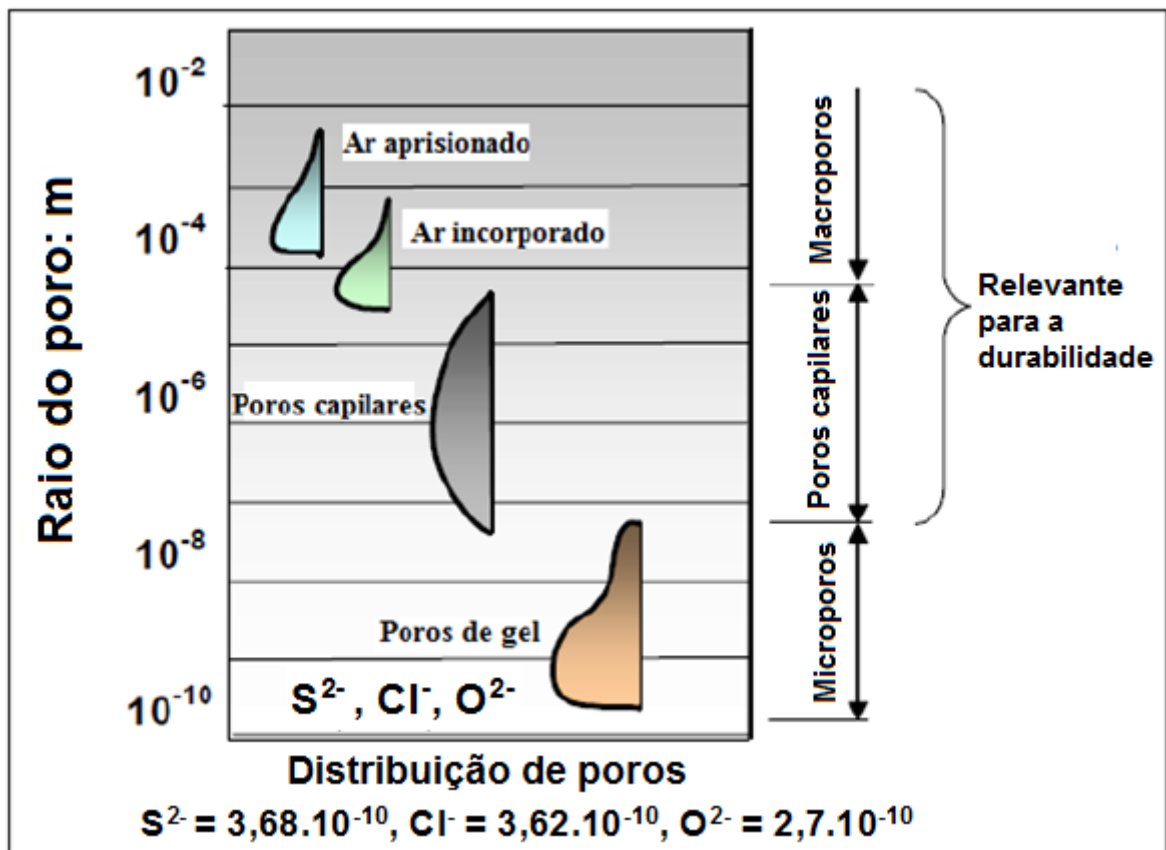
### **2.1.4. Porosidade**

A porosidade é uma característica do concreto, definida pela presença de vazios na pasta de cimento hidratada, que tem importante influência em suas propriedades principalmente em sua durabilidade (RIPPER & SOUZA, 1998).

Pelos poros comunicantes, as substâncias agressivas ao concreto são transportadas para o seu interior influenciadas principalmente pela distribuição da

porosidade e dimensão. Os poros da pasta de cimento são classificados em macroporos, poros capilares ou microporos, conforme a Figura 01, sendo os dois primeiros os mais importantes no estudo da durabilidade (RIPPER & SOUZA, 1998).

**Figura 01:** Distribuição do tamanho dos poros. Fonte: CASCUDO (1997) adaptado pelo autor



Segundo Ripper e Souza, 1998, os agentes agressivos se infiltram no concreto, carregado pelo ar, água ou por penetração direta. O mecanismo de transporte dos gases ou água contido no ar é dado pela difusão, que dependerá da umidade relativa. Já a água da chuva ou das marés é transportada por capilaridade. Na penetração direta os agentes agressivos passam pelos poros por meio de imersão, sob pressão.

Para reduzir a possibilidade de penetração dos agentes agressivos, provenientes da interação da estrutura e o meio ambiente, ao concreto são feitas intervenções de prevenção na etapa inicial, ou seja, na dosagem. Com isso são tomadas algumas medidas, dentre as principais se tem a redução do fator

água/cimento e maior tempo possível de impedimento de evaporação da água de hidratação da pasta de cimento (RIPPER e SOUZA, 1998).

O desenvolvimento do espaço poroso do concreto não depende somente da sua composição, mas também das condições de cura e de exposição. Nos concretos curados ao ar, observa-se que a porosidade varia com a distância em relação à superfície exposta, devido às alterações no grau de hidratação, conseqüentes ao gradiente de umidade, que existe nesta região em função do transporte de umidade que ocorre entre o material e o meio externo. Pode haver ainda alteração na porosidade em decorrência de reações químicas entre as substâncias presentes no meio ambiente e no concreto, como é o caso da reação de carbonatação, com diminuição da porosidade do concreto (FREIRE, 2005).

## **2.2. Agentes agressivos**

A agressividade do meio ambiente está relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre as estruturas de concreto, independentemente das ações mecânicas, das variações volumétricas de origem térmica, da retração hidráulica e outras previstas no dimensionamento das estruturas.

Nos projetos das estruturas correntes, a agressividade ambiental deve ser classificada de acordo com o apresentado na Tabela 03 e pode ser avaliada, simplificada, segundo as condições de exposição da estrutura ou de suas partes.

A NBR 6118 - ABNT, introduzida em 2003, determina os requisitos de projeto de estruturas de concreto e traz como principal inovação a introdução de classes de agressividade ambiental (CAA).

Ao todo são quatro níveis, que vão de ambientes menos agressivos a locais com agressividade muito alta, em uma escala de I a IV. São esses graus de agressividade que irão determinar, por exemplo, qual a classe de concreto a ser utilizada, a relação água-cimento adotada, o cobrimento nominal, além de exigências relativas à fissuração. As estruturas expostas à maresia enquadram-se nas classes III, de forma indireta, ou IV, quando chegam a receber respingos de maré (ABNT NBR 6118/2014)

**Tabela 03** - Classes de agressividade ambiental – CAA

<b>Classe de agressividade Ambiental</b>	<b>Agressividade</b>	<b>Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de Projeto</b>	<b>Risco de deterioração da estrutura</b>
I	Fraca	Rural Submersa	Insignificante
II	Moderada	Urbana <sup>1, 2</sup>	Pequeno
III	Forte	Marinha <sup>1</sup> Industrial <sup>1, 2</sup>	Grande
IV	Muito forte	Industrial <sup>1, 3</sup>	Elevado

NOTAS: 1) Pode-se admitir um microclima com uma classe de agressividade mais branda (uma classe acima) para ambientes internos secos (salas, dormitórios, banheiros, cozinhas e áreas de serviço de apartamentos residenciais e conjuntos comerciais ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura).

2) Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (uma classe acima) em obras em regiões de clima seco, com umidade média relativa do ar menor ou igual a 65%, partes da estrutura protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos ou regiões onde raramente chove.

3) Ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Fonte: ABNT NBR 6118/2014

O contato do concreto com ácidos em altas concentrações não é habitual. Já a ação de chuvas ácidas nos grandes centros e nas áreas industriais é mais frequente. Os ácidos sobre o concreto atuam destruindo seu sistema poroso e produzindo uma transformação completa na pasta de cimento endurecida. O resultado destas ações é a perda de massa e uma redução da seção do concreto. Esta perda acontece em camadas sucessivas, a partir da superfície exposta, sendo a velocidade da degradação proporcional à quantidade e concentração do ácido em contato com o concreto (ANDRADE, 2003).

Os fluidos agressivos podem penetrar nos poros do concreto de três formas: difusão, resultado da diferença de concentrações iônicas entre os fluidos externos e



internos; por pressão hidrostática, resultado da diferença de pressão dos fluidos; por forças capilares, resultado de mecanismos capilares (FERREIRA, 2000).

A penetração pode ser resultado também de uma combinação de forças, que podem ser influenciadas por temperaturas, correntes elétricas, etc (FERREIRA, 2000). As reações químicas se manifestam através de efeitos físicos nocivos, tais como o aumento da porosidade e permeabilidade, diminuição da resistência, fissuração e destacamento. Atenção especial deve ser dada ao ataque de sulfatos, ataque por reação álcali agregado e corrosão das armaduras, uma vez que estes fenômenos são responsáveis pela deterioração de um grande número de estruturas de concreto (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

### **2.2.1. Ação química**

#### **2.2.1.1. Ataque de sulfatos**

Os sulfatos podem ter origem nos materiais que compõem o concreto ou no contato do concreto com os solos ou águas ricas com este agente. O ataque produzido por sulfatos é devido à sua ação expansiva, que pode gerar tensões capazes de provocar fissuras. Os sulfatos podem estar na água de amassamento, nos agregados ou no próprio cimento. Podendo penetrar desde o exterior por difusão iônica ou por sucção capilar (SILVA, 1995).

A presença de sulfatos solúveis, principalmente aqueles de sódio, cálcio e magnésio, é comum em áreas de operação de minas e indústrias químicas. Sulfatos de sódio e cálcio são os mais comuns nos solos, águas e processos industriais. Sulfatos de magnésio são mais raros, porém mais destrutivos. Todos os sulfatos são potencialmente danosos ao concreto, reagindo com a pasta de cimento hidratado. No ataque, os íons sulfatos reagem principalmente com o hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  e o aluminato tri- cálcico  $\text{C}_3\text{A}$ , originando a etringita e o gesso. Esta formação expande-se, exercendo pressão e desintegrando a pasta de cimento.

Pode-se aumentar a resistência do concreto contra o ataque de sulfatos através da redução do fator  $a/c$ , com o uso de cimento resistente a sulfatos, com baixo teor de aluminato tri-cálcico e com a introdução de proporções adequadas de sílica ativa e cinzas volantes (EMMONS, 1993).

### **2.2.1.2. Reação álcali-agregado**

A reação álcali-agregado pode criar expansões e severas fissuras nas estruturas de concreto. O mecanismo que causa esta reação não é perfeitamente entendido. É conhecido que certos agregados, como algumas formas reativas de sílica, reagem com o potássio, sódio e hidróxido de cálcio do cimento, e formam um gel em volta dos agregados reativos. Quando o gel é exposto à umidade, ele expande-se, criando tensões internas que causam fissuras em torno dos agregados (umidade interna do concreto em torno de 80%) (ANDRADE, 2003).

O concreto sob reação álcali-agregado exibe em sua superfície um mapa de fissuras, que permite a entrada de mais umidade, acelerando ainda mais a reação, podendo passar despercebida durante um período de tempo, possivelmente anos, antes que possa estar evidenciada. Para se confirmar a reação álcali-agregado é necessário exame com microscopia eletrônica (EMMONS, 1993).

Geralmente ocorrem dois tipos de ataque. O ataque álcali-carbonato, envolvendo alguns agregados calcários dolomíticos e o ataque álcali-sílica, com agregados silicosos, como calcedônia, opalas e quartzo tectonizado (FERREIRA, 2000).

### **2.2.1.3. Ataque de água pura**

Água subterrânea, de lagos e de rios, contém contaminações como cloretos, sulfatos e bicarbonatos de cálcio e magnésio. Denominada de água dura, geralmente não ataca os constituintes da pasta de cimento Portland. A água pura da condensação de neblina ou vapor e água mole da chuva podem conter pouco ou nenhum íon de cálcio. Quando estas águas entram em contato com a pasta de cimento Portland, elas tendem a hidrolisar ou dissolver os produtos contendo cálcio. O hidróxido de cálcio é o constituinte que, devido à sua solubilidade alta em água pura, é mais sensível à eletrólise, ocorrendo a lixiviação. Além da perda de resistência, a lixiviação do hidróxido de cálcio pode ser indesejável por razões estéticas. Frequentemente, o produto da lixiviação interage com o CO<sub>2</sub>, presente no ar, e resulta na precipitação de crostas brancas de carbonato de cálcio na superfície, fenômeno conhecido como eflorescência (METHA & MONTEIRO, 1994).

#### 2.2.1.4. Ataque por ácidos

Em ambientes úmidos, o  $\text{CO}_2$ , o  $\text{SO}_2$  e outros gases ácidos presentes na atmosfera atacam o concreto, dissolvendo e removendo parte da pasta de cimento Portland endurecido, que não é resistente aos ácidos (COSTA, 2001).

O ataque ocorre em valores de pH próximos de 6,5. Para pH entre 3 e 6, a velocidade do ataque é proporcional à raiz quadrada do tempo, sendo determinante a difusão através dos produtos pouco solúveis que permanecem, depois que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  foi dissolvido. A velocidade de ataque depende não só do pH, mas também da capacidade dos íons serem transportados (LAPA, 2008).

Os concretos também são atacados por águas contendo  $\text{CO}_2$  livre em terrenos pantanosos, com pH em torno de 4,4, e pelas águas puras com pouco  $\text{CO}_2$ . As tubulações com esgotos sofrem deteriorações acentuadas quando os compostos de enxofre são transformados em  $\text{H}_2\text{S}$  por bactérias anaeróbicas. Esse agente, mesmo não sendo agressivo, sofre oxidação pelas bactérias aeróbicas, dando como produto final o ácido sulfúrico, sendo que o ataque se processa acima do nível do líquido. O cimento se dissolve gradativamente e degrada o concreto (NEPOMUCENO, 1982).

Vários ensaios físicos e químicos de resistência aos ácidos foram desenvolvidos, mas não existem procedimentos padronizados. O pH isoladamente não é um indicador adequado do potencial do ataque; a presença de  $\text{CO}_2$  decorrente da dureza da água também tem influência sobre a situação; temperatura e pressão aumentam a intensidade do ataque (FALLÉ, 2012).

O ataque de um ácido orgânico no concreto armado produz uma massa sem coesão em que o cimento é dissolvido e possui muito pouca resistência. Existe um grande número de ácidos orgânicos que entram em contato com o concreto armado exercendo um efeito nocivo sobre ele. Esses ácidos podem ser divididos em dois grupos, como mostra a Tabela 04 (NEVILLE, 1995).

**Tabela 04:** Ácidos e outras substâncias que provocam o ataque químico do concreto armado (adaptado pelo autor)

<b>Ácidos e outras substâncias que provocam o ataque químico</b>	
Ácidos Orgânicos	Ácidos Inorgânicos
Acético	Carbônico
Cítrico	Sulfúrico
Fórmico	Nítrico
Húmico	Fosfórico
Lático	Hidroclórico
Tânico	hidrofluórico
Outras substâncias	
Cloretos de alumínio	Gorduras animais e vegetais
Sais de amoníaco	Óleos vegetais
Sulfeto de hidrogênio	
Sulfatos	

As superfícies de concreto sujeitas aos ataques químicos devem ser protegidas com pinturas de borracha, resinas epóxis e outras barreiras. O nível de proteção é bastante variável, mas é essencial que a barreira antiácida seja bem aderente ao concreto e resistente às ações mecânicas (NEPOMUCENO, 1982).

#### **2.2.1.5. Ataque da água do mar**

A água do mar contém sulfatos e ataca o concreto. Além da ação química, a cristalização dos sais nos poros do concreto pode provocar a degradação devido à pressão exercida pelos cristais salinos, nos locais onde há evaporação, acima da linha de água. O ataque só ocorre quando a água pode penetrar no concreto, portanto, o nível de impermeabilização é muito importante neste processo (LAPA, 2008).

Os concretos localizados entre os limites da maré, sujeitos à molhagem e secagem alternadas, são severamente atacados, enquanto os concretos submersos permanentemente são menos atacados (COSTA, 2001).

A ação dos sulfatos na água do mar não provoca a expansão do concreto, diferentemente das águas subterrâneas. A ausência de expansão é devido à presença de cloretos na água do mar, que inibem a expansão, porque o gesso e o sulfo-

aluminato de cálcio são mais solúveis em soluções de cloretos do que em água e são, portanto, lixiviados pela água do mar (LAPA, 2008).

No concreto armado, a absorção de sal cria regiões anódicas e catódicas, resultando em uma ação eletrolítica que leva à corrosão das armaduras, de modo que, os efeitos da água do mar são mais sérios no concreto armado de que no concreto simples. É preciso dotar as armaduras de revestimento suficiente e utilizar concretos densos e impermeáveis (NEPOMUCENO, 1982).

#### **2.2.1.6. A Carbonatação**

O anidrido carbônico, CO<sub>2</sub> presente na atmosfera tem uma tendência notável para se combinar com as bases do cimento hidratado, resultando em compostos com pH mais baixos. A ação do CO<sub>2</sub> sobre os constituintes do cimento hidratado é complexa, pois não se limita ao hidróxido de cálcio, mas ataca e degrada todos os produtos da hidratação do cimento. O concreto é um material poroso e o CO<sub>2</sub> do ar penetra pelos seus poros. A reação mais simples e importante é a combinação do dióxido de carbono com o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação do cimento.



O concreto possui um pH da ordem de 12,5, principalmente por causa do Ca(OH)<sub>2</sub>. O desaparecimento do hidróxido de cálcio do interior dos poros da pasta de cimento hidratado e sua transformação em carbonato de cálcio faz baixar o pH da solução em equilíbrio de 12,5 para 9,4, fator importante para o início da corrosão das armaduras (PAULETTI, 2009).

O CO<sub>2</sub> penetra da superfície para o interior, já que a carbonatação inicia-se na superfície do concreto e penetra lentamente para seu interior. Em concreto de mediana qualidade, observa-se que a velocidade da carbonatação varia entre 1 e 3 mm por ano (SILVA, 1995). A intensidade da corrosão devido à carbonatação é influenciada pela espessura do revestimento, sendo que a corrosão se inicia nas armaduras, pelo local em que as espessuras da camada de revestimento são menores.

Se o concreto tem todos os seus poros cheios de água, o gás carbônico não pode penetrar e difundir-se. Por outro lado, se todos os poros estão secos, o gás

carbônico não pode ionizar-se, e se o fizer, a carbonatação será realizada muito lentamente (SILVA, 1995).

Devido ao elevado número de fatores que influenciam a carbonatação, seria difícil e complexo utilizar um modelo que levasse em consideração todos os elementos envolvidos.

À medida que se aumenta a relação a/c, a permeabilidade e a profundidade de carbonatação também aumentam, devido à maior capacidade de difusão do CO<sub>2</sub> no concreto. Cimentos mais finos contribuem para diminuir a profundidade de carbonatação. A cura tem grande influência neste processo. Deficiência de cura pode ocasionar fissuras no concreto, o que facilita a entrada do CO<sub>2</sub> (PAULETTI, 2009).

A comprovação das áreas carbonatadas pode ser feita através de difração de Raios-X, análise térmica diferencial, termografia e observação microscópica. Mas a comprovação mais corrente é através de indicadores de pH à base de fenolftaleína ou timolftaleína. Quando do uso de fenolftaleína, as regiões mais alcalinas apresentam-se com cor violeta, enquanto as menos alcalinas são incolores. Já a timolftaleína apresenta cor azul para as regiões mais alcalinas, enquanto as menos alcalinas ficam incolores (SILVA, 1995).

#### **2.2.1.7. Cloretos**

À medida que a concentração de cloretos se aproxima das armaduras, atingindo um nível crítico para despassivá-las, desencadeia-se o processo de corrosão. A concentração crítica, aceita pelo meio científico, é de 0,4% em relação à massa de cimento e corresponde ao teor de cloretos totais. O tempo necessário que este nível de concentração leva para atingir as armaduras equivale ao período de início da corrosão e, corresponde à vida útil da estrutura. Os cloretos atingem a superfície das estruturas em níveis variados de concentração, conforme varia a distância da água do mar. Assim, conforme a distância em relação ao mar, as estruturas sofrem distintos níveis de agressividade (GUIMARÃES e HELENE, 2009).

O ingresso de cloretos vem a ser importante tanto na fase de iniciação como na fase de propagação. O ingresso de cloretos ocorre segundo quatro mecanismos básicos, a saber: absorção capilar; difusão; permeabilidade e migração. O mecanismo mais frequente, segundo HELENE (1993) vem a ser uma ação combinada da absorção e difusão.

Do total de cloretos que ingressam pela estrutura interna do concreto, parte deles reage com os aluminatos, formando cloro aluminatos. Outra parte fica adsorvida junto à parede dos poros. Disso resulta que o teor de cloretos que ingressa não vem a ser o mesmo teor disponível para despassivar e corroer a armadura (ARYA et al. 1990).

Entre os agentes mais agressivos da atmosfera marinha o mais intenso é o cloreto. Pequenos teores de cloretos podem ser responsáveis por grande intensidade de corrosão, pois eles não são incorporados aos produtos de corrosão, atuando na maioria dos casos como catalisadores das reações eletroquímicas.

Os cloretos possuem pequeno raio atômico, podem se deslocar com grande facilidade entre os poros de concreto e são bons condutores iônicos de corrente elétrica, dinamizando as células de corrosão eletroquímicas (DURAR, 1998). Os mesmos causam a dissolução localizada da camada passivada, provocando ataques pontuais, que podem reduzir drasticamente a seção útil do aço, em espaços de tempo relativamente curtos (VIEIRA et al, 2010).

Os cloretos podem encontrar-se na massa do concreto por duas causas: 1ª estarem contidos nas matérias primas (aditivos, água, cimento ou agregados), e 2ª penetram desde o exterior, em estruturas situadas em ambientes marinhos.

Basicamente os parâmetros que influenciam a penetração de cloretos são os mesmos para a penetração do CO<sub>2</sub>. O tipo de cimento utilizado influencia a concentração de cloros, tendo aqueles com teores mais elevados de C3A desempenho superior aos cimentos com baixos teores de C3A.

Relação a/c, adensamento e cura são fatores significativos que influenciam a qualidade do concreto e têm relação direta com a penetração de cloretos. As fissuras no concreto favorecem a penetração dos cloretos, sendo que a velocidade depende da abertura das fissuras e da qualidade do concreto.

A corrosão nas armaduras de concreto é uma das patologias mais frequentes das edificações, especialmente quando expostas a ambientes agressivos como os da orla marinha. Os produtos da corrosão das armaduras, por terem um volume muito maior do que o do metal que o originou, determinam o fissuramento do concreto seguido de deslocamento, o que expõe a armadura da peça de concreto diretamente ao meio ambiente. Nestas condições, os reparos têm custos muito elevados (METHA e MONTEIRO, 1994).

A concentração de cloretos necessária para promover a corrosão é fortemente afetada pelo pH do concreto. Foi demonstrado que é necessário um nível de 8.000 ppm de íons cloretos para iniciar o processo quando o pH é de 13,2, mas quando o pH cai para um patamar de 11,6, a corrosão se inicia com somente 71 ppm de íons cloretos (EMMONS, 1993).

Portanto, os efeitos da interação da carbonatação com os íons cloretos levam a uma aceleração da velocidade de corrosão quando comparada com a ocorrência dos ataques de forma independente.

### **2.3. Concreto polimérico**

O Concreto de Polímero é formado da mistura de agregados com um polímero como único aglomerante e não contém cimento. Isto quer dizer que não há fase de hidratação do mesmo, embora ele possa ser usado como agregado. Segundo MEHTA MONTEIRO (1994), como esse tipo de concreto contém aglomerantes extremamente caros, é importante obter a máxima massa específica compactada seca possível do agregado. O aglomerante empregado junto aos agregados é a resina, material que substitui o cimento, assumindo assim o papel de agregado. O desempenho deste tipo de concreto depende exclusivamente do tipo de polímero utilizado e seu traço mediante os agregados de mistura (RIBOLI, 2012).

O Concreto Polimérico (PC) apresenta elevados valores de resistência à compressão, à tração, à flexão além de boa resistência química, especialmente se comparados a argamassas e concretos de cimento Portland. Nesses materiais, a principal diferença em termos de composição química para concreto de cimento encontra-se na substituição do aglomerante, cimento Portland, por uma resina que vai polimerizar com auxílio de aditivos, iniciador e promotor. Durante o processo de mistura, a resina penetra os vazios capilares dos agregados que incorporaram a resina para formar um vínculo duradouro. No concreto de cimento Portland, esses vazios capilares são preenchidos com água e, portanto, o cimento não se une de maneira consistente com os agregados (REBEIZ, 1996). O Concreto Polimérico (PC) apresenta elevados valores de resistência à compressão e à tração na flexão, além de boa resistência química, especialmente se comparados a argamassas e concretos de cimento Portland. Nesses materiais, a principal diferença em termos de composição química para concreto de cimento encontra-se na substituição do



aglomerante, cimento Portland, por uma resina que vai polimerizar com auxílio de aditivos, iniciador e promotor. Durante o processo de mistura, a resina penetra os vazios capilares dos agregados que incorporaram a resina para formar um vínculo duradouro. No concreto de cimento Portland, esses vazios capilares são preenchidos com água e, portanto, o cimento não se une de maneira consistente com os agregados.

### **2.3.1. Os polímeros aplicados no concreto**

Os polímeros são compostos químicos formados por processo de associação molecular, produzidos e controlados por iniciadores, pelos inibidores, (que controlam a velocidade do processo, impedindo a polimerização prematura durante o armazenamento do produto) e pelos aceleradores (RIPPER e SOUZA, 1998).

A polimerização pode ocorrer em virtude da ação conjunta de um iniciador e do calor, pela ação de raios-gama emitidos por cobalto 60, ou pela ação conjunta de um iniciador e um acelerador, à temperatura ambiente.

Os monômeros, e claro, os polímeros, são usados na fabricação de concretos convencionais, por adição ao cimento e ao próprio concreto, quer durante a mistura, quer posteriormente. No caso de trabalhos de recuperação, os monômeros são utilizados na composição de ligantes estruturais e de produtos protetores das barras das armaduras. Aqueles, normalmente empregados em obras de recuperação ou de reforço de estruturas, são: resinas poliéster-estireno, resinas de ésteres-vinílicas, resinas furânicas, resinas epoxídicas, resinas poliuretânicas, resinas orgânicas e resinas fenólicas (AMIANTI, 2005);

Segundo Ripper e Sousa (1998), dessas, as mais utilizadas no Brasil são as resinas epoxídicas, derivadas do petróleo, resultantes da combinação da epicloridina e do bisfenol. De acordo com as proporções utilizadas de cada um destes componentes, torna-se possível a obtenção de resinas com diferentes propriedades, principalmente no que diz respeito à densidade e peso molecular.

### **2.3.2. Concreto Impregnado de polímeros (CIP)**

O processo básico para a produção de CIP envolve a secagem do elemento de concreto para a remoção da água livre, aplicação de vácuo para a retirar do ar de dentro dos vazios do concreto, imersão do elemento em um sistema de monômeros

de baixa viscosidade para a saturação do mesmo, com ou sem pressão e polimerização do monômero por ação de calor, agentes químicos ou radiação por raio X (KIM et al, 1999).

O CIP pode ser obtido através da impregnação total de um elemento de concreto comum, em que o polímero preencherá plenamente os seus vazios internos. Este processo é complicado e dispendioso, pois para se conseguir uma impregnação total, é requerido grande consumo de energia para fazer com que o monômero penetre em todos os vazios da estrutura porosa do concreto (KIM et al, 1999).

Por outro lado, pode se obter o concreto impregnado de polímeros (CIP) com uma impregnação parcial do elemento de concreto, que oferece algumas vantagens específicas se comparado ao concreto tradicional, bem como em relação ao concreto totalmente impregnado de polímero (REBEIZ, 1996).

Assim sendo, o concreto parcialmente impregnado com polímeros é muito mais fácil de ser obtido, requerendo menor desempenho que o concreto totalmente impregnado, sua resistência mecânica e durabilidade são sensivelmente incrementadas, comparativamente ao concreto convencional (REBEIZ, 1996).

O grau em que o concreto comum é preenchido com o monômero durante a saturação determina se o concreto é parcial ou totalmente impregnado. A impregnação total leva a um preenchimento de cerca de 85% ou mais dos espaços vazios, obtidos após a secagem e a aplicação de vácuo, enquanto a impregnação parcial implica em percentagens um tanto menores que a impregnação total (KIM et al, 1999).

A atividade de impermeabilização é entendida de forma simplificada, como a adoção de técnicas e metas com o objetivo de formar uma barreira química ou física contra a passagem de fluidos. No entanto, a impermeabilização tem uma função muito mais importante, que é a de proteger as estruturas de concreto contra a agressão provocada pela água de esgoto e de outros agentes agressivos, visto que o concreto está susceptível a esta degradação.

Os Impermeabilizantes de Superfície, ao contrário dos hidrofugantes que não têm características anti-agressivas (caso de agentes químicos e atmosferas poluídas) atuam formando uma barreira contínua. Essa barreira consiste em uma película superficial com baixa permeabilidade a gases, vapor de água e água. Os impermeabilizantes exigem substrato homogêneo e liso, com poros com abertura

menor ou igual a 0,1 mm, têm elasticidade superior à do concreto e acompanham bem as movimentações estruturais. A maioria não é, no entanto, capaz de absorver eventuais fissurações posteriores da estrutura, ou seja, são capazes de vedar uma fissura existente de até 0,1 mm, porém rompem a película se a estrutura vier a fissurar, após o revestimento impermeabilizante de superfície estar concluído (AMIANTI, 2005).

O controle da profundidade da impregnação superficial é um processo tecnicamente possível para o tratamento de superfícies, com a finalidade de reduzir a permeabilidade e aumentar a resistência ao ataque de agentes agressivos. A principal razão para o uso da aplicação de resinas poliméricas por esta técnica nos concretos convencionais seria a de prevenir a penetração de íons como cloretos e sulfatos, causadores da corrosão das armaduras (KIM et al, 1999). Por essa razão, existe uma busca por aplicação de resinas ao concreto que possa ter fácil manuseio e boa compatibilidade. As resinas mais utilizadas são as epóxis, mas outras de baixo custo de obtenção estão sendo testadas, tais como resinas fenólicas que pode ser utilizadas em base de asfalto ou em construção.

#### **2.4. Síntese de Resinas à Base de Fenol e Formaldeído**

Resinas fenólicas são produzidas através da reação de condensação entre fenóis e aldeídos ou vários de seus derivados. As estruturas químicas obtidas por meio deste tipo de reação dependem basicamente da relação molar entre os componentes presentes, do meio reacional (pH ácido ou básico), da temperatura de síntese e da concentração de catalisador. A formação de resina polimérica à base de fenol e formaldeído compreende três etapas distintas que devem ser cuidadosamente controladas a fim de se obter o produto desejado: Inicialmente a adição do formaldeído ao fenol juntamente com o catalisador ácido ou básico; Em seguida o crescimento da cadeia polimérica ou formação de um pré-polímero em temperaturas inferiores a 100 °C; Por último a ocorrência de reação de cura ou reticulação em temperaturas acima de 100 °C (KNOP e SCHEIB, 1979). As resinas fenólicas podem polimerizar por duas vias: a de adição formando as resinas chamadas de resol e as de condensação que são chamadas de novolac.

### 2.4.1. Resinas Novolacs

As resinas novolacs são materiais termoplásticos preparados a partir do aquecimento de fenol com formaldeído na presença de catalisadores ácidos, tais como ácido sulfúrico e ácido oxálico, refluxados durante 2 - 4 horas. A água é removida a temperaturas tão elevadas quanto 160 °C. A resina novolac tolera temperaturas mais elevadas do que a resina resol (ODIAN, 1981). Essa resina tem larga aplicação na fabricação de isolantes elétricos e componentes mecânicos, pois apresenta rápida cura e libera água, resultando em propriedades elétricas superiores às resole. As peças moldadas a elevadas temperaturas apresentam boa rigidez (BORGES, 2004).

A razão formaldeído: fenol deve ser menor que 1, usualmente, utiliza-se 0,8, a fim de evitar a formação de ligações cruzadas e gelificação durante a manufatura.

### 2.4.2. Resinas Resoles

As resinas resoles são preparadas pela reação de fenol com excesso de formaldeído e um catalisador alcalino como NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> e amônia. As típicas razões de formaldeído/fenol empregadas na preparação dessas resinas estão entre 1,5:1,0 e 3,0:1,0. A cura de resoles pode ser realizada tanto por aquecimento quanto por adição de ácidos (clorídrico, fosfórico, p-tolueno-sulfônico e ácidos fenol sulfônicos) nos casos em que é necessária a reação em baixas temperaturas ou em temperatura ambiente (SANTOS e CURVELO, 1999).

A reação entre fenol e formaldeído é interrompida através da diminuição da temperatura e ajuste de pH da solução, enquanto a resina ainda está líquida ou solúvel. A cura pode ser prosseguida por meio do aumento da temperatura e da adição de ácidos. Trabalhos de Baekeland e Lebach utilizam esse procedimento, obtendo três estágios de cura da resina: resoles ou estágio A solúvel em álcoois e instável em temperatura ambiente; resitóis ou estágio B – fusível, mas insolúvel em álcalis e resites ou estágio C - insolúvel até mesmo em solventes fortes e fundem apenas acima da temperatura de decomposição (GRENIER-LOUSTALOT, et al, 1996)

Essas resinas têm resistências a meios ácidos e alcalinos e são insolúveis na maioria dos solventes. Devido a essas características, elas podem ser utilizadas na composição do concreto armado para a redução da corrosão.

### 2.4.3. Utilização de resina fenólica

Estas resinas apresentam grande variedade de usos industriais, tais como: compostos para moldagem, laminados, adesivos, tintas e vernizes. Por meio de moldagem térmica e por compressão, a partir da resina fenólica, é possível a obtenção de objetos com as mais diferentes geometrias. O interesse comercial destas resinas se deve ao fato destes termorrígidos fenólicos apresentarem excelentes propriedades, tais como: 1 – Superior resistência ao fogo e baixa emissão de fumaça, o termorrígido fenólico apresenta excelente propriedade retardante de chama, sendo utilizado no revestimento de interior de aeronaves e na fabricação de componentes para a indústria aeroespacial. 2 – Excelente estabilizante térmico, dimensional e elevada resistência química, pode ser aplicada em moldagem que exijam medidas de precisão e aplicação do material em ambientes agressivos. A alta estabilidade dimensional permite a utilização dos fenólicos na preparação de diversos utensílios, para as mais diversas aplicações (FAZENDA, 2009). Uma fonte de fenóis está disponibilizada em um subproduto da indústria de caju, um produto da região Nordeste do Brasil.

### 2.5. Líquido de castanha de caju (LCC)

O cajueiro (nome científico *Anacardium occidentale*) é uma planta da família das Anacardiáceas, originária da região nordeste do Brasil, É uma planta perene, de porte médio e ramificação baixa, sendo que nas áreas costeiras a copa é normalmente espalhada, em razão dos ventos. A folhagem é permanente, embora, no período de renovação da folhagem, a aparência seja de perda total das folhas. Na realidade, essa renovação ocorre após o ciclo produtivo e se dá de forma contínua, razão de se considerar esta fase como de repouso aparente da planta. É aparente porque, biologicamente, não ocorre o repouso, já que alguns processos do metabolismo da planta continuam em andamento. As folhas são simples, inteiras, medindo de 10 a 20 cm de comprimento por 6 a 12 cm de largura (EMBRAPA, 2015).

A planta produz um fruto que é a castanha, associado a um pedúnculo e o conjunto é conhecido como caju. Segundo MAZETTO et al(2009), a planta está disseminada em diversos países, tais como: Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia e mais recentemente Vietnã, Indonésia e Tailândia.

O caju é constituído pela castanha, reconhecida como fruto, e pelo pseudofruto ou pedúnculo, parte polpuda e de composição succulenta. O pedúnculo, que

representa cerca de 90% do peso do caju, possui um potencial agroindustrial muito elevado, pois permite que dele sejam obtidos diversos produtos, tais como: a polpa congelada, as bebidas (suco clarificado, vinho), os sucos (concentrado e/ou pronto para beber), os refrigerantes, os doces, as conservas e etc., que são amplamente aceitos no mercado brasileiro (SOUSA et al, 2011; VALIM et al, 2003).

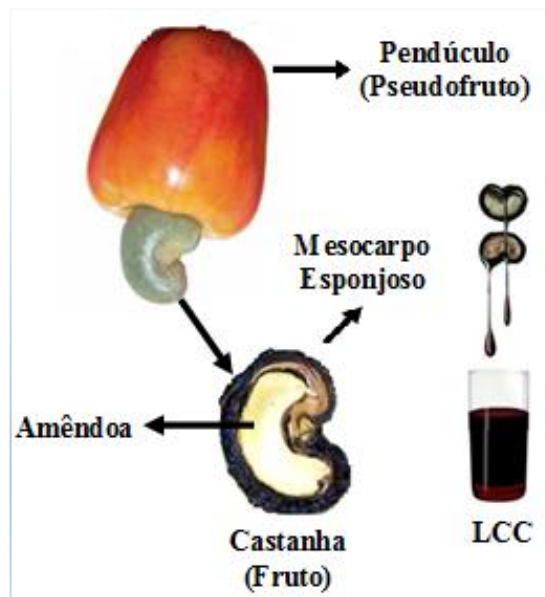
As castanhas apresentam tamanhos variáveis e cores de cinza a amarronzada e são constituídas pela amêndoa, que possui dois cotilédones carnosos e oleosos, representada na Figura 02, que compõem a parte comestível do fruto. É recoberta por uma película e a casca propriamente dita, que apresenta um epicarpo coriáceo liso, bem como um mesocarpo esponjoso alveolado, contendo o líquido escuro quase preto, abrasivo e inflamável, denominado líquido da castanha de caju (LCC) ou “*cashew nut shell liquid*” (CNSL).

O processo de extração do LCC é realizado através de fluidos supercríticos CO<sub>2</sub>, solventes ou por processos mecânicos a frio e a quente (RODRIGUES, 2006).

O LCC representa cerca de 33% do peso da casca e 25% do peso da castanha, sendo um subproduto da agroindústria do caju e por isso possui baixo valor agregado (KUMAR et al, 2002).

O líquido da castanha de caju (LCC) é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólicas ligados a uma cadeia longa e insaturada. Obtido durante o processo de industrialização das castanhas de caju, é usado na fabricação de importantes produtos industriais como cimento, pinturas e vernizes com aplicações principais na indústria de polímeros (MENON et al, 1985).

**Figura 02:** Caju (castanha e pseudofruto), Castanha de caju e LCC. Fonte: adaptada pelo autor

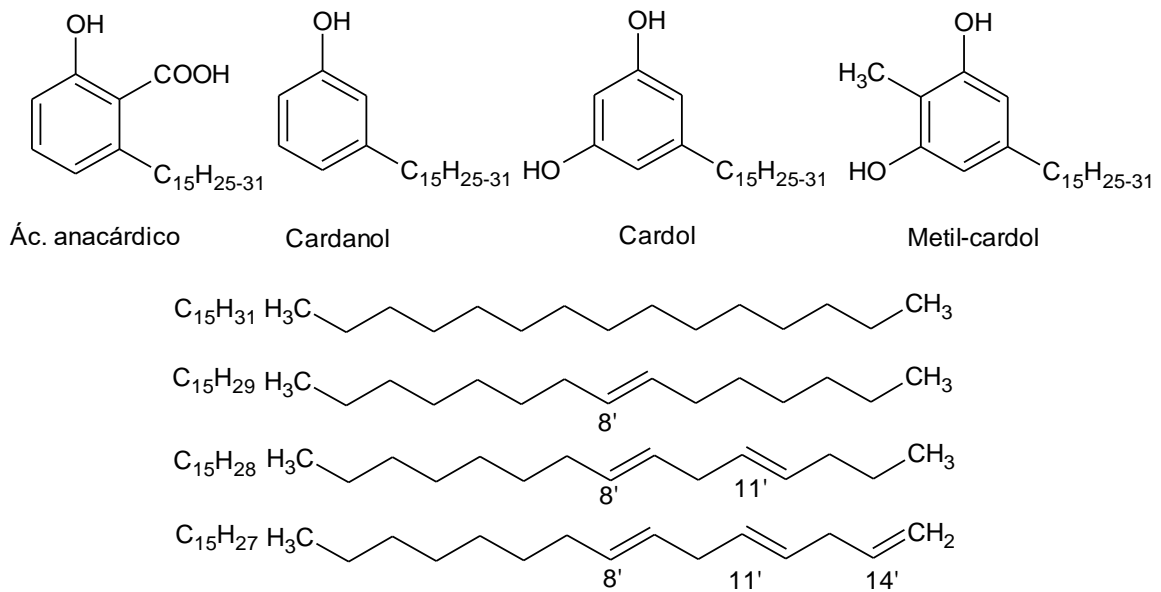


O LCC é um subproduto agrícola da indústria do caju e possui grande potencial como fonte de hidrocarbonetos fenólicos insaturados, um excelente monômero para produção de polímeros (GEDAM E SAMPATHKUMARAM, 1986). Também apresenta grande contribuição na indústria dos plásticos, sendo utilizado como aditivo, antioxidante, plastificante e estabilizante (MOTHÉ et al, 2006).

O líquido da castanha de caju constituído de uma mistura de compostos fenólicos com cadeia alquílica de 15 carbonos na posição meta à hidroxila do anel aromático pode confortavelmente ser utilizado como precursor de antioxidantes naturais (CITÓ et al., 1998.). O LCC é classificado em dois tipos, baseados no modo de extração do líquido da castanha de caju – extração por solvente e LCC técnico – e seus componentes estão apresentados na Figura 03. O LCC técnico contém principalmente cardanol (60-65%), cardol (15-20%), ácido anacárdico (0-1,8%), material polimerizado (5-10%) e traços de metilcardol. O extraído por solvente contém o ácido anacárdico (60-65%), o cardol (15-20%), o cardanol (10%), e traços de metilcardol (MENON, 1985).

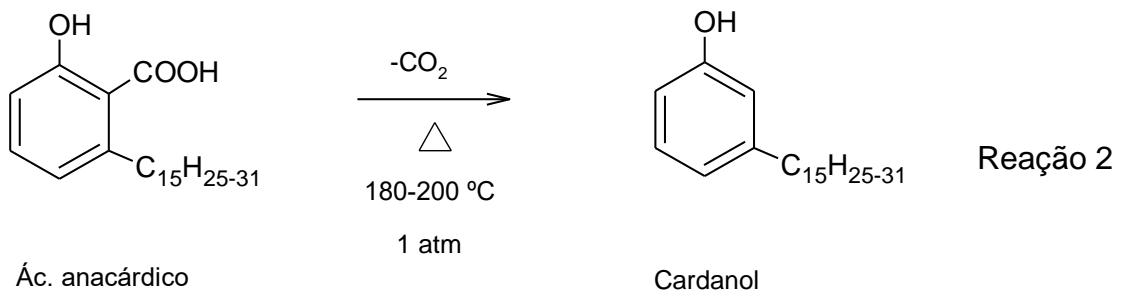
Além das funções usuais do anel fenólico, o cardanol, principal componente do LCC, apresenta inúmeras funcionalizações devido às suas propriedades físico-químicas, como, por exemplo, a posição da dupla ligação desse constituinte (CHAVES et al., 2010).

**Figura 03:** Principais constituintes do LCC (GEDAM E SAMPATHKUMARAM, 1986, 1986).



O teor de ácido anacárdico é o que diferencia os dois tipos de LCC, tendo em vista que o natural é mais rico neste ácido, enquanto que o técnico é mais baixo, fator que deve estar relacionado às altas temperaturas empregadas no processo de extração do LCC-técnico, ocasionando a descarboxilação do ácido anacárdico, como ilustrado na Figura 04:

**Figura 04:** Processo de descarboxilação do ácido anacárdico (MAZZETTO et al., 2009)



Uma característica importante que se destaca no LCC é que ele pode sofrer processo de polimerização de diversas formas. Uma das maneiras é a polimerização por adição na cadeia lateral gerando resinas alquídicas. Outra maneira de polimerizar o LCC é através de condensação com aldeídos gerando resinas fenólicas



(RODRIGUES et al, 2009). Por outro lado, os fenóis presentes no LCC podem ser modificados para produzir resinas fenólicas com características especiais para serem aplicadas em situações específicas.

Na polimerização por condensação com formaldeído, o cardol apresenta maior reatividade devido à presença de duas hidroxilas no anel aromático. Este fato favorece a polimerização seletiva dos monômeros fenólicos do LCC (CITÓ et al, 1998).

## 2.6. Formaldeído

O formaldeído é o único componente de carbonila para a síntese técnica apropriada da resina fenólica. Resinas especiais também podem ser formadas com outros aldeídos, como o acetaldeído, furfural ou glioxal, mas não apresentam importância comercial (DICHM e HILT, 1976)

O formaldeído é um composto químico simples, é um gás sem cor e irritante. Na forma aquosa se apresenta quase que exclusivamente como uma mistura de oligômeros de polimetileno glicol. A sua distribuição molecular tem sido determinada para soluções de 6 a 50% de  $\text{CH}_2\text{O}$  com baixo  $\text{CH}_3\text{OH}$  usando as técnicas do RMN e do GPC. A parte do formaldeído em solução aquosa é muito baixa, menos que 0,01%. Maior equilíbrio é obtido na presença de metanol (ZABICKA, 1970).

Na temperatura ambiente, o formaldeído é um gás sem coloração em uma densidade ligeiramente mais alta que a do ar. O formaldeído é inflamável e forma misturas explosivas com o ar em certas concentrações. É solúvel em água, álcool, e outros solventes polares, mas quase insolúvel em solventes apolares (ALVES, 1996).

Entretanto, as resinas fenólicas obtidas por polimerização com formaldeído são empregadas nas mais diversas situações, entre elas a de impermeabilizantes, em especial em concretos armados. Essa aplicação vem geralmente para impedir a corrosão em ambientes agressivos.

O desenvolvimento do espaço poroso do concreto não depende somente da sua composição, mas também das condições de cura e de exposição. Nos concretos curados ao ar, observa-se que a porosidade varia com a distância em relação à superfície exposta, devido às alterações no grau de hidratação, consequentes ao gradiente de umidade que existe nesta região em função do transporte de umidade que ocorre entre o material e o meio externo. Pode haver ainda alteração na porosidade em decorrência de reações químicas entre as substâncias presentes no

meio ambiente e no concreto, como é o caso da reação de carbonatação, com diminuição da porosidade do concreto (FREIRE, 2005).

Os vazios capilares ou porosidade são espaços não ocupados pelo cimento ou pelos produtos de hidratação. O volume e o tamanho dependem do fator água/cimento e do grau de hidratação do cimento. Não é a porosidade total, mas distribuição do tamanho dos poros que controla a resistência, a permeabilidade e variação de tamanho de uma pasta endurecida. Os poros grandes influenciam mais a resistência à compressão e a permeabilidade; os poros pequenos influenciam a retração por secagem e a fluência (METHA, 1994).

O objetivo deste trabalho é utilizar a resina de LCC como impermeabilizante, desenvolvendo técnicas de aplicação da resina, por utilizar um solvente adequado, para agregar valores a um subproduto da agroindústria do caju, como também preservar as superfícies de concreto contra o ataque químico (água, cloreto, carbonatação).

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1. GERAL**

- Obter a resina fenólica a partir da polimerização dos constituintes do LCC e aplicá-la no processo de impermeabilização do concreto, caracterizando o nível de proteção do concreto e armadura.

### **3.2. ESPECÍFICOS**

- - Realizar a polimerização, síntese da resina, dos constituintes do LCC em emulsão através da reação dos fenóis (cardanol e cardol) com formaldeído;
- - Desenvolver um procedimento de síntese que permita a polimerização se prolongar por um longo período de tempo e realizar a medição desse tempo;
- Caracterizar, por técnicas físico-químicas, a resina LCC/formaldeído;
- Preparar os corpos de prova para os ensaios de porosidade e resistência mecânica;
- Medir os vazios através dos ensaios de porosidade nos corpos de prova;
- Executar os ensaios mecânicos nos corpos de prova curados a 28 dias;
- Aplicar as resinas obtidas nos procedimentos de síntese, convencional e com polimerização prolongada no tempo, sobre os corpos de prova;
- Verificar o tempo de cura das resinas aplicadas sobre o concreto e as características físicas das resinas, quando curadas sobre os corpos de prova;
- Estabelecer a penetração da resina no corpo de prova;
- Avaliar os aspectos de durabilidade do concreto com adição da resina pelo teste de absorção de água;
- Realizar o teste de degradação acelerada do corpo de prova em solução de cloreto.

## 4. Experimental

### 4.1 Síntese da Resina

A resina fenólica foi sintetizada pela reação do Líquido da castanha de caju (LCC), produto adquirido da indústria Euroalimentos Ltda (Teresina-Piauí), com Formaldeído (40% Ricie), numa proporção de 1:0,7(m/m). A resina foi obtida através de uma reação de poli-condensação direta com agitação mecânica numa temperatura de 30 °C em meio levemente ácido (pH 5,6), devido à presença do ácido anacárdico e do grupamento fenólico, na ausência do agente de cura, por um período de 30 minutos. Esse processo de síntese convencional de resina fenólica utiliza os constituintes do LCC (KNOP, 1985; RIOS et al, 2005 e PILLAI, 1990). Para o processo inovador desenvolvido neste trabalho de tese, a mistura LCC, formaldeído é transferida para o solvente retardando o processo de polimerização e cura.

**Figura 05** : Síntese da resina formol com LCC e os reagentes utilizados. Fonte: autor



## **4.2. Síntese do Biodiesel**

O biodiesel foi preparado através da reação de transesterificação realizada em um balão de fundo chato (reator) de 2000 mL, provido de aquecimento em uma chapa aquecedora e agitação mecânica. O óleo de amêndoa de coco babaçu (1000 g) foi aquecido a uma temperatura de 45 °C antes de iniciar a reação de transesterificação. Em um bécher, preparou-se a solução de metanol anidro (220 g) com o hidróxido de sódio (7,0 g), para ser posteriormente transferida para o reator contendo o óleo aquecido. Após a mistura, foi estabelecido o início da reação, para a contagem de 30 minutos. Ao término do tempo estabelecido, a mistura foi transferida para um funil de separação de 2000 mL. Obteve-se duas fases, a superior (1) composta pelos ésteres (biodiesel), e a inferior (2), composta por glicerina, excesso de álcool e catalisador. Recolheu-se a fase dois para um bécher e a fase 1 foi lavada com porções de 20 mL de água, por 4 vezes. Depois de lavada, a mistura de ésteres metílicos foi aquecida a 100 °C para remoção de voláteis e da água.

### **4.2.1 A preparação da Resina Biodiesel**

Os reagentes que levam à obtenção da resina fenólica, LCC e formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) foram adicionados nas proporções adequadas e após 30 minutos, transferidos para o biodiesel em proporções que variaram de 10 a 50%. A mistura foi mantida à temperatura de  $27 \pm 5$  °C, para ser utilizada no processo de pintura dos corpos de prova.

## **4.3 Caracterização da Resina**

### **4.3.1 Determinação do pH do LCC e da Resina**

O LCC e a resina não curada foram diluídos em etanol na concentração de 1%, determinando-se em seguida o pH de cada amostra em um pHmetro modelo 826 pH mobile Metrohm.

### **4.3.2 Índice de iodo**

O índice de iodo é uma medida de insaturação de compostos orgânicos e não se aplica a anéis benzênicos. Este teste foi aplicado ao LCC técnico e ao produto de polimerização do LCC. O objetivo foi avaliar a ocorrência de reações de polimerização nas cadeias laterais dos grupos fenólicos do LCC técnico. O índice de iodo mede o

grau de insaturação em óleos e gorduras e é expresso em massa de iodo reagido por gramas da amostra. Todo o procedimento, descrito a seguir, para a determinação do índice de iodo com amostra de LCC técnico e Resina foi repetido para o “branco”, ou seja, ausência da amostra de LCC técnico e Resina.

De acordo com a Norma (DIN 53241-1) (DEUTSCHE NORM, 1981) é realizada à titulação volumétrica utilizando o reagente de Wijs, cujo composto reativo é o cloreto de iodo ( $I_2$ ) e amido solúvel como indicador para determinação do ponto final. Preparou-se as seguintes soluções: - SOLVENTE: ácido acético glacial e ciclohexano (1:4); - Iodeto de potássio (100 g/L) em meio aquoso; - Tiossulfato de sódio (0,1N) em meio aquoso. Para a preparação, pesa-se 0,15 g da amostra em uma balança analítica, posteriormente adiciona-se 20 mL da solução de solvente para dissolução. Em seguida, adiciona-se 25 mL do reagente Wijs e espera a reação por 1h em ambiente escuro. Após o tempo reacional, adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio e 150 mL de água aquecida. Por fim, titula-se com solução de tiossulfato de sódio. O cálculo do índice de iodo deve ser baseado na Equação 1:

$$Ii = \frac{(V_B - V_A) \cdot C \cdot 12,69}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

$V_B$  = volume (mL) da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação da solução (BRANCO);  $V_A$  = é o volume (mL) da solução de tiossulfato de sódio a 0,1 N gasto na titulação da amostra; C = é a concentração (N) da solução de tiossulfato de sódio obtida na padronização e m é a massa (g) da amostra.

#### 4.3.3 Solubilidade em solventes orgânicos.

A solubilidade da resina em solventes orgânicos foi determinada adicionando quantidades de resina com massa previamente determinada, que variaram de 2 a 4 mg, a 10 mL de solventes orgânicos polares e apolares, até que a solução se apresentasse colorida devido à mudança de cor do solvente impregnado com a resina, o sistema era mantido em agitação constante num banho termostático, e foi realizado em duas temperaturas a 10 e a 70 °C.

#### 4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região de infravermelho da resina e do LCC técnico foram obtidos utilizando um Espectrômetro Shimadzu, modelo: IRA-finity - 1; acoplado a um módulo HATR MIRacle com prisma de ZnSe, fabricado pela PIKE

Technologies, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e faixa de análise de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , a fim de se analisar os diferentes grupos funcionais, intensidade de absorção e suas respectivas ligações.

#### **4.3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do LCC e da resina fenólica foram obtidos em espectrômetro Varian INOVA – modelo 400 operando a  $400$  ( $^1\text{H}$ ) MHz. A amostra pastosa (resina não curada) foi dissolvida em  $\text{CDCl}_3$ . As análises de RMN foram realizadas no Laboratório de RMN (LAUREMN) da Universidade Federal do Piauí.

#### **4.3.6 A Viscosidade da resina em Biodiesel**

A viscosidade foi medida em um viscosímetro rotativo eletrônico com Microprocessador, marca QUIMIS (Q860M21). Um copo contendo  $200\text{ ml}$  da amostra foi colocada no dispositivo viscosímetro. A viscosidade foi obtida a temperatura constante ( $25 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### **4.3.7 Análise termogravimétrica.**

Em relação à análise termogravimétrica (TGA) da resina sintetizada,  $5\text{ mg}$  de amostra foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  por minuto. O equipamento usado foi um Termo Analisador Perkin Elmer TGS 2. As amostras foram aquecidas até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

### **4.4 Preparação dos corpos de provas de concreto**

Os corpos de prova foram preparados utilizando-se água cimento e agregados e moldados em moldes de  $10 \times 20\text{ cm}$ , diâmetro x altura, respectivamente. A massa do concreto foi misturada seguindo padrões de preparação de concreto em uma betoneira, de acordo com a Norma, NBR ABNT 5738//2003.

#### **4.4.1 Caracterização dos agregados, do cimento e do Concreto**

- **Agregado Miúdo:** A origem, tipo, massa da amostra ensaiada e outras especificações estão indicadas na Tabela 05.

**Tabela 05:** Caracterização da areia. (Fonte: IPEC)

Determinação da composição granulométrica: NBR-7271 e NBR-7211 (EB-4)	
Origem	Rio Poti – Teresina – PI – Brasil
Tipo	Areia lavada
Massa da Amostra Ensaída (g)	750
Módulo de Finura (MF)	2,73
Dimensão máxima Característica (DMC) (mm)	5,1
Classificação	Zona 3 (Areia Média)

- **Agregado Graúdo (brita):** A origem, tipo e a massa da amostra e outras especificações estão indicadas na Tabela 06.

**Tabela 06:** Caracterização da brita. (Fonte: IPEC)

Determinação da composição granulométrica: NBR-7271 e NBR-7211 (EB-4)	
Origem	Minor - Lagoa do Piauí – PI - Brasil
Tipo	Basáltica
Massa da Amostra Ensaída (g)	1000
Módulo de Finura (MF)	6,58
Dimensão máxima Característica (DMC) (mm)	24
Classificação	Nº 1 e Nº 2

- **Cimento:** As especificações estão indicadas na Tabela 07.

**Tabela 07:** Especificação do cimento. (Fonte: IPEC)

Norma de Fabricação: NBR 5733	
Origem/Fabricante	Sobral – CE – Votorantim
Marca	Poty
Tipo	Cimento Portland de alta resistência inicial
Classe	CP V – ARI
Composição	Silicato tricálcico, Silicato dicálcico, Sulfato de cálcio, Aluminato tricálcico, Carbonato de cálcio, Óxido de magnésio, Ferro-aluminato de cálcio, Óxido de cálcio



- **Concreto:** As especificações estão indicadas na Tabela 08

**Tabela 08:** Especificações do concreto (Fonte IPEC)

Especificações das Dimensões do corpo-de-prova cilíndrico e do traço de concreto					
Dimensões: Diâmetro x altura (cm)	Traço (Kg)			Relação A/C (Kg/Kg)	Abatimento do tronco de cone Slump (mm)
	Areia grossa	Brita nº 1	Brita nº 2		
10x20	266	226	226	0,49	45

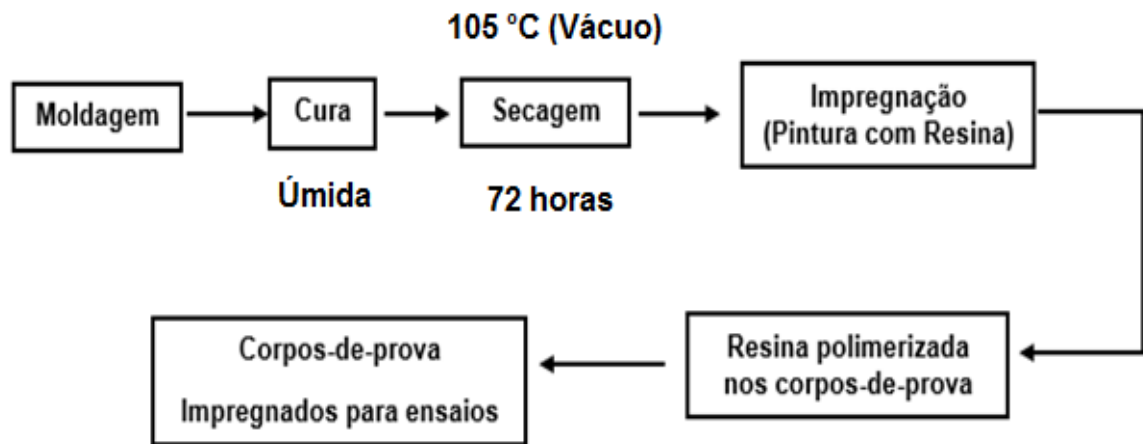
As análises granulométricas do agregado miúdo, do agregado graúdo e a moldagem dos corpos-de-prova foram realizadas pela empresa Eldorado Indústria e Comercio LTDA (IPEC). A cura úmida e o ensaio de compressão dos corpos de prova cilíndricos de concreto no Laboratório de Ensaios Tecnológicos de Argila (*LETA – SENAI-PI*)

Os corpos-de-prova foram confeccionados em moldes cilíndricos de 10x20 cm segundo as normas ANBT NBR 5738/2007 e 5739/2003. O concreto foi preparado utilizando a ABNT NBR 12655/2006. Após agitação na betoneira, foram realizados os testes recomendados pela ABNT NBR 7212/1994. Em seguida, foram feitas as desformas dos corpos-de-prova. A etapa seguinte foi manter os copos de prova mergulhados em água por 28 dias (cura úmida).

#### 4.5. Pintura dos corpos de provas

Os corpos-de-prova com idade de 28 dias foram submetidos à secagem em estufa com temperatura de  $(105 \pm 0,5)$  °C, determinando-se a massa dos mesmos após 72 horas. Em seguida foram divididos em três grupos: no primeiro grupo, 10 (dez) corpos-de-prova foram pintados, com três demão, com a resina não curada de LCC/formaldeído. No segundo grupo, 10 (dez) corpos-de-prova foram pintados, com três demão, com uma solução de resina, preparada com biodiesel de babaçu, para retardar a cura e no terceiro grupo, 10 (dez) corpos de provas não foram pintados, conforme esquema apresentado na Figura 06.

**Figura 06:** Procedimentos adotados antes da realização dos ensaios de absorção de água e índice de vazios baseados na norma 9778/2009.



#### 4.6. Determinação da absorção de água por imersão e índice de vazios

Após sete (07) dias de cura da resina nos corpos-de-prova, eles foram imersos em água e feito o teste de absorção de água de acordo com a ABNT NBR 9778/2009. Por outro lado, foram feitas as absorções de água da resina seguindo os procedimentos semelhantes para concreto.

#### 4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV - FEG) da FEI Company, Quanta 250 – FEG. Foram obtidas as micrografias utilizando elétrons retro-espalhados (BE) e elétrons secundários (SE). Para melhorar o nível de emissão de elétrons, os fragmentos de concreto e resina foram metalizados com ouro no equipamento Supter Coater, Bal-tec, modelo SCD 050. As amostras de concreto, de resina e de resina/concreto foram obtidas por cortes transversais, realizados com disco de vidia, em uma máquina de corte para cerâmica, obtendo-se fragmentos que foram levados ao equipamento para análises.

#### 4.8. Ensaio de ruptura à compressão dos corpos de prova

O conjunto de corpos de prova de cada tipo, (10 de cada tipo) foram: concreto aparente, concreto/resina e concreto/resina/biodiesel submetidos a ensaios de compressão. Neste ensaio, todos os corpos de prova foram curados em água por 28 dias e secos antes de serem submetidos aos ensaios de compressão. E, ainda, os corpos de prova que foram levados aos testes de absorção de água e índice de vazios,

ensaios não destrutivos, foram submetidos ao ensaio de ruptura por compressão. Esse teste foi realizado segundo as normas ABNT NBR 5738 e ABNT NBR 5739, utilizando uma máquina de ensaios marca EMIC, modelo PC 200C.

#### **4.9. Determinação da resistência à carbonatação**

Os corpos-de-prova após serem rompidos foram submetidos aos ensaios de resistência à carbonatação, em que se utilizou um borrifador com a solução alcoólica de fenolftaleína, molhando-se as superfícies internas do corpo-de-prova, observa-se a sua coloração (CASCUDO,1997)

#### **4.10. Ensaio eletroquímico na presença de cloretos**

Os ensaios eletroquímicos realizados foram as medidas de polarização linear. Esses ensaios são feitos em solução de cloreto (NaCl a 3,5%) em uma célula de três eletrodos, para medir o potencial de corrosão do concreto aparente e do concreto protegido com a resina. O Equipamento potenciostato/galvanostato marca Metrohm PGSTAT 302N e os eletrodos, o de Ag/AgCl em solução de KCl saturado como referência, o contra eletro uma placa de platina e o corpo de prova do trabalho. A medida foi realizada a temperatura de  $25\pm 3$  °C, em atmosfera ambiente. As medidas foram feitas na armação com e sem resina para comparação com os corpos de prova.

## **5. Resultados e discussão**

### **5.1 Síntese da resina LCC/formaldeído**

A química de resinas fenólicas envolve uma variedade de fatores que são críticos na preparação da resina desejada. Os principais fatores são: a razão molar de fenol para formol; o modo de catalise – ácida, básica, com um sal metálico ou uma enzima, para obtenção de uma resina líquida, sólida ou uma dispersão; resina termoplástica curada por calor. Nesse trabalho, a síntese foi guiada com a finalidade de se obter uma resina líquida ou uma dispersão. A relação molar fenol para formol foi estabelecida com esse propósito. A temperatura em que foi realizada a síntese foi estabelecida no sentido de que a cura da resina fosse lenta o suficiente para a resina ser aplicada. O meio foi o ácido, que leva a resina do tipo novalac, resinas termofixas, para que uma vez aplicadas, não sofressem ataques químicos. E por último foi introduzido um solvente que impediu a cura da resina e facilitou a aplicação. Por outro lado, deve-se considerar que a resina pode chegar ao ponto de cura quando na presença de sais de cálcio (hidróxidos, carbonatos e outros).

As evidências do processo de polimerização foram o aumento da viscosidade da mistura reagente (formaldeído/LCC), a formação de aglomerados e mudanças de coloração. O processo é lento quando realizado à temperatura abaixo de sessenta graus ( $\leq 60$  °C) e pode ser acelerado com o aumento da temperatura.

Diversas amostras foram coletadas, durante a síntese, para caracterizar a resina e inferir sobre o mecanismo de polimerização, o que poderá responder porque a resina permanece na solução sem vir a curar. A caracterização foi feita através de análises de solubilidade, viscosidade, infravermelho e ressonância magnética.

### **5.2. Solubilidades da resina LCC/formaldeído em solventes**

Na Tabela 09, observa-se a solubilidade em diversos solventes da resina de LCC/formaldeído recém-sintetizada. A resina apresentou-se insolúvel, exceto em biodiesel de babaçu e thinner automotivo. A busca por resina solúvel está ligada diretamente à sua aplicação. A resina dissolvida em solvente volátil e de baixa viscosidade facilitaria a aplicação em procedimentos de pintura. Por outro lado, a resina apresentar solubilidade elevada em biodiesel não era garantia de aplicação no concreto. O que permitiu a aplicação da resina/biodiesel foi o fato de obter-se uma

solução de menor viscosidade e com fluidez suficiente para penetração nos poros do concreto, quando comparada com a resina parcialmente curada.

**Tabela 09:** Solubilidade da resina LCC/formaldeído não curada em diversos solvente.

Reagentes	Solubilidade a 10 °C	Solubilidade a 70 °C
Hexano	-	-
Acetado de etila	-	-
Etanol	-	-
Metanol	-	-
Clorofórmio	-	-
Diclorometano	-	-
NMP	-	-
Acetona	-	-
Biodiesel (B100)	Solúvel	Solúvel
Thinner automotivo	Solúvel	Solúvel

A resina LCC/formaldeído, depois de totalmente curada, não é solúvel nos solventes utilizados. A adição da resina não curada (mistura por trinta minutos) ao biodiesel de babaçu, líquido de baixa viscosidade, leva à formação de uma solução viscosa e com a coloração da resina.

### 5.3 Viscosidades da resina em solvente

A Tabela 10 apresenta a viscosidade da resina recém-sintetizada do biodiesel e da mistura resina/biodiesel. Os valores medidos para o biodiesel de soja e babaçu estão de acordo com os da literatura (LIMA et al, 2007). No entanto para o LCC técnico, existe uma faixa de valores na literatura, o que se justifica por ser um produto natural, extraído por ação de calor sofrendo alterações em suas características. A principal alteração é a polimerização sob ação do calor. No entanto, essa polimerização não se propaga pela ausência do catalizador e não ocorre cura devido à quantidade de resina e ausência de agente de cura. A resina não curada possui uma composição intermediária entre o LCC e o polímero final.

**Tabela 10:** Viscosidade da resina, solvente e solução

<b>Amostras</b>	<b>Viscosidade (cP)</b>
Líquido da castanha de caju (Técnico)	200 max*
Resina não curada	204,3
Biodiesel de óleo de fritura	5,9
Biodiesel de soja	5,2
Biodiesel de babaçu	4,7
Resina/Biodiesel de babaçu (1:1) m/m	80,3

\*Viscosidade a 30 °C <http://www.kancoindia.com/>

As resinas termofixas apresentam alta viscosidade, proporcionando baixa fluidez. Exigem então maiores quantidades de solventes para baixar sua viscosidade e tornar sua aplicação adequada. Já que tem pouca adesão em substratos lisos pela alta força de coesão entre suas moléculas. Para melhorar a propriedade de adesão é necessária a incorporação de solvente ou mesmo outras resinas com menor peso molecular.

O solvente utilizado para a aplicação da resina nos corpos-de-prova foi o biodiesel de babaçu, pois possui menor viscosidade, aumentando a penetração da resina, que por sua vez vai bloquear a rede capilar, proporcionando uma elevada impermeabilidade ao concreto.

Tendo em vista que a viscosidade da resina é relativamente elevada, adicionamos biodiesel de babaçu para diminuí-la e facilitar a fluidez e consequentemente a penetração da resina nos poros do concreto.

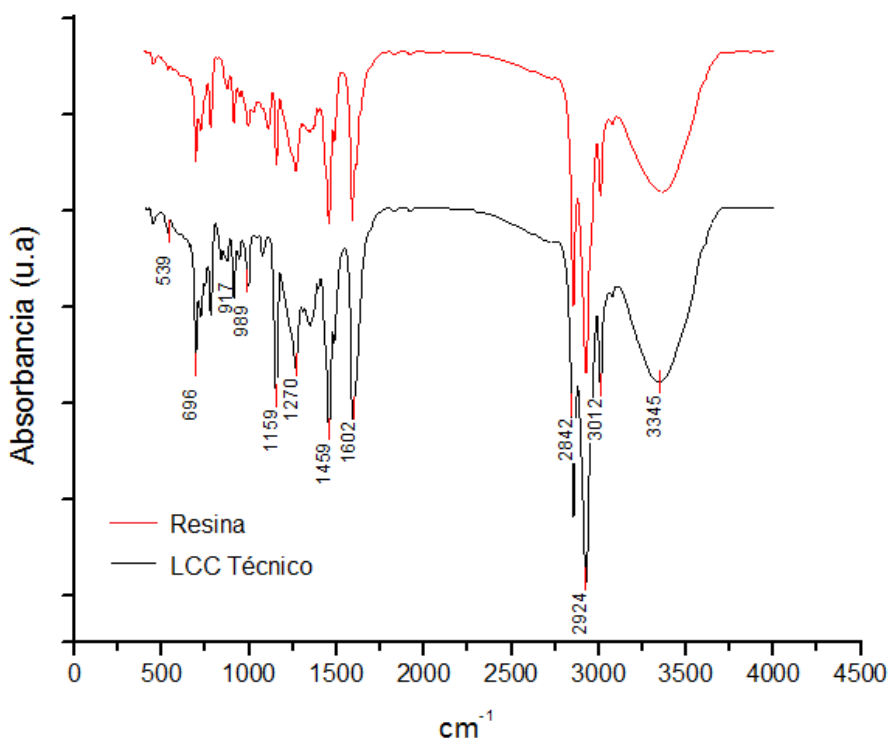
#### **5.4 Análises de Infravermelho**

A Figura 07 apresenta a comparação entre os espectros de FTIR das amostras de LCC técnico e da resina não curada. No espectro do LCC técnico e da resina não curada, a banda em  $3345\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à deformação axial da hidroxila. Esta banda é muito larga, devido ao fato deste grupamento formar ligações de hidrogênio. Já em  $3012\text{ cm}^{-1}$ , é característica da deformação axial de CH de cadeia aromática, enquanto o dublete em  $2924$  e  $2842\text{ cm}^{-1}$  é correspondente à deformação axial dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Contudo, devido às dimensões do espectro torna-se difícil sua observação. Em  $1602\text{ cm}^{-1}$ , é característica da deformação axial das ligações duplas

C=C no anel aromático. A banda em  $1270\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular C-H de grupo  $\text{CH}_3$  fora do plano da hidroxila, enquanto a banda em  $1159\text{ cm}^{-1}$ , é característica da deformação axial da ligação C-O. Já as bandas em 987, 943 e  $912\text{ cm}^{-1}$ , são características das ligações vinílicas. E as bandas em 696 e  $539\text{ cm}^{-1}$  correspondem às deformações angulares e mono substituição que ocorrem no anel aromático. (MOREIRA et al, 1998 e SILVERSTEIN, 2007). As bandas identificadas nos espectros de LCC e LCC polimerizados estão apresentadas na Tabela 11.

A permanência das bandas em 3200 a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação de OH, pequenas vibrações em torno 2900 e  $3060\text{ cm}^{-1}$ , associadas à ligação -CH do anel fenólico e à deformação CH das pontes metilénicas (- $\text{CH}_2$ -) entre os anéis fenólicos, são os primeiros indicativos da polimerização, entretanto as bandas de 2900 e 3060 não estão distintas. Por outro lado, o sinal em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , o qual é característico da elongação da ligação C=C no anel aromático, as vibrações nas regiões 753-794, 820-855, 912-917 as quais podem ser atribuídas a substituições, orto e para do anel aromático, e a deformação do anel aromático respectivamente reforçam o indicativo de polimerização e vai permitir a proposição do mecanismo da resina tipo novalac.

**Figura 07:** Espectro de infravermelho do LCC técnico e da Resina.



**Tabela 11:** Principais absorções dos espectros de FTIR da Resina e LCC Técnico

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3345	Deformação da ligação de grupo OH
3012	Deformação de CH de cadeia aromática
2924	Deformação assimétrico: C-H de grupo CH <sub>2</sub>
2842	Deformação simétrico: C-H de grupo CH <sub>3</sub>
1602	Deformação C=C da cadeia aromática
1459	Deformação assimétrico: C-H de grupo CH <sub>3</sub>
1270	Deformação angular C-H de grupo CH <sub>3</sub> fora do plano
1159	Deformação da ligação C-O do grupo fenol
989	Substituição no anel aromático (1, 2, 4)
917	Deformação C=H em alcenos
696	Deformação C-C de cadeia aromática
539	Mono substituição do anel aromática

Os resultados obtidos na análise de Infravermelho para o LCC técnico são similares aos encontrados em Smirnoff, (2005) e Santos et al (2011).

O espectro de FTIR da resina mostra as diferenças entre as duas estruturas, uma vez que na resina existe a diminuição das bandas de 3012, 989, 917 e 539 comprovando que a polimerização ocorre no anel aromático.

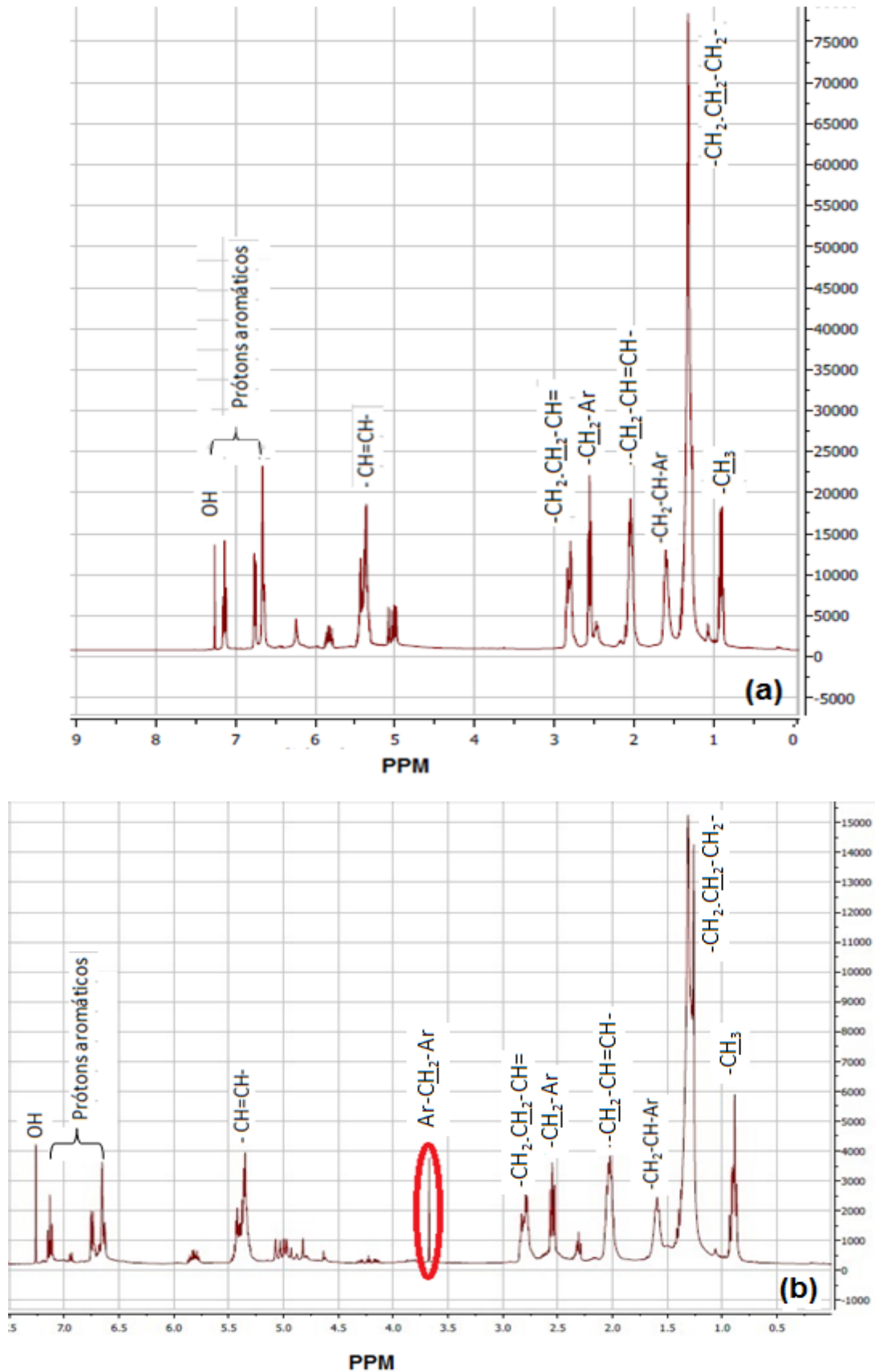
### 5.5 Análise de Ressonância magnética Nuclear de Hidrogênio

A Figura 08 (a) mostra o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio do LCC e da resina LCC/formaldeído, tendo em vista que o LCC técnico é uma mistura de compostos, onde o majoritário é o cardanol. Os espectros demonstraram valores coincidentes com estruturas, segundo interpretações consultadas em Silverstein et al, (2007). A RMN de <sup>1</sup>H revelou as seguintes regiões de deslocamento: um singleto na região de  $\delta = 7,3$  ppm relativo ao próton da hidroxila fenólica, um tripleto na região de  $\delta = 2,6$  ppm correspondente aos prótons do grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-Ar); um quinteto na região de  $\delta = 1,5$  ppm, correspondente aos prótons do grupamento alquila secundário (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); um multiplete na região de  $\delta = 1,3$  ppm, referente aos prótons (-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>), e por último, um tripleto na região de campo em torno de  $\delta = 0,9$  ppm, correspondente aos prótons do grupamento CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>. (RIOS et al, 2005).

A princípio, nota-se uma grande semelhança no espectro <sup>1</sup>H NMR com diferenças mínimas e sinais idênticos aos da literatura. No entanto, o sinal que surge na região de  $\delta = 3,6$  ppm referente ao sinal da metilênico entre os anéis



**Figura 08:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do LCC (a) e da Resina LCC/Formaldeído (b)



(Ar-CH<sub>2</sub>-Ar) de acordo Sultania et al., (2010), indica que a polimerização ocorreu por via de substituição, com a introdução de um grupo metilênico entre dois anéis aromáticos.

A Figura 08 (b) mostra o espectro de RMN de resina LCC/formaldeído, em que o aparecimento de um pico a 3,6 ppm refere-se ao grupo metilênico indicado para a ponte entre os anéis fenílicos, ou seja, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – CH<sub>2</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (DEVI e SRIVASTAVA, 2006; UNNIKISHNAN and THACHIL, 2008).

### 5.6. Mecanismo de polimerização

A polimerização do cardanol e do cardol, que são os componentes majoritários do LCC, podem ser realizadas por condensação dos anéis benzênicos, na presença de formaldeído (resinas fenólicas), bem como, por adição através das insaturações nas cadeias laterais. A polimerização por condensação passa por uma etapa de crescimento apresentada no mecanismo de reação de polimerização. Neste a metilação da cadeia lateral não é favorecida, tendo em vista que o pH é levemente ácido, favorecendo assim a metilação dos constituintes do LCC nas posições orto e para (FRANÇA, 2007).

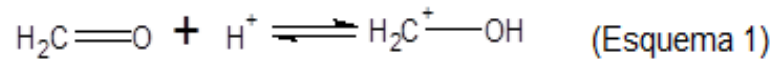
O grau de insaturação apresentou o mesmo valor (276,3 Wijs) antes (no LCC), e depois na resina, obtida pela reação de polimerização por condensação. Assim, admite-se que não houve reação nas cadeias de alquilo do cardanol e do cardol. A resina obtida é nominada de resina fenol formaldeído e tem processo de síntese descrito na literatura (LOCHAB, 2014).

O mecanismo de síntese de reação, é semelhante ao proposto por Kuriakose Manjooran onde ocorre formação de oligômeros de novolac, em meio ácido, utiliza um excesso de cardanol com formaldeído.

De acordo com os dados obtidos por FTIR e por análise de RMN pode-se fundamentar a proposta de mecanismo da reação de polimerização Kathalewar et al (2013). Considerando que no FTIR temos a informação de que houve substituição nas posições orto e para do anel aromático com a atribuição de bandas a existência do intermediário metilênico (-CH<sub>2</sub>-), e presença nos espectros de RMN do mesmo intermediário. Além disso, os testes de lodo antes e depois da polimerização indicam que não houve polimerização envolvendo as cadeias laterais insaturadas do LCC.

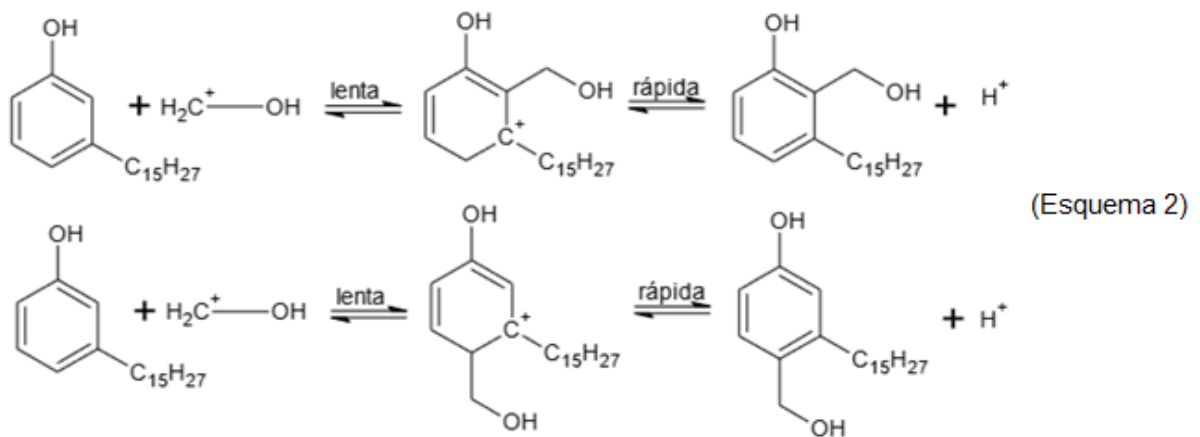
Com base nessas informações, podemos supor que o processo de polimerização é de resina do tipo novalac, que ocorre conforme proposto a seguir.

Em primeiro lugar, um glicol de metileno foi protonado por um ácido, a partir do meio reacional (água, metanol e formaldeído), o que pode formar um ion carbônio metileno hidroxilo como se mostra na primeira Esquema 1.



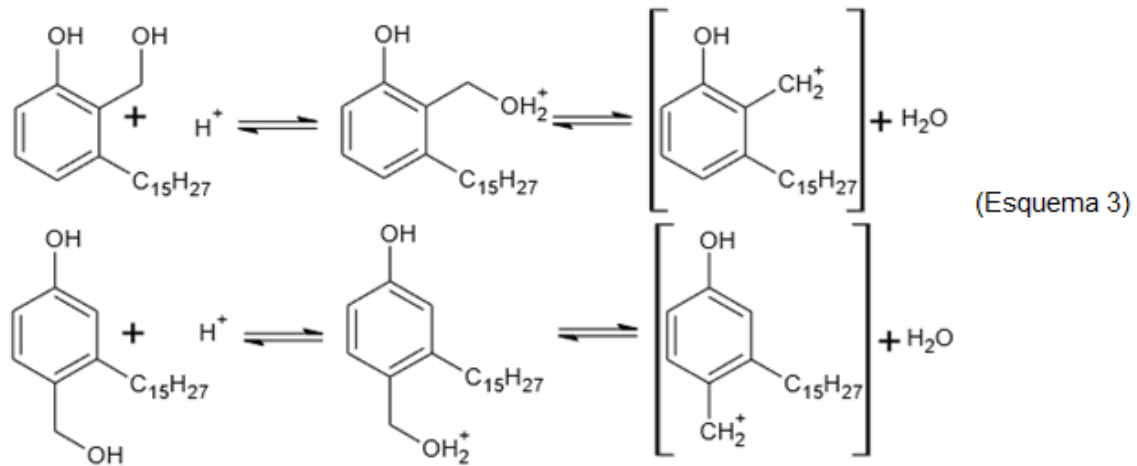
Fonte: (DHWAJ; SINGH, 2010)

Este íon atua como um agente de alquilação da hidroxila por reação com um cardanol através de substituição aromática eletrofílica. A substituição pode ocorrer preferencialmente nas posições orto ou/para. Um par de elétrons a partir do anel benzeno ligado se desloca formando um intermediário carbocâtion seguido por desprotonação e recuperação da aromaticidade do anel. A reação pode ser mostrado no Esquema 2.



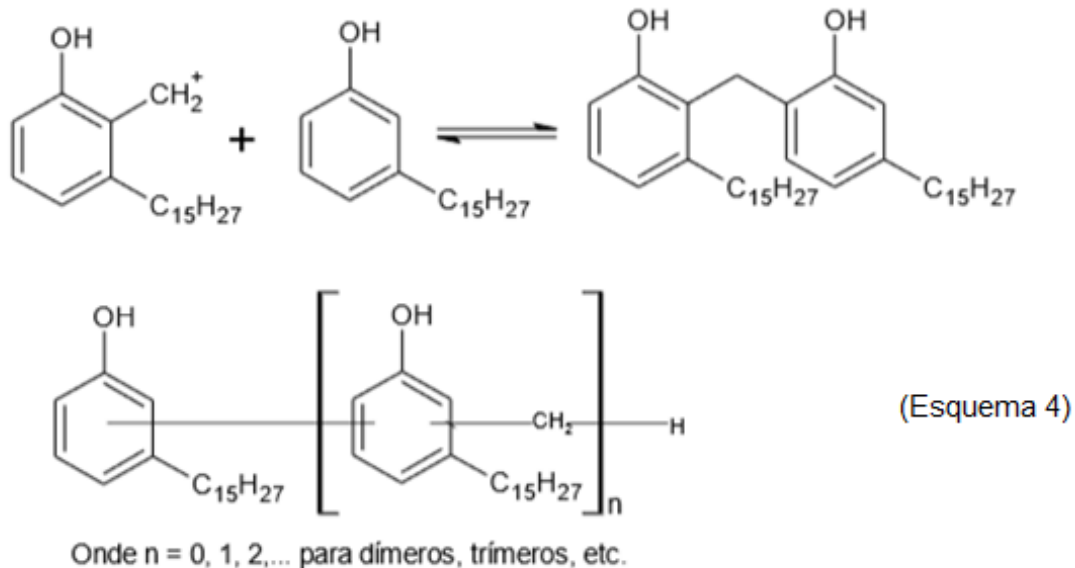
Fonte: (DHWAJ; SINGH, 2010)

O grupo metilol do cardanol hidroximetilado é instável sob condições ácidas e pode perder água prontamente para formar um íon carbônio benzílico, como mostrado na Esquema 3.



Fonte: (DHWAJ; SINGH, 2010)

Os produtos formados (íon carbónio benzílico) na etapa 3 reagem com outra molécula de cardanol para formar uma ponte de metileno na outra substituição aromática eletrofílica. Este processo é repetido até que todo o formaldeído seja esgotado. A reação relacionada está mostrada no Esquema 4.



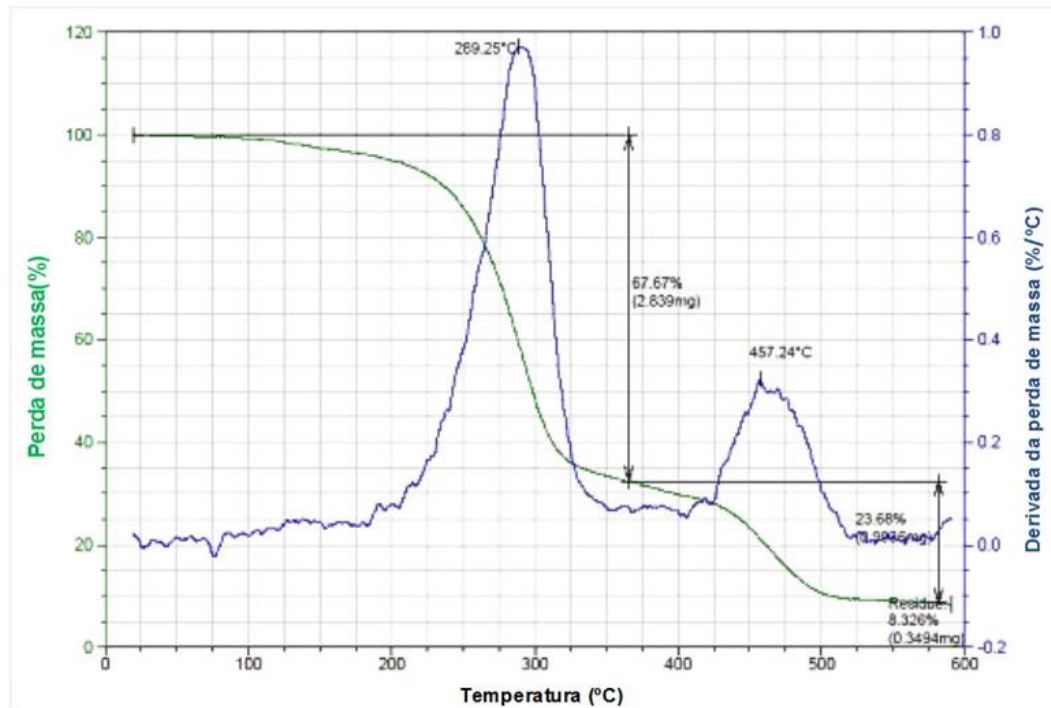
Fonte: (DHWAJ; SINGH, 2010)

### 5.7. Análise termogravimétrica.

Nas Figuras 09, 10 e 11 estão apresentados os gráficos das curvas de TGA e DTG do Líquido de Castanha de Caju (LCC) técnico, da resina não curada e da resina curada, respectivamente, e na Tabela 12 os dados quantitativos obtidos dos gráficos, para cada situação. Na Figura 09, observando-se a curva do LCC é possível distinguir

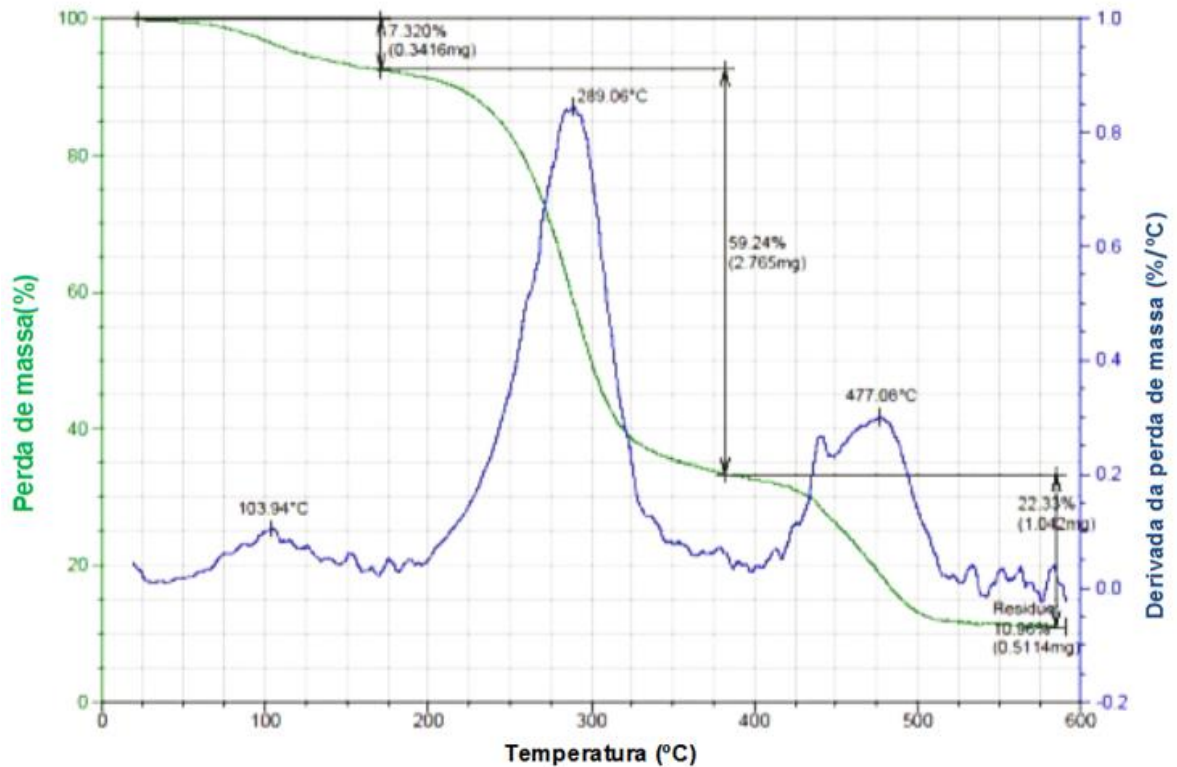
dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio, com 67,67%, de perda de massa, é referente a cardanol, cardol e outros fenóis, na temperatura em torno de 298,25 °C. O segundo estágio com 23,68%, de perda de massa, na temperatura de 457,24 °C, é relativo à decomposição de compostos pesados. A amostra apresentou um resíduo de 8,37% acima de 500 °C.

**Figura 09:** TGA e DTG do LCC Técnico



Na Figura 10 as curvas se referem a análise de TGA/DTG da resina não curada. Podem-se observar três estágios de perda de massa: O primeiro estágio numa temperatura de 103,92 °C, cerca de 7,32% é referente a água decorrente da reação de condensação, formaldeído que não reagiu e voláteis. No segundo estágio ocorre em torno de 289,06 °C refere-se à degradação da resina e oligômeros obtidos na reação de condensação. No terceiro e último estágio de degradação ocorre a temperaturas superiores a 500 °C e é decorrente da carbonização dos polímeros formados, com 10,98% de resíduos. Este valor é superior as do LCC técnico, podendo ser avaliado como indicador do processo de polimerização.

**Figura 10:** TGA e DTG da Resina não curada



As curvas de TGA e DTG da resina curada são apresentadas na Figura 11. A curva do DTG apresentou apenas um estágio de perda de massa iniciando na temperatura de 120 °C. O ponto máximo da amostra foi estabelecido em 465,24 e o resíduo foi encontrado em temperaturas acima de 525 °C. A perda de massa nesse único processo alcançou 87,36% e o resíduo da ordem de 12,45. A tabela 12 mostra os valores do TGA e do DTG do LCC,

Figura 11: TGA e DTG da Resina curada

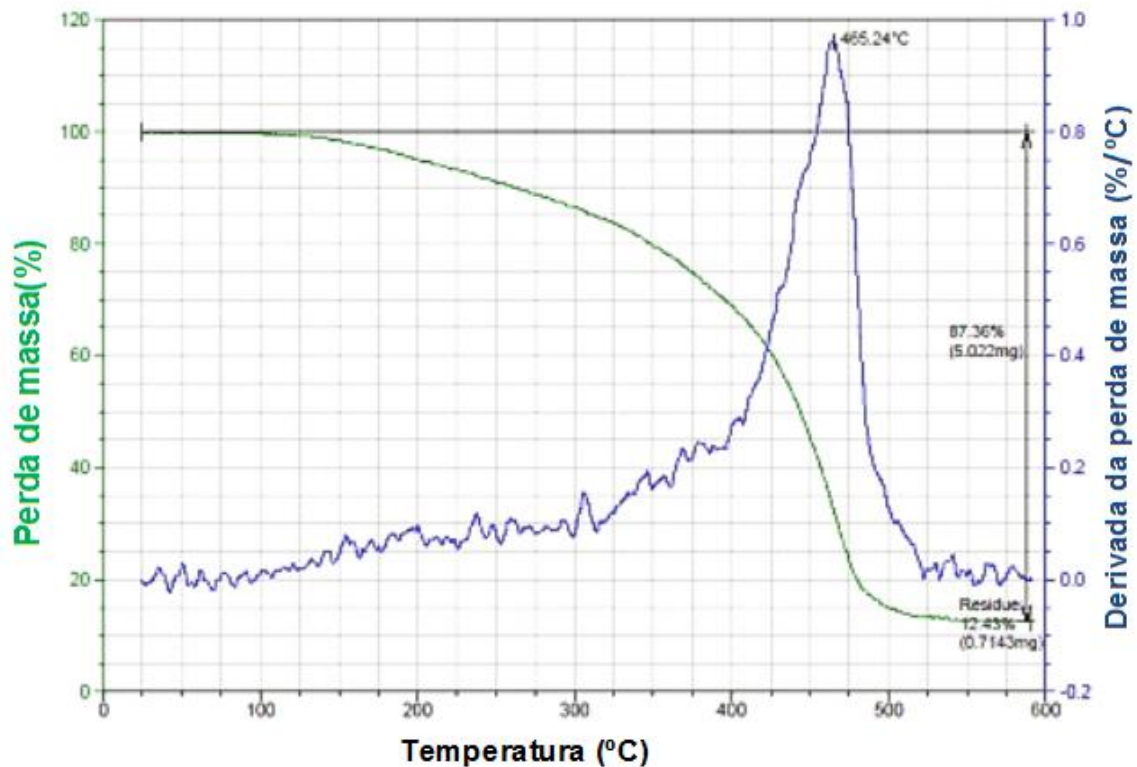


Tabela 12. Dados quantitativos (TG/DTG) de perdas de massa para amostras de LCC técnico e resina.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)			Perda de massa (%)			Massa residual (%)
	I	II	III	I	II	III	
LCC téc.	-	100-363	437-497	-	67,67	23,68	8,37
Resina não Curada	55-165	165-380	400-580	7,32	59,24	22,33	10,96
Resina curada	-	-	125-580	-	-	87,36	12,43

Nas curvas de TGA e DTG podemos constatar que a transformação do LCC técnico num polímero termorrígido aumentou sua estabilidade térmica. É possível constatar também que o teor de resíduos da resina é maior que o do LCC técnico.

### 5.8 Aspectos visuais dos corpos-de-prova

Na Figura 12 apresenta-se o aspecto visual (cor e textura) dos corpos-de-prova nas seguintes condições: concreto aparente, concreto com resina e concreto com solução de resina biodiesel. O CP sem resina apresenta-se como concreto aparente com porosidades ao olho nu, o CP com resina tem cor característica da resina quando concentrada e não revela porosidade aparente por causa da película formada e o CP com resina/biodiesel tem coloração marrom clara, mesmo com a cobertura da resina pode-se perceber as irregularidades superficiais também presentes no concreto aparente, assim foi observado que os mesmos se encontram vedados com a resina.

**Figura 12:** Corpos-de-prova prontos para realização dos ensaios Fonte: autor



### 5.9. Absorção de água e índice de vazios.

O teste de absorção de água foi feito de acordo com a norma ABNT 9778 2009 para testar o concreto, a resina curada isolada e a resina curada sobre o concreto. O concreto indica o índice de vazios (poros no concreto), a resina indica a absorção de água e no concreto sobre a resina os poros não preenchidos pela resina. Estudos feitos por Matsumoto (2006), revelam que a absorção de água em polímeros está diretamente relacionada a sua fração de volume livre e a presença de grupos polares, capazes de formar pontes de hidrogênio com moléculas de água (WANG, 2013), enquanto que as ligações cruzadas nos polímeros não têm aparente influência sobre a absorção de água. O teor de água absorvido pela resina pura foi da ordem de 1,5 a 2%, semelhante às obtidas por Kathalewar et al (2014) que variou de 1,9 a 2,5%. A



absorção de água dos corpos de prova tem seus resultados apresentados na Tabela 13, os valores médios de absorção de água e do índice de vazios.

**Tabela 13:** Valores médios dos resultados da absorção de água e do índice de vazios dos corpos-de-prova.

<b>Corpos-de-prova</b>	<b>Absorção de água (%)</b>	<b>Índice de vazios (%)</b>	<b>Classificação</b>
Sem resina	7,98 ±0,6	19,56 ±0,4	Deficiente
Com resina	1,87 ±0,5	4,58 ±0,5	Durável
Com solução resina/biodiesel	0,81 ±0,6	1,98 ±0,3	Durável

A determinação da absorção de água por imersão é um ensaio complementar que fornece informações sobre a qualidade do concreto. É uma forte medida indireta da resistência do concreto à penetração de agentes agressivos em situações submersas ou permanentemente saturadas e úmidas.

A penetração de água, íons agressivos e a porosidade da camada superficial de concreto são importantes, especialmente em relação à espessura dessa camada. Os movimentos desses agentes agressivos dependem da porosidade, isto é, do diâmetro e distribuição do tamanho dos poros e da continuidade entre eles. A eliminação dos poros capilares contínuos deve ser considerada uma condição necessária para a obtenção de concretos duráveis (CAMARINI, 1995).

Segundo Lacerda e Helene (2003) podem ser considerados concretos duráveis aqueles que apresentem absorção de água inferior a 4,5%, assim como índice de vazios nestas condições de ensaio, inferior a 11%. Os demais podem ser considerados concretos normais não adequados a ambientes agressivos e úmidos.

Como esperado, os dados de absorvidade dos CPs pintados só com a resina absorveram mais água do que os pintados com solução resina/biodiesel, pois a solução por apresentar menor viscosidade, difundiu-se em maior profundidade pelos poros do concreto, dessa forma impedindo a penetração da água.

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 13 que os concretos com adições de resina e a solução de resina biodiesel atendem aos critérios de duráveis

enquanto os concretos sem adições apresentam absorção de água bem superior e devem ter menor vida útil em ambientes agressivos e úmidos.

De acordo com a Figura 12, para o corpo-de-prova com solução de resina biodiesel, observa-se que houve penetração da resina sem formação de película superficial devido à fluidez do material aplicado, para o corpo-de-prova com resina pode-se verificar a formação de película uma vez que, em função da viscosidade do material, provavelmente não foi alcançado o mesmo nível de penetração da resina/biodiesel; no entanto, o nível de proteção à absorção de água mostrou-se menor para o corpo-de-prova resina/biodiesel que a do corpo de prova resina, comprovando que a penetração da resina é mais efetiva utilizando a resina dissolvida.

Parte da absorção da água nos CP's está relacionada também à parte hidrofílica da resina, pois a presença de grupos polares é capaz de formar ligações de hidrogênio com moléculas de água (KATHALEWAR et al, 2014),

### 5.10 Cálculo da massa de resina e solução resina/biodiesel retidas pelos CP's

A viabilidade econômica do tratamento foi verificada baseando-se na massa de resina e solução (resina/biodiesel), absorvida pelos poros do concreto. Nesse trabalho a massa de resina e de solução (resina/biodiesel) absorvida pelos CP's foi obtida medindo-se a massa do CP em balança de precisão e obtendo-se a diferença de massa antes e após pinturas, a temperatura média de 30°C, dada pela Equação 02:

#### 5.10.1 Cálculos para a resina

Valor médio da massa de resina absorvida

$$\begin{aligned} (M_{ar}) &= (M_r - M_s) && \text{(Equação 02)} \\ &= 3410,26 - 3388,17\text{g} = 22,09 \pm 0,8\text{g} \end{aligned}$$

Sendo:  $M_r$  = massa do CP com resina

$M_s$  = massa do CP seco

$M_{ra}$  = Valor médio da massa de resina absorvida

$A_{cp}$  = Área do corpo de Prova

Rend = Rendimento

### 5.10.2. Cálculo do Rendimento da resina aplicada aos corpos-de-prova

$$Rend = \frac{A_{cp}}{M_{ra}} = \frac{785 \times 10^{-4}}{22,09 \times 10^{-3}} = 3,55 \text{ m}^2/\text{Kg} \text{ (3 demãos)} \quad \text{Equação 3}$$

### 5.10.3. Cálculos para a solução (resina/biodiesel)

Valor médio da massa de resina absorvida

$$\begin{aligned} (M_{ra}) &= M_{sr} - M_s \\ &= 3410,26 - 3388,17\text{g} = 15,64 \pm 1,2\text{g} \end{aligned}$$

Sendo:  $M_{sr}$  = massa do CP com solução (resina/biodiesel)

$M_s$  = massa do CP seco

$M_{ra}$  = Valor médio da massa de resina absorvida

$A_{cp}$  = Área do corpo de Prova

Rend = Rendimento

### 5.10.4. Cálculo do Rendimento da resina/biodiesel aplicada ao corpos-de-prova

$$Rend = \frac{A_{cp}}{M_{ra}} = \frac{785 \times 10^{-4}}{15,64 \times 10^{-3}} = 5,02 \text{ m}^2/\text{Kg} \text{ (3 demãos)}$$

A aplicação de resinas em superfícies de concreto tem finalidades diversas, para realçar a aparência, para diminuir a absorção de água ou as duas. Quando se objetiva que seja um tratamento superficial, este deve proporcionar uma proteção adicional, pois esse tipo de aplicação poderá ser realizado com o propósito de assegurar que os poros abertos à superfície, as microfissuras ou defeitos nas faces do concreto sejam suficientemente preenchidos.

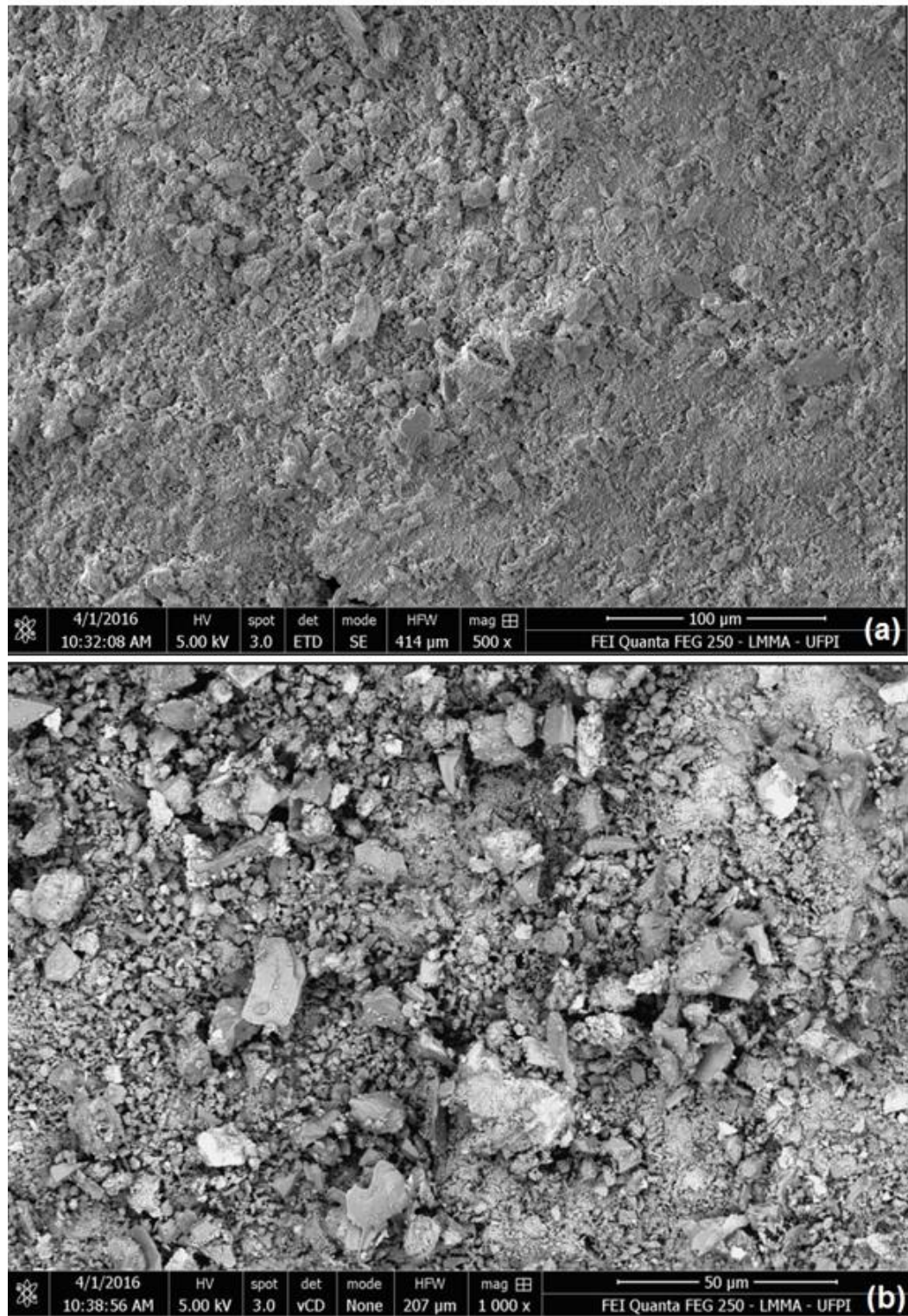
O controle da impregnação superficial é um processo tecnicamente possível para o tratamento de superfícies, com a finalidade de reduzir a permeabilidade e aumentar a resistência ao ataque de agentes agressivos. A principal razão para o uso dessa técnica nos concretos convencionais seria a de prevenir a penetração de íons cloretos e sulfatos, causadores da corrosão das armaduras (AMIANTI, 2005).

### **5.11 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura tem se mostrado uma excelente técnica visando o estudo de processos de tratamento de concretos por soluções via imersão. BEELDENS et al. (2001) utilizaram essa técnica a fim de investigar o comportamento do polímero nos CP's.

Na Figura 13, as micrografias (a) e (b) aumentadas 500x e 1000x mostram o concreto, evidenciando sua porosidade, característica dos concretos aparentes. A superfície apresenta poros de variados tamanhos, que podem ser facilmente observados. Esses poros são a porta de entrada para os gases e ou íons que podem levar a deterioração do concreto. Em ambientes úmidos a água passa a ser o meio de transporte, principalmente para cloretos.

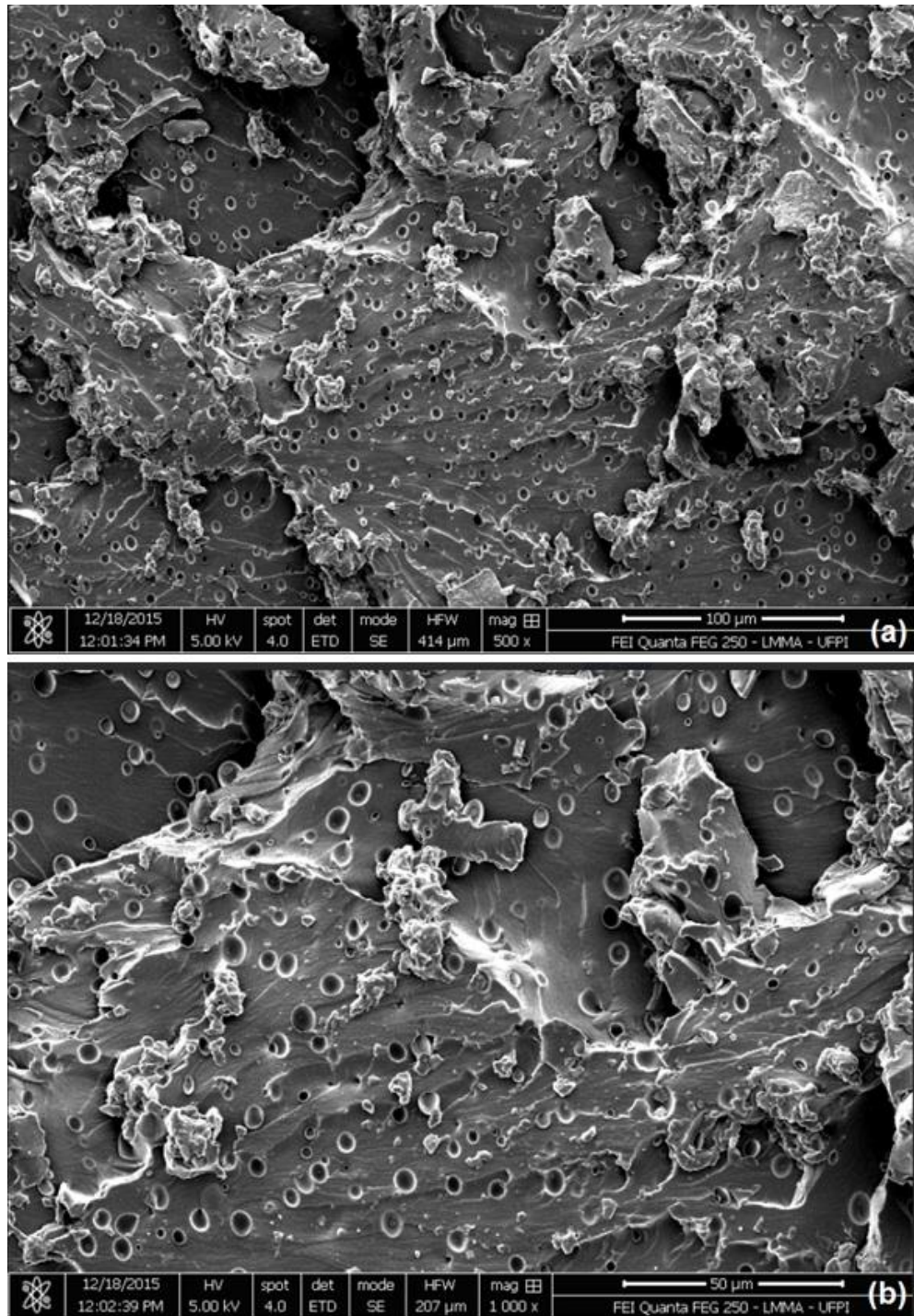
**Figura 13** – Micrografias de fragmentos de concreto (a) e (b)



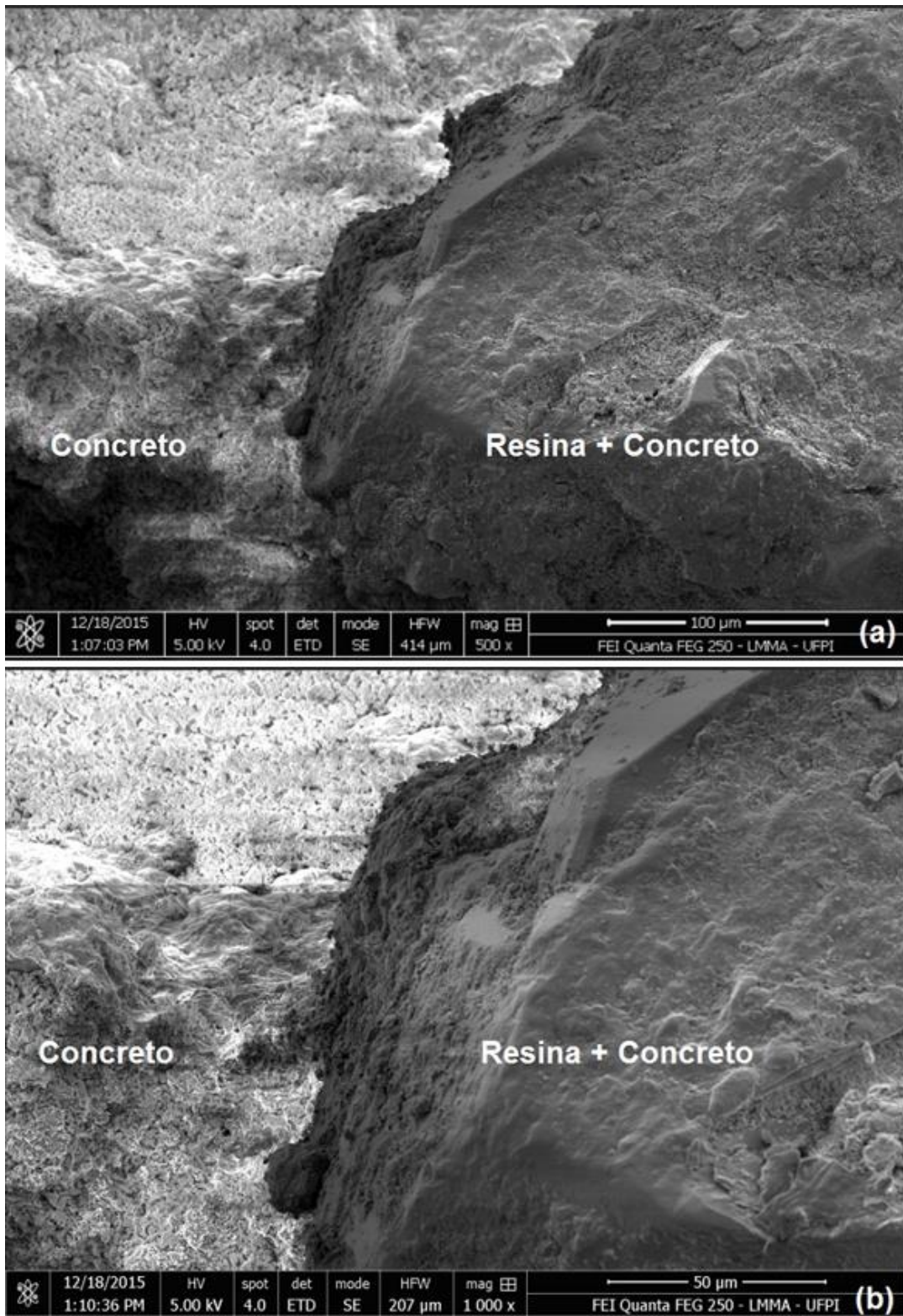
As micrografias (a) e (b) da Figura 14, aumentadas 500x e 1000x mostram a resina fenólica de LCC curada sem agente de cura. Os espaços "vazios" são

formados porque a água residual presente na resina juntamente com a que é produzida durante a reação de reticulação formam uma fase incompatível com a resina que está curando. O tamanho desta microrregião é controlado pela tensão superficial da resina, pela velocidade da reação de cura, assim como pela extensão da mesma (KNOP, 1985).

**Figura 14:** Micrografias de fragmentos de resina curada (a) e (b)



**Figura 15:** Micrografia do concreto pintado com a solução de biodiesel e resina – detalhando a penetração da resina no concreto.



Observa-se, ao analisar as micrografias da **Figura 15** (a) e (b) aumentadas 500x e 1000x, que a região de coloração mais escura não apresenta mais poros, caracterizando a penetração da resina no concreto e deixando a superfície mais uniforme, enquanto que o concreto, uma coloração mais clara, com presença de vários poros, é possível observar uma interface bem definida entre as superfícies com e sem resina.

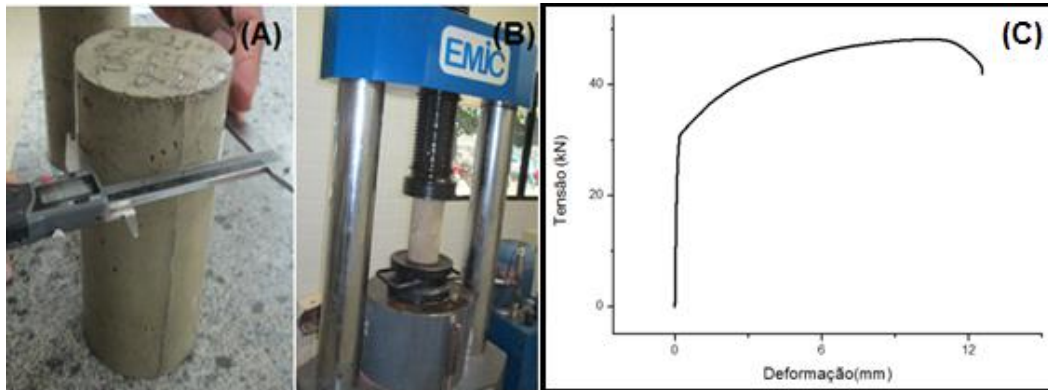
### **5.12 Ensaio de resistência à compressão**

Na construção civil de maneira geral, a determinação da resistência à compressão axial é utilizada para determinação e adequação de traços de concreto, ou ainda como parâmetros no controle de qualidade da resistência nas edificações, onde existem métodos sistematizados a serem seguidos, permitindo a padronização e avaliação dos resultados (DE CASTRO, 2009). Na Figura 16 está representada a sequência do ensaio de compressão de concreto, incluindo a resposta obtida no ensaio. Os parâmetros de dimensões do corpo de prova Figura 16(A) são obtidos para alimentar os dados iniciais do programa que gerencia o ensaio na máquina.

Embora a ductilidade do concreto seja de várias ordens de grandeza menor que a do aço, ele ainda apresenta deformação considerável antes da ruptura. Em máquinas de ensaios convencionais Figura 16(B), em que o teste é realizado sob controle da taxa de carregamento, uma falha repentina da amostra ocorre assim que o nível máximo de carga é atingido – a máquina funciona aumentando de forma contínua o incremento de carga, em pequenos incrementos, e registra a deformação. Isso pode ser acompanhado em tempo real, pelo gráfico, apresentado na Figura 16(C). Quando a carga incremental atinge o valor máximo suportado pela amostra, as fraturas são reveladas quase que de repente. Isto é, pode-se observar no gráfico de tensão deformação (Figura 16(C) uma região praticamente vertical, uma vez que o concreto tem baixa plasticidade. A ruptura se dá de forma abrupta. Em seguida, o gráfico apresenta a região de maior deformação e a perda total de resistência.



**Figura 16:** Ensaio de resistência à compressão: (A) Preparação do corpo-de-prova, (B) Máquina de ensaio e (C) Resultado em gráfico do ensaio.



A resistência à compressão foi realizada seguindo o procedimento de ensaio de resistência à compressão, segundo as normas ABNT NBR 5738 e ABNT NBR 5739. Este ensaio foi realizado após o tempo de cura nos concretos não pintados e nos corpos-de-prova pintados com resina pura e solução resina/biodiesel, após a cura da resina. Os resultados estão na Tabela 14.

**Tabela 14:** Valor médio do ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova após o tempo de cura (28 dias)

Corpos-de-prova	Tensão máxima (MPa)
Curado sem resina	28,64 ± 1,3
Curado com resina	29,52 ± 1,5
Curados com solução de biodiesel e resina	28,39 ± 1,4

Após os ensaios de absorção de água e índice de vazios, os corpos-de-prova foram submetidos ao ensaio mecânico de resistência à compressão para avaliar a interferência da resina. A Tabela 15 mostra os valores médios da tensão máxima atingida pelos corpos-de-prova. Os corpos de prova curados por 28 dias submersos em água, após terem sido secados, formaram três grupos, o de controle: i) sem revestimento, concreto aparente; os com resina, ii) pintados com resina sem solvente, iii) os com resina em biodiesel, submersos em água e acompanhados quanto à absorção de água. E ainda foram testadas suas resistências, para observar as

mudanças em relação ao do envelhecimento da resina em meio aquoso. Os resultados dos testes de compressão estão na Tabela 15.

**Tabela 15:** Valor médio do ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova após o ensaio de absorção de água (66 dias).

<b>Corpos-de-prova</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>
Curado sem resina	39,52 ± 1,2
Curado com resina	33,78 ± 1,6
Curados com solução de biodiesel e resina	31,45 ± 1,8

Os resultados da Tabela 15 indicam que quanto maior o tempo de cura do concreto maior a resistência do concreto. Os valores para os corpos-de-prova impregnados com resina após 28 dias foram menores devido à baixa hidratação, uma vez que a resina impede a passagem da água e que corpos de prova imersos em água tendem a aumentar sua resistência a compressão.

### 5.13. Ensaio de resistência à carbonatação

Utilizando o indicador da fenolftaleína, é possível determinar in situ a profundidade da frente de carbonatação em superfícies recém-expostas. Conhecendo a posição da frente de carbonatação em vários pontos de uma estrutura de concreto armado, é possível avaliar a sua durabilidade e estimar a extensão das zonas a reparar. A Tabela 16 apresenta a diferença de coloração conforme o valor do pH do concreto, com adição de fenolftaleína.

**Tabela 16:** Valor do pH do concreto e coloração, com adição a fenolftaleína CASCUDO (1997).

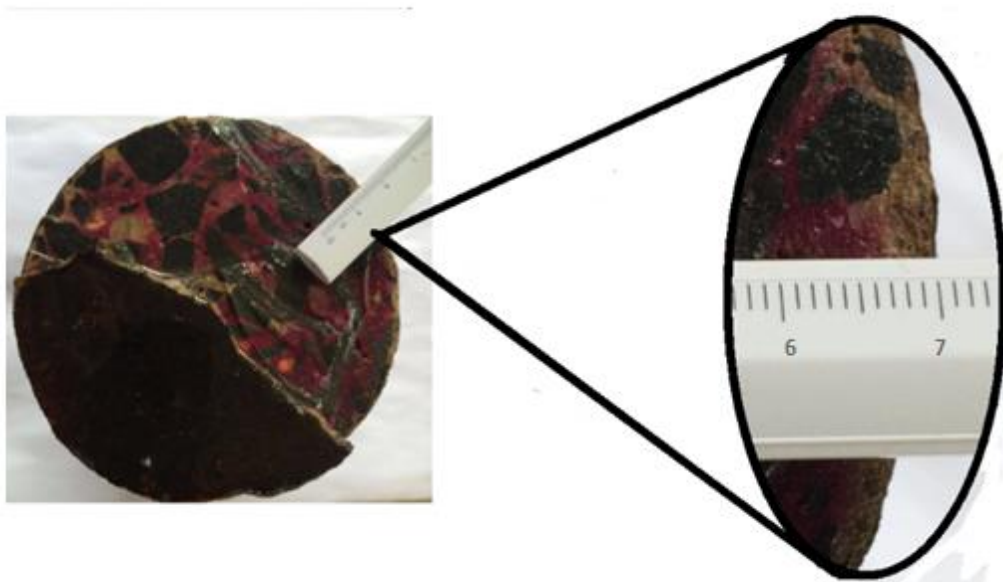
<b>VALORES DO pH</b>	<b>COLORAÇÃO</b>
Superior a 9,5	Vermelho carmim
Inferior a 8,3	Incolor
Entre 8 e 9,5	Variável entre rosa e vermelho carmim

Segundo ANDRADE (2003), o contato do concreto com ácidos em altas concentrações não é habitual. Já a ação de chuvas ácidas nos grandes centros e nas

áreas industriais é mais frequente. Os ácidos sobre o concreto atuam destruindo seu sistema poroso e produzindo uma transformação completa na pasta de cimento endurecida. O resultado destas ações é a perda de massa e uma redução da seção do concreto. Esta perda acontece em camadas sucessivas, a partir da superfície exposta, sendo a velocidade da degradação proporcional à quantidade e concentração do ácido em contato com o concreto.

A Figura 17 mostra o teste com fenolftaleína realizado no corpo-de-prova pintado com a solução resina/biodiesel, indicando a penetração da mistura no concreto, indicando que apesar da resina ser um pouco ácida não interfere no pH, mesmo no interior do concreto, uma vez que com a cura da resina ela perde sua acidez e viscosidade, diminuindo seu poder de penetração. E os constituintes adicionais da polimerização da resina não apresentam caráter ácido suficiente para reagir com o concreto e modificar sua estrutura.

**Figura 17:** Teste de fenolftaleína no corpo-de-prova com resina

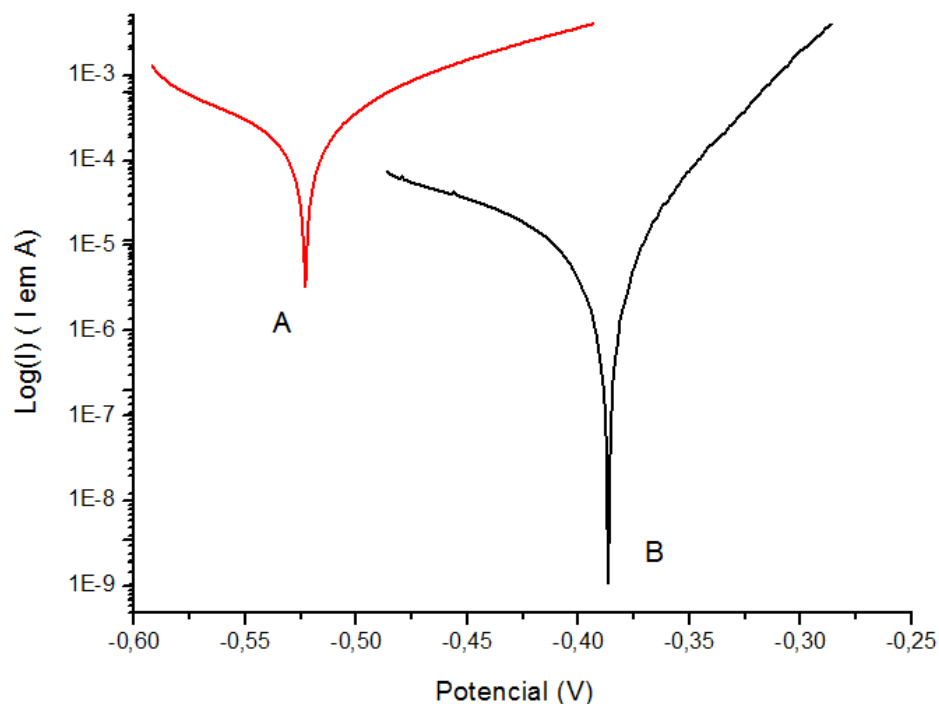


#### 5.14 Ensaio de resistência a cloretos

As propriedades anticorrosivas que podem ser observadas nos gráficos de análise de Tafel são importantes medidas da resistência à corrosão obtidas por coberturas de filmes. As camadas de polímeros sobre substratos de metal são

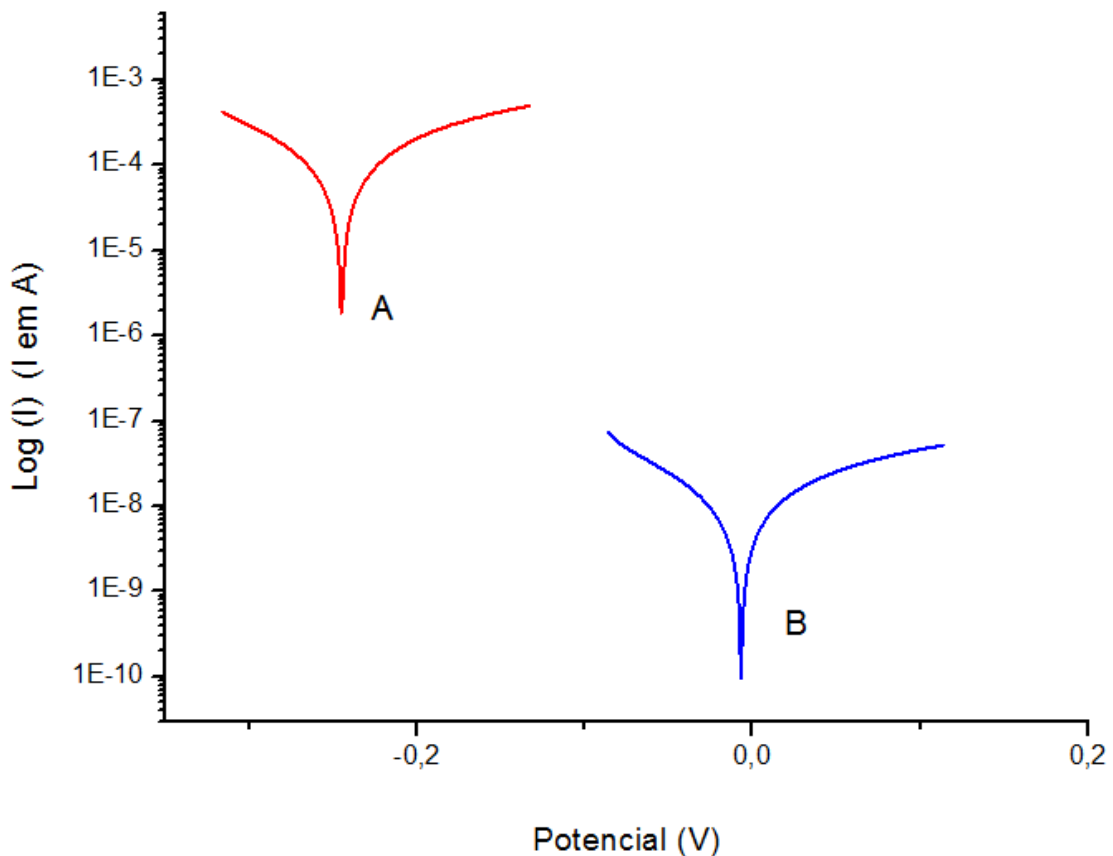
consideradas, geralmente, como isolantes, com enormes resistências elétricas. Quando as coberturas de filmes são expostas a um meio líquido, o potencial de corrosão pode diminuir de acordo com a invasão dos filmes por moléculas do líquido. As velocidades de penetração do meio líquido nos filmes poliméricos dependem da ramificação e da densidade das ligações cruzadas nos materiais poliméricos. Os resultados obtidos para penetração de água nos CP de concreto dão um indicativo da qualidade da cobertura dos filmes sobre o concreto. Os resultados obtidos para esses sistemas revelam que as coberturas aplicadas foram aptas a fornecer uma barreira ao metal, seja na superfície do concreto ou na dos metais inseridos no concreto. Isto foi revelado nos testes de polarização linear, Figuras 18 e 19, em soluções salinas. A Figura 18 apresenta as curvas de polarização linear para o aço CA50 sem cobertura e para o aço recoberto com a resina. Os valores de potenciais ( $E$  em V) e de correntes ( $i$  em A), estão na Tabela 17, e mostra que a cobertura de resina no Aço CA50 apresenta uma proteção de mais de 140 mV e um isolamento elétrico em função da corrente lida de três décadas ( $10^{-6}$  para  $10^{-9}$ ).

**Figura 18 (A)** Curvas de polarização Linear para o vergalhão de aço sem cobertura de resina (B) curva de polarização linear para o vergalhão recoberto com resina. Curvas obtidas em solução de NaCl 3,5% e velocidade de polarização de 1 mV/s.



As curvas de polarização dos CPs com o Aço CA50 recoberto com concreto e dos CPs em que o aço estava recoberto com resina e o concreto pintado com resina biodiesel, Figura 19, apresentaram os melhores resultados de isolamento do aço. Uma diferença de potencial de 237 mV, mais positivos e uma corrente da ordem de pico-Amper revelam um enorme isolamento da armação nessas condições. Esses resultados estão comparados aos obtidos com outras resinas na Tabela 17, revelando que o material e os métodos de proteção do concreto desenvolvido neste trabalho são promissores quando se deseja proteção de corrosão e/ou isolamento de água.

**Figura 19** (A) Curvas de polarização Linear para o CP sem cobertura de resina, (B) curva de polarização linear para o CP recoberto com resina. Curvas obtidas em solução de NaCl 3,5%, em células de três eletrodos e velocidade de polarização de 1 mV/s.



Os resultados de Potencial (E), em Volts, e corrente (I), em Amper, apresentados na Tabela 17, são comparados com os dados obtidos em outros laboratórios e com outras resinas, dados obtidos nas referências.

**Tabela 17:** Valores de Potencial e corrente para os ensaios de polarização linear obtidos em solução salina (NaCl 3,5%), em células de três eletrodos, referência de Prata, cloreto de prata e velocidade de polarização de 1mV/s.

Parâmetros de corrosão em NaCl a 3,5%		
Amostras	Potencial (V)	Corrente (A)
Aço CA50	-0,520	$3,43 \times 10^{-6}$
Aço CA50 com resina	-0,386	$1,15 \times 10^{-9}$
CP sem resina	-0,246	$2,62 \times 10^{-6}$
CP com resina	-0,009	$8,94 \times 10^{-11}$
Aço doce	-0,650*	$1 \times 10^{-6}$ *
Aço doce recoberto c/resina	-0,230*	$1 \times 10^{-11}$ *

\* (KATHALEWAR, 2014)

## 6. Conclusões

Foi possível concluir que os métodos de análises, índice de iodo, Análise Termogravimétrica, Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear foram ferramentas úteis e eficientes para a caracterização da resina do Líquido da Castanha de Caju, obtida por síntese química.

As análises para a resina indicam que o mecanismo proposto nesse trabalho está de acordo com o da literatura.

O biodiesel de óleo de amêndoa de coco de babaçu foi sintetizado, purificado e testado quanto à sua viscosidade obtendo-se um solvente de baixa viscosidade. Tendo em vista o teste de viscosidade, concluímos que o biodiesel de óleo de amêndoas de coco babaçu é o mais adequado, pois possui menor viscosidade, facilitando a fluidez da resina.

Neste trabalho obteve-se uma inovação no processo de polimerização da resina, quando foi aplicado um solvente de baixa viscosidade, biodiesel de babaçu, capaz de retardar o processo de polimerização. Esse processo de polimerização permite que a resina seja aplicada e que a cura ocorra em situações que até então não eram permitidas, desta forma a aplicação da resina sobre superfície de concreto aparente penetra pelos poros e após sua cura obtém-se uma vedação.

A adição da resina à superfície do concreto aparente promoveu significativa redução da capacidade de absorção de água especialmente quando dissolvida no biodiesel, pois a baixa viscosidade da solução permitiu uma maior penetração nos poros do concreto deixando-o impermeável e denotando sua adequação para aumentar a durabilidade do compósito de acordo com a ABNT 9778/2009.

O polímero sela os poros e microvazios que impedem a lixiviação de componentes solúveis em água, aumentando assim a durabilidade do concreto, quando exposto a produtos químicos externos.

Devido à penetração da resina nos poros do concreto, realizou-se testes de ataque químico da resina com prováveis consequências da diminuição de resistência do concreto e foi possível verificar pelos ensaios de resistência mecânica nos CP's que a aplicação da resina não altera a resistência, uma vez que a pintura ocorre após a cura do concreto. Por outro lado, testes qualitativos com fenolftaleína indicam que a

partir do limite de penetração da resina, o concreto se mantém alcalino, conservando suas características. O nível de penetração da resina é de aproximadamente 5,0 mm.

A resina pode ser recomendada como material eficaz para impedir a penetração de água e dificultar a migração e/ou difusão de agentes agressivos que possam estar no ambiente, podendo ser aplicada para a prevenção da corrosão induzida. A exemplo, a ação do cloreto que degrada a armação do concreto, para impedir a ação do cloreto, a resina cria uma barreira de proteção (física e química) aos reagentes típicos de agressões ambientais.

Esse trabalho comprovou a viabilidade da utilização da resina do Líquido da castanha de Caju (LCC) como impermeabilizante de concreto aparente, possibilitando uma redução no custo em relação aos apresentados no mercado, uma vez que o LCC é um subproduto da agroindústria do caju.



## 7. Perspectivas Futuras

O desenvolvimento deste trabalho permitiu adquirir conhecimentos necessários da síntese de resinas fenólicas e o seu comportamento diante das condições reacionais propostas. A continuidade deste estudo visando uma compreensão mais detalhada das formas de aplicação da resina/biodiesel é fundamental para garantir a impermeabilidade da superfície do concreto. Este tópico tem por finalidade sugerir os possíveis rumos que podem ser explorados de forma a solidificar a tecnologia nacional da fabricação de concretos impregnados com resina de LCC.

Estruturas de concreto, de uso corriqueiro e generalizado, como postes de eletrificação, cruzetas, abrigos de passageiros em pontos de parada de ônibus urbanos, bancos de praça, balaústres, manilhas, vigas e colunas de concreto, dentre muitas outras aplicações de estruturas em que o concreto aparente é utilizado, podem ter menor alteração da aparência (melhor aspecto visual) em função de ataques físicos, químicos e biológicos. Essa seria uma contribuição indireta para a qualidade de vida da população, especialmente as de ambientes agressivos.

Visto que a aplicação da resina de LCC obteve bons resultados, será feita uma análise sobre sua eficiência de impermeabilização e a de alguns impermeabilizantes comerciais, para fazer um estudo comparativo da viabilidade comercial da resina.

A redução da deterioração e dos gastos com conservação, seja por reparos ou aplicação de tratamentos superficiais convencionais como impermeabilizantes de superfície (ou na redução do consumo desses) tem contribuição econômica para a sociedade.

## 7. Referências

ALVES, C.R, **Síntese de resina fenólica tipo resólida a partir de resíduos da fabricação de resina novalaca: aplicação como adesivo.** Dissertação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas: 1996;

AMIANTI, M. **Uso e Aplicação do Poliestireno Expandido (EPS) reciclado para Impermeabilização por Impregnação de Superfícies de Concreto Pré-fabricado,** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2005;

AMORIM, A.A. **“Durabilidade das estruturas de concreto armado aparente,** Monografia de especialização em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010;

ANDRADE, J.J.O. et al. **Avaliação das características do concreto quando submetido à degradação de origem química.** In: Congresso Brasileiro do Concreto–REIBRAC, 45, 2003, Vitória - ES. Anais. São Paulo: IBRACON, 2003;

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 12655, **Concreto de cimento Portland – preparo, controle e recebimento – Procedimento,** Rio de Janeiro: mai, 2006;

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 5738, **Concreto -Procedimento para Moldagem e cura de corpos de prova,** Rio de Janeiro: dez, 2003;

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 5739, **Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos,** Rio de Janeiro: jun, 2007;

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 7212, **Execução de concreto dosado em central;** Rio de Janeiro: nov, 1994;

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 9778, **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**; Rio de Janeiro: ago,2009;

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6118: **Projeto de estruturas de concreto: procedimentos**. Rio de Janeiro, nov, 2014;

BEELDENS, A., MONTENY, L., VINCKE, E., DE BELIE, N., GEMERT, D. VAN, TAERWE, L., VERSTRAETE, W., "**Resistance to biogenic sulphuric acid corrosion of polymer-modified mortars**", *Cement and Concrete Composites*, v. 23, pp. 47-56, February 2001;

BORGES, S.G. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo. Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2004;

CAMARINI, G. **Desempenho de misturas de cimento Portland e escória de alto-forno submetidas à cura térmica**. Tese (Doutorado). EPUSP. Escola Politécnica de Universidade de São Paulo. São Paulo: 1995;

CASCUDO, O. **O Controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. Goiânia, 1997;

CAVALCANTE, R. A. L., **Efeito da adição do líquido da castanha do caju nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e morfológicas da borracha natural**. Dissertação mestrado em Química, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2013;

CHAVES, M. H. et al. **Fenóis totais, atividade antioxidante e constituintes químicos de extratos de *Anacardium occidentale L.*, *Anacardiaceae***. *Rev Bras Farmacogn*, v. 20, p. 106-112, 2010;

CITÓ, A.; MOITA NETO, J.; LOPES, J. A. D. **Um exemplo de utilização de produtos regionais em aulas experimentais de química orgânica: a castanha de caju.** Boletim da Sociedade Portuguesa de Química. 68: 38-40 p. 1998;

CODY, R. D. et al **Experimental deterioration of highway concrete by chloride deicing salts.** Environment & Engineering Geoscience. V. 2, n. 4, Winter , 1996. p. 575-588;

CONAB. **Mercado interno de castanha de caju**, n. Gráfico I, p. 1–5, 201;

COSTA, E. A. L. **Determinação do potencial de agressão dos sais marinhos sobre as argamassas de revestimento na região metropolitana de Salvador.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001;

DE CASTRO, E. **“Estudo da resistência à compressão do concreto por meio de testemunhos de pequeno diâmetro e esclerometria”.** Dissertação (Mestrado em Construção Civil), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009;

DEUTSCHE NORM. DIN 53241-1: Determination of iodine value by methods using Wijs solution, 1981;

DEVI, A., SRIVASTAVA, D. , **Cardanol-based novolac-type phenolic resins. I. A kinetic approach** J Appl Polym Sci, 2006;

DHWAJ, A. V.; SINGH, R. **International Journal of Drug Development & Research Available** online <http://www.ijddr.in> Covered in Official Product of Elsevier , The Netherlands © 2010;

DICHM, H and HILT, A: **Formaldehyde** In: Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chem. Voll. 4 ed. Weinheim: Verlag Chemie,1976;

DURAR. **Manual de Inspeccion evaluacion y diagnostico de corrosion em estructuras de hornigón armado**. CYTED, 2ª Edicion, 1998.

EMMONS, P. H. **Concrete Repair and Maintenance**. Kingston: R. S. Means Company, 1993;

FALLÉ, J.A.A, **Identificação de problemas e soluções em betões e argamassas hidráulicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Cívil Civil), Universidade Fernando Pessoa, de Porto - Portugal, Porto, 2012;

FAZENDA, J. M. R.. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4º Edição. São Paulo: Blucher, 2009.

FERREIRA, R.M., **Avaliação dos ensaios de durabilidade do betão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2000;

FIGUEIREDO, E. P. **Efeitos da Carbonatação e de Cloretos no Concreto**. In: Concreto, Ensino, Pesquisa e realizações, Cap. 27. IBRACON, V. 2 ed. Geraldo C. Isaia, São Paulo, 2005;

FONSECA, G. C., **Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Belo Horizonte, 2010;

FRANÇA, E. P. **Tecnologia Básica do Concreto**. In: **Apostila Curso Engenharia de Produção Civil**. Disciplina materiais de construção. CEFET. Belo Horizonte. 2004;

FRANÇA, F. C. F., **síntese e caracterização de surfactantes glicosídicos a partir da amilose e alquil fenóis extraídos do LCC**. Tese de Doutorado em química – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: 2007;

FRANÇA, F. C. F.; **síntese e caracterização de surfactantes glicosídicos a partir da amilose e aquil fenóis extraídos do lcc**. Tese de Doutorado em química – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: 2007;

FREIRE, K, R. R. **Avaliação do Desempenho de inibidores de corrosão em armadura de concreto**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba:2005;

GRENIER-LOUSTALOT, M. F.et al, **Phenolic resins: 4.Self-condensation of methylolphenols in formaldehyde-free media**, Polymer, v.37 n. 6, p. 955-964, 1996

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAM, P. S., **Cashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications**. Progress in Organic Coatings, v.14 p.115-157,1986;

GIRARDI, F. **Studies on concrete degradation in aggressive environment and development of protective system**. Tesis (Doctorate School in Materials Engineering)-University of Trento, Trento, 2009;

GUANZIROLI, C. E, et al, **Entraves ao desenvolvimento da cajucultura no Nordeste: Margens de Comercialização ou aumentos de produtividade e escala?** 47º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Porto Alegre: 2009;

GUIMARÃES, A.T.C.; HELENE, P.R.L. **Modelo para estimar a penetração de cloretos em concreto com perfil formando pico: verificação da sua precisão**. Revista Matéria, v. 14, n. 3, pp. 983 – 992, Rio de Janeiro, 2009;

HELENE, P. R.L. **La Agressividad del Medio y la Durabilidad del Hormigón. Hormigón**, AATH, n. 10 p. 25-35, ago. 1983

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. Pini. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo:1986;

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/caju>, acessado em novembro 2015;

<http://www.forumdaconstrucao.com.br/conteudo.php?a=20&Cod=703>, acessado dezembro/2015;

<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/default.asp?z=t&o=26&i=P>. Acessado em dezembro 2015;

KATHALEWAR, M, SABNIS. A, D'MELO, D., **Polyurethane coatings prepared from CNSL based polyols: Synthesis, characterization and properties**, Progress in Organic Coatings 77. Índia: 2014;

KIM, J.-H., ROBERTSON, R.E., NAAMAN, A.E., "**Structure and properties of poly(vinyl alcohol)-modified mortar and concrete**", *Cement and Concrete Research*, v. 29, n. 3, pp. 407-415, March 1999.

KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic Resins**. Springer - Verlag, Berlin, 1985;

KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979;

KUMAR, P. P., PARAMASHIVAPPA, P. J. , VITHAYATHIL, P. J., SUBRA RAO, P. V. , and SRINIVASA, A. R., **Process for isolation of cardanol from technical cashew (Anacardium occidentale.) nut shell liquid**. J. Agric. Food Chem., 50, 4705-4708, 2002;

LACERDA C, L, HELENE, P, R, L. **Estudo da Durabilidade, Frente à Penetração de Íons Cloretos, em Concreto de Alto Desempenho com Metacaulim** In: 45º Congresso Brasileiro do Concreto, Vitória (ES), III-020, 2003;

LAPA, J. S., **Patologia, recuperação e reparos das estruturas de concreto**, Monografia do Curso de Especialização em Construção Civil, UFMG, Belo Horizonte, 2008;

LIMA, A.F.; ELIAS, C.R.E; LUCAS, E.F.; GONZALEZ, G. **Polycardanol or sulfonated polystyrene as flocculant for asphaltenes dispersion**. Energy & Fuels. V. 24, p. 2369-2375, 2010;

Lima, J. R. O., Silva, R. B., Silva, C. C. M. da, Santos, L. S. S., Santos Jr, J. R., Moura E. M., Moura, C. V. R. **Biodiesel de Babaçu (Orbignya sp) obtido por via etanólica** Quim. Nova, Vol. 30, No. 3, 600-603, 2007

LOCHAB, B., SHUKLAA, A. S. VARMAB, I. K., **Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers**, RSC Advances, 2014;

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009;

MENON, A. R. R., PILLAC. K. S. Pillai, J. D. Sudha and A. G. Mathew, **Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products**. J. Sci. Ind. Res., 44, 324-338. 2381-2383. 1985;

METHA P. K., MONTEIRO P. J. M., **Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais**. 2ª edição. São Paulo: Pini, 1994;

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P J. M. Concreto: Microestrutura, propriedades e Materiais. São Paulo: Editora Ibracon, 2008;

METHA, P. K. **Point of view durability – critical issues for the future**. Concrete International. American Concrete Institute. Detroit. v.19, n.7, p. 27- 33, 2008;

MOREIRA, L. F. B., GONZÁLEZ, G. e Luca, E. F. **Estabilização de macromoléculas asfálticas por compostos fenólicos derivados do líquido da castanha de caju**. Polímeros, vol.8, Nº.3, São Carlos: 1998;



MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z. e CARESTIAO, T. **Potencialidades do Cajueiro: caracterização tecnológica e aplicação**. Publit Soluções Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2006;

NEPOMUCENO, A. A. **Mecanismos de Transporte de Fluidos no Concreto**. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Ed.) concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. São Paulo: IBRACON, 2005;

NEPOMUCENO, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução Salvador E. Giammusso. 1. ed. São Paulo: Pini, 1982;

NEVILLE, A.M. **Properties of concrete**, Longman, Londres, 1995;

ODIAN, G., **Principles of Polymerization**. New York, John Wiley & Sons. 1981;

PALHARES, R.A. BRASIL, L. H, COSTA, A. G., **Tecnologia do concreto contendo polímeros**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia, Fortaleza, 2015;

PARAMASHIVAPPA, R. et al. **Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale L.*) nut shell liquid**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 49, n. 5, p. 2548-2551, 2001;

PAULETTI, C. **Degradação do Concreto por Carbonatação: execução do ensaio**. Revista Concreto, v. 53, p. 40-47, 2009.

PHANI KUMAR, P. et al. **Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale L.*) nut shell liquid**. Journal of agricultural and food chemistry, v. 50, n. 16, p. 4705-4708, 2002;

PHILIP, J. Y. N.; FRANCISCO, J. D. C.; DEY, E. S.; et al. **Isolation of anacardic acid from natural cashew nut shell liquid (CNSL) using supercritical carbon dioxide**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 56, n. 20, p. 9350–9354, 2008;

PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; SUDHA, J. D.; BERA, S. C.; MENON, A. R. R. **Polymeric resins from renewable resources. II. Synthesis and characterization of flame-retardant prepolymers from cardanol.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 41, n. 9-10, p. 2487–2501, 1990;

REBEIZ, K.S., "Precast use of polymer concrete using unsaturated polyester resin based on recycled PET waste", *Construction and Building Materials*, v. 10, n. 3, pp. 215-220, April, 1996;

RIBEIRO, C. C., PINTO, J.D.S, STARLING, T. **Material de Construção Civil.** Editora UFMG, Belo Horizonte, 2002;

RIBEIRO, R. **Concreto modificado com polímero.** 2007. Disponível em: <http://www.cimentoitambe.com.br/concreto-modificado-com-polimero/>. Acesso em: 11 dez., 2015;

RIBOLI, L. E. **Resistência mecânica e durabilidade de concretos modificados com polímeros.** 2012. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2012;

RIOS, M. A. F., MAZZETTO. S. E., CARIOCA. J. O. B., ARRAIS. G. B., **Síntese de novos aditivos de oriondos de fontes renovável para aplicação na indústria de derivados de petróleo.** 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador(BA) out, 2005;

RIPPER, T., SOUZA, V. C.M. **Patologia, Recuperação, e Reforço de Estruturas de Concreto.** Ed. Pini. São Paulo, 1998;

RODRIGUES FILHO, M. G, SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. **Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/VIS.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 2, p. 605-609, 2009;

RODRIGUES, F. H. A. **Atividade antioxidante da castanha de caju líquido (LCC) derivados da oxidação térmica de sintéticos cis-1, 4-poliisopreno.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, n. 2, p. 265-271, 2006;

SANTOS R, M.; MARQUES, S. P. M.; FRANCO, C.; FETT, R. **Quantitative determination of the phenolic antioxidants using voltammetric techniques.** LWT - Food Science and Technology, v. 40, n. 7, p. 1133–1139, 2007;

SANTOS, A. M., **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos a Base de Resinas Fenólicas e Fibras de Vidro.** Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008;

SANTOS, F. e CURVELO, L. **Utilização de ligninas em resinas fenólicas. 1. Preparação de novolacas a partir de lignossulfonatos.** Polímeros, vol.9, no.1, São Carlos. 1999;

SILVA, P. F., **A Durabilidade das estruturas de concreto aparente em atmosfera urbana.** 1. ed. São Paulo: Pini, 1995;

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,** 7a Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007;

SMIRNOFF, N. **Antioxidants and reactive oxygen species in plants.** John Wiley & Sons, 2005;

SMITH JR, R. et al. **Separation of cashew (*Anacardium occidentale L.*) nut shell liquid with supercritical carbon dioxide.** Bioresource technology, v. 88, n. 1, p. 1-7, 2003;

SOUSA, S. B., L. M. VIEIRA, SILVA, M. J. M., LIMA, M e A., **Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais.** Ciência Agrotécnica de Lavras, v. 35, n. 3, p. 554-559, 2011;

SULTANIA, M.; RAI, J. S. P.; SRIVASTAVA, D. **Studies on the synthesis and curing of epoxidized novolac vinyl ester resin from renewable resource material.** European Polymer Journal, v. 46, n. 10, p. 2019–2032, 2010;

TONET, K. G. **Combustibilidade frente à adição de resíduos industriais.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2009;

UNNIKRISHNAN, K.P., THACHIL, E.T.. **Synthesis and characterization of cardanol-based epoxy systems** Des Monomers Polym, 11 (6) (2008), pp. 593–607;

VALIM, F., ROUSEFF, R. L. and LIN, J., **Gas chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 51, n. 4, p. 1010-1015, 2003;

VIEIRA, D.V, PELISSER, F, SILVA, P.P, MOHAMADI, G, NÓBREGA, A. C. V. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado**, Revista Matéria, v. 15, n. 3, pp. 431 – 444, Rio de Janeiro, 2010;

VIEIRA, D.V; PELISSER, F; PAULA, M. M. S; GIHAD MOHAMAD, G; NÓBREGA, A. C.V., **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado**, Matéria, vol.15 no.3 Rio de Janeiro 2010;

ZABICKA, J. **The Chemistry of the Carbonyl Group**, Interscience, 1970.

# **A N E X O S**

# Confecção de postes de concreto armado com a utilização de resina do Líquido da Castanha de Caju (LCC) como Inibidor de corrosão

Francisco Cardoso Figueiredo, Suely Moura Melo, e José Ribeiro dos Santos Júnior (UFPI)  
Gilvan Rodrigues Monteiro, Edilson Pereira Uchôa, José de Ribamar Lima Filho (ELETROBRAS – PI)

**Resumo** – Este artigo apresenta os principais resultados obtidos no projeto “Líquido da casca da castanha de caju (LCC), resina fenólica para construção de poste”, realizado pela Universidade Federal do Piauí (UFPI), Empresa Eldorado Indústria e Comércio LTDA (IPEC) e ELETROBRAS – PI no período de março/2013 a dezembro/2015 no programa P&D da ANEEL, cujo código P&D é PD-0038-0010/2012. O projeto teve como objetivo desenvolver postes de concreto armado resistentes à corrosão para instalação no litoral piauiense. Obteve-se a resina através da polimerização do LCC com formaldeído (resina fenol-formol-aldeído), que foi aplicada na armação dos postes e no concreto. Como resultado obteve-se estruturas de concreto dos postes mais resistentes à corrosão. Foram implantados oito postes, sendo quatro na praia da Pedra do Sal situado no Litoral do Piauí em Parnaíba e quatro na praia de Peito de Moça, situada na cidade de Luís Correia.

**Palavras-chave** – Concreto armado, Corrosão, Líquido da castanha de caju, Resina fenólica.

## I. Introdução

O cajueiro (nome científico *Anacardium occidentale*) é uma planta da família das Anacardiaceae, originária da região nordeste do Brasil, é uma planta perene, de porte médio e ramificação baixa, sendo que nas áreas costeiras a copa é normalmente espalhada, em razão dos ventos. A folhagem é permanente, embora no período de renovação da folhagem, a aparência seja de perda total das folhas. Na realidade, essa renovação ocorre após o ciclo produtivo e se dá de forma contínua, razão de se considerar esta fase como de repouso aparente da planta. É aparente porque, biologicamente, não ocorre o repouso, já que alguns processos do metabolismo da planta continuam em andamento. As folhas são simples, inteiras e medem de 10 a 20 cm de comprimento por 6 a 12 cm de largura. [1]

A planta produz um fruto que é a castanha, associado a um pedúnculo e o conjunto é conhecido como caju. Segundo Mazetto (2009) [2], a planta está disseminada em

diversos países, tais como: Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia e mais recentemente Vietnã, Indonésia e Tailândia. No Brasil, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, a safra de castanha em 2014 sofreu uma variação de -30,28% na produção, e de cerca de +10,39% nas áreas plantada e colhida (hectares), mantendo o Ceará como o maior produtor e exportador nacional, seguido por Rio Grande do Norte e Piauí. [3]

O caju é constituído pela castanha, reconhecida como fruto, e pelo pseudofruto ou pedúnculo, parte polpuda e de composição suculenta. O pedúnculo, que representa cerca de 90% do peso do caju, possui um potencial agroindustrial muito elevado, pois permite que dele sejam obtidos diversos produtos, tais como: a polpa congelada, as bebidas (suco clarificado, vinho), os sucos (concentrado e/ou pronto para beber), os refrigerantes, os doces, as conservas e etc., que são amplamente aceitos no mercado brasileiro. [4-5]

As castanhas apresentam tamanho variável e coloração cinza a amarronzada, são constituídas pela amêndoa (ACC), que possui dois cotilédones carnosos e oleosos, que compõem a parte comestível do fruto que é recoberta por uma película, e a casca propriamente dita, que apresenta um epicarpo coriáceo liso, bem como um mesocarpo esponjoso alveolado que contém o líquido escuro quase preto, caustico e inflamável, denominado líquido da castanha de caju (LCC) ou *cashew nut shell liquid* (CNSL).

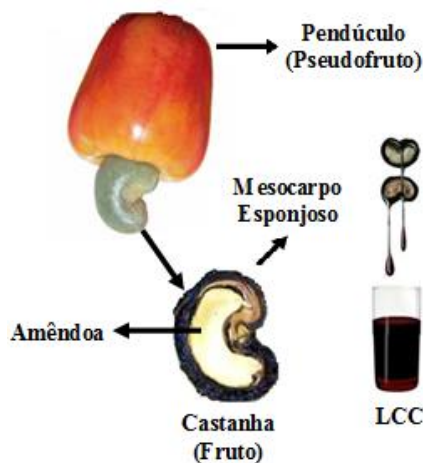


Figura – 01: Caju, Castanha de caju e LCC

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL, coordenado pela ELETROBRAS Distribuição Piauí, em parceria com a Universidade Federal do Piauí através do grupo BioEletroquímica.

Todo o trabalho foi realizado na fábrica de pré-moldados Eldorado Indústria e Comércio LTDA (IPEC)

F. C. Figueiredo e J. R. dos Santos Júnior trabalham no Laboratório de BioEletroquímica da UFPI. ([fefigueiredo19@hotmail.com](mailto:fefigueiredo19@hotmail.com), [jribeiro@ufpi.edu.br](mailto:jribeiro@ufpi.edu.br))

J. R. Lima Filho trabalha no ELETROBRAS distribuição Piauí ([ribamarlima@eletrobraspiaui.com](mailto:ribamarlima@eletrobraspiaui.com))

O LCC representa cerca de 33% do peso da casca e 25% do peso da castanha, sendo um subproduto da agroindústria do caju e por isso possui baixo valor agregado.

O líquido da castanha de caju (LCC) é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólicas ligados a uma cadeia longa e insaturada. [6] Obtido durante o processo de industrialização das castanhas de caju, é usado na fabricação de importantes produtos industriais como cimento[7], pinturas e vernizes com aplicações principais na indústria de polímeros. [8]

O líquido da castanha de caju (LCC), conhecido internacionalmente como Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) é constituído de uma mistura de compostos fenólicos com cadeia alquílica de 15 átomos de carbonos na posição meta à hidroxila do anel aromático. [9] O LCC encontra muitas aplicações industriais, tais como: formação de resina fenol-formaldeído, resina epóxi, resinas alquílicas, resinas trocadoras de íons, ceras antioxidantes, elastômeros, agregantes, adesivos, dentre outras. [10-11]

O LCC é classificado em dois tipos, baseados no modo de extração do líquido da castanha de caju – extração por solvente e LCC técnico – e seus componentes estão apresentados na Figura 02. O LCC técnico contém principalmente cardanol (60-65%), cardol (15-20%), material polimerizado (10%), e traços de metilcardol. O cardanol extraído por solvente contém o ácido anacárdico (60-65%), o cardol (15-20%), o cardanol (10%), e traços de metilcardol. [7]

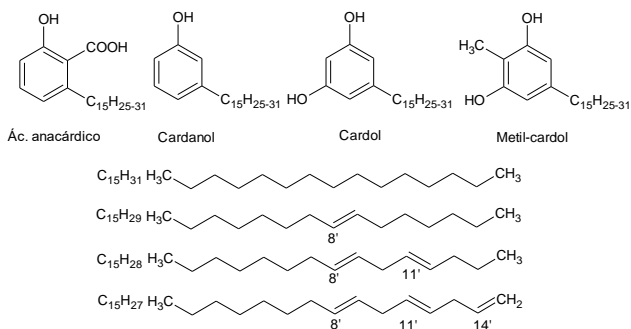


Figura 02 – Constituinte do LCC

Na polimerização por condensação com formaldeído, o cardol apresenta maior reatividade devido à presença de duas hidroxilas no anel aromático. Este fato favorece a polimerização seletiva dos monômeros fenólicos do LCC [10 e 12]. A reação entre o fenol e o formaldeído pode se processar em várias etapas: o primeiro passo da reação é a formação do conjunto de adição, conhecido como derivado do metilol. A reação ocorre nas posições *-orto* ou *-para* em relação ao grupo OH e o metilol obtido pode ser considerado como verdadeiro monômero desta reação. Essa etapa pode ser considerada como uma substituição eletrofílica no anel pelo carbono do formol ou como uma adição nucleofílica do anel aromático ao grupo carbonila [10].

As Resinas fenólicas são produzidas através da reação química entre o formaldeído e o fenol ou qualquer um de seus derivados. As estruturas obtidas dependem fundamentalmente da razão molar entre estes dois componentes, do pH da reação, do tipo de catalisador (ácido ou básico) e da temperatura da síntese. Basicamente, as resinas fenólicas estão divididas em dois grandes grupos: os novolacas e os resóis, ambas curadas a temperaturas de 130-170°C depen-

dendo do tipo do agente de cura (ácido ou básico) empregado. [11]

Essas resinas têm resistências a meios ácidos e alcalinos e são insolúveis em muitos solventes, devido a essas características, elas podem ser utilizadas na composição do concreto armado para redução da corrosão.

O concreto armado é um dos materiais compósitos mais antigos, suas excelentes propriedades mecânicas reúnem a elevada resistência à compressão do concreto com a forte resistência à tração do aço. O revestimento constitui não somente uma barreira física que separa o aço do meio externo, mas também fornece um meio alcalino no qual o aço está protegido contra a corrosão. O concreto é constituído por cimento, agregados, aditivos e água, sendo o cimento o material que mais interfere nos processos físicos e químicos, pois estes constituintes influenciam na sua durabilidade [13-14].

A corrosão nas armaduras de concreto é uma das patologias mais frequentes das edificações, especialmente quando expostas a ambientes agressivos como os da orla marinha. Os produtos da corrosão das armaduras, por terem um volume muito maior do que o do metal que o originou, determinam o fissuramento do concreto seguido de deslocamento, o que expõe a armadura da peça de concreto diretamente ao meio ambiente. Nestas condições, os reparos têm custos muito elevados.

Os inibidores de corrosão são substâncias que possuem a capacidade de retardar a atividade da reação anódica (inibidores anódicos), e catódica (inibidores catódicos), ou ambas (inibidores mistos). No caso particular do concreto, essas substâncias devem ser ativas em um meio alcalino e não devem alterar substancialmente suas propriedades físicas, químicas e mecânicas [14-15]

A atividade de impermeabilização é entendida de forma simplória, como a adoção de técnicas e metas com o objetivo de formar uma barreira química ou física, contra a passagem da água. No entanto, a impermeabilização tem uma função muito mais importante, que é a de proteger as estruturas de concreto, contra a agressão provocada pela água de esgoto, visto que estas estão susceptíveis à degradação.

O presente trabalho avalia a eficiência da adição de resinas de LCC como inibidor de corrosão das armaduras metálicas em concreto armado, tanto na superfície do vergalhão, quanto na superfície de postes de concreto armado que foram confeccionados e implantados no litoral piauiense.

## II. Parte Experimental

### A. Síntese da Resina

O LCC foi obtido da indústria Euroalimentos Ltda (Terresina-Piauí). O Formaldeído 40% foi adquirido da Recie. A resina foi sintetizada através de uma reação de policondensação direta com agitação mecânica numa temperatura de 30°C em meio levemente ácido devido à presença do ácido anacárdico, obtendo-se uma massa plástica.

### B. Caracterização da Resina

#### B.1. Solubilidade em solventes orgânicos.

A solubilidade da Resina em solventes orgânicos foi determinada adicionando quantidades de resina com massa previamente determinada, que variaram de 2 a 4 mg, a 10 ml de solvente, até que a solução se apresentasse colorida devi-

do a mudança de cor do solvente impregnado com a resina, o sistema era mantido em agitação constante num banho termostático a 30°C.

### B.2. Análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica (TGA) da resina sintetizada foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando entre 3 e 5 mg de amostra com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O equipamento usado foi um Termo Analisador Perkin Elmer TGS 2. As amostras foram aquecidas até 600°C.

### B.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Resina obtida foi analisada por espectroscopia no infravermelho usando KBr como suporte. As amostras contendo cerca de 2% de resina foram moídas e homogeneizadas em gral de ágata e finalmente foi feita uma pastilha transparente. Os espectros foram obtidos no espectrômetro FTIR da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. A análise dos dados foi realizada através do Programa ORIGIN versão 9.0. A resolução dos espectros obtidos foi 2 cm<sup>-1</sup> e a faixa de frequência observada foi de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

### C. Preparação das Barras

As barras metálicas utilizadas consistem de vergalhões de aço carbono, classe CA50, diâmetro nominal de 8 mm, com ranhuras. Inicialmente, procedeu-se o corte dos vergalhões com serra manual em comprimentos iguais a 25 cm. Na sequência, foi efetuado um procedimento de limpeza de acordo com a norma ASTM C-1152 [16], de modo a conferir a todas as barras uma superfície livre de óxidos e outras impurezas e, em seguida, elas foram pintadas com a resina, Figura 3.



Figura 03: Barras de ferro CA50 pintadas com a resina de LCC

### D. Confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados, segundo a ABNT NBR 05738/2003[17], que descreve o procedimento para moldagem e cura de corpos de prova cilíndricos e prismáticos – Concreto, e foram assim distribuídos: 40 corpos de prova sem barras, sendo que 12 corpos de prova foram revestidos com resina, 20 corpos de provas com barras sem resina e 20 corpos de provas com barras pintadas com resina. O concreto foi preparado numa betoneira e após um tempo de 5 minutos de mistura obteve-se o slump, (Figura 04), teste recomendado pela a ABNT NBR NM 68:1998 [18], para conferir se o teor de água estava adequado, medindo-se a altura de compressão do concreto no molde.

### E. Teste de corrosão acelerada

Os testes de corrosão acelerada foram realizados num tanque com capacidade para 12 corpos de provas, onde os mesmos foram mergulhados em uma solução de cloreto de sódio 3,5% e o tanque recebia uma corrente de ar de 20 litros/min. O potencial de corrosão era determinado a cada semana como recomendado na norma ABNT NBR 6210:2008 [22].



Figura - 04: Slump medido durante a confecção dos corpos de prova

### F. Testes eletroquímicos

Para a realização dos testes eletroquímicos utilizou-se o aparelho Potenciostato/Galvanostato – AUTOLAB, Programa ANOVA - versão 11.0, o potencial (Ecorr) e a corrente (Icorr) de corrosão foram definidos, considerando que nos vergalhões, o meio analítico era composto por solução de cloreto de sódio a 3%. O eletrodo de referência era o Ag/AgCl; o contra eletrodo era o de carbono vítreo e o de trabalho eram os próprios vergalhões e as chapas.

Utilizaram-se os seguintes parâmetros para a análise de polarização linear:

- ✓ Determinação do potencial de circuito aberto - OCP
- ✓ Tempo máximo de duração: 120 segundos
- ✓ Variação do potencial com o tempo dE/dT igual ao limite de 1x10<sup>-6</sup>
- ✓ A voltametria de varredura linear – LSV, nas condições seguintes:
- ✓ Potencial inicial -0,100 V
- ✓ Potencial final +0,100 V
- ✓ Step do potencial 0,00100 V
- ✓ Velocidade de varredura - Taxa de análise 0,00100 V/s

### G. Ensaio de Compressão

Para a realização do ensaio de compressão utilizou-se Prensas de Compressão Hidráulicas EMIC modelo PC200C com capacidades de ensaios até 2000 kN. Foram analisados oito corpos de provas segundo a norma ABNT NBR – 9778[19], após a cura úmida de 7, 14, 21 e 28 dias (Figura 05).



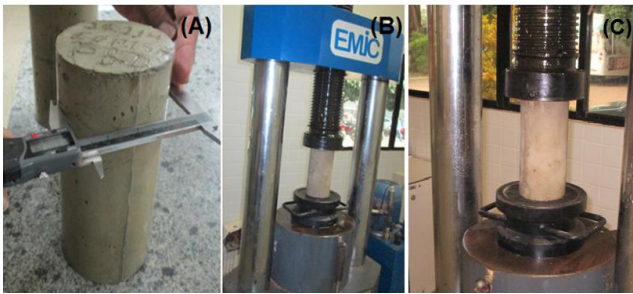


Figura - 05: Teste de Resistência à Compressão, (A) Determinação das dimensões do corpo de prova, (B) Compressão do corpo de prova sem resina, (C) compressão do corpo de prova com resina.

#### H. Teste de Absorção de água

Os ensaios de absorção de água por imersão foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR 8451-4[20].

##### H.1. Determinação da absorção de água.

Após o tempo de cura de 28 dias, os corpos de prova foram divididos em dois grupos, e cada grupo era composto de 12 corpos de prova. No primeiro grupo, os corpos de prova não foram revestidos com resina, passaram 48 horas na estufa a 120°C, em seguida foram apenas pesados e mergulhados em água e após 1, 7, 14 e 28 dias foram retirados da água e novamente foram determinadas suas massas.

No segundo grupo, os corpos de prova foram colocados na estufa a 120°C, em seguida mediu-se a massa, depois foram revestidos com resina de LCC com 4 demãos, e por último foram retirados e deixados ao ar livre para a secagem da resina por 24 horas. Depois, os corpos de prova foram pesados novamente, colocados em água e após 1, 7, 14 e 28 dias foram retirados da água e novamente foram determinadas suas massas (Figura 06).



Figura - 06: Teste de impermeabilização em corpos de prova com revestimento de resina de LCC.

#### I. Preparação dos postes.

A Empresa Eldorado Indústria e Comércio LTDA (IPEC), confeccionou e disponibilizou 12 postes, dos quais 4 (quatro) foram para o sacrifício, sendo 2 (dois) com resina e 2 (dois) sem resina e os outros 8 (oito) postes foram colocados na orla do litoral piauiense. Os postes serão acompanhados quanto a resistência a corrosão em ambiente real, onde a maioria dos postes duram de dois a três anos.

#### J. Preparação da armação

As armações de ferro para concretagem dos postes foram montadas pela empresa IPEC. Essas armações passaram por um processo de decapagem com ácido sulfúrico 5%, foram

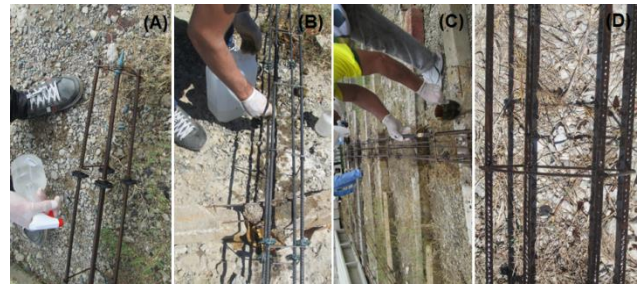


Figura - 07: Preparação da armação (A) Decapagem com ácido sulfúrico, (B) Lavagem da Armação com água, (C) Pintura da Armação com a resina utilizando pincel e (D) Aspecto da armação pintada.

lavadas com água e em seguida recobertas com uma aplicação de resina previamente preparada no Laboratório da UFPI. A decapagem e aplicação da resina foram realizadas na empresa IPEC pelos pesquisadores envolvidos nesse projeto (Figura 07).

#### L. Concretagem dos postes

Após a cura da resina, a armação foi para a mesa de concretagem e o procedimento utilizado está descrito na norma ABNT NBR 6118/2007. Na primeira etapa, foram concretados quatro postes assim designados: dois postes 11/300, sendo um com resina e outro sem resina; dois postes 9/300, sendo um com resina e outro sem resina.

#### M. Ensaios de elasticidades e ruptura dos postes

Depois da cura do concreto, os postes foram para a bancada de testes, onde foram realizados os seguintes ensaios: Flecha nominal, Flecha Residual e Resistência de ruptura. Segundo as Normas ABNT NBR 8451 e 5452 [21-22] como apresentado na Figura 08.

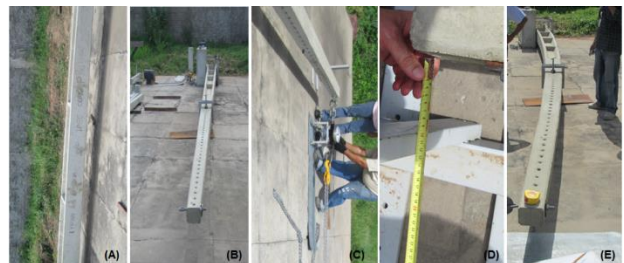


Figura - 08: (A) Identificação do poste, (B) Poste na bancada de testes, (C) Ensaios de elasticidades, (D) Determinação das Flechas e (E) Ruptura do poste.

#### N. Transporte e implantação dos postes

Os postes devidamente curados receberam três demãos de resina por pintura e em seguida foram transportados para a cidade de Parnaíba – Piauí foram divididos em dois lotes, para serem instalados na orla, cuja localização está apresentada na Figura 09. Esses locais foram escolhidos por serem os que constantemente necessitam de substituição dos postes instalados.

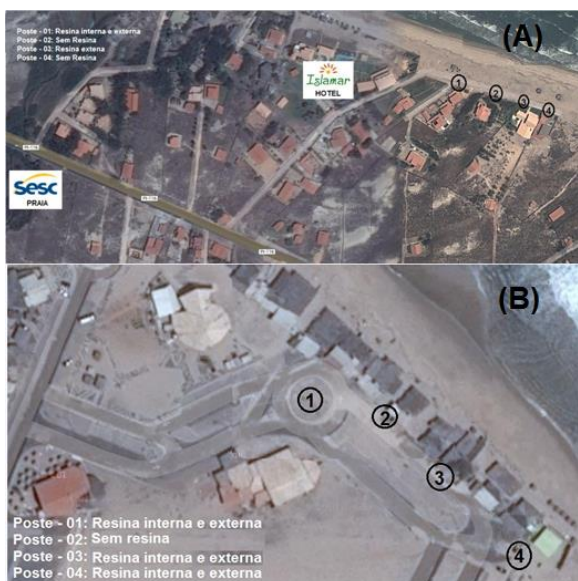
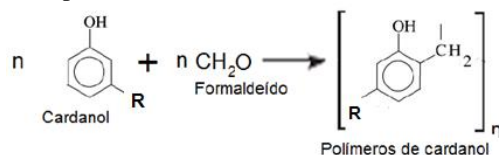


Figura – 09: Localização dos postes, (A) Praia Peito de Moça - Luís Correia, (B) Praia Pedra do Sal – Parnaíba.

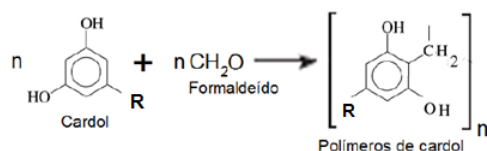
### III. Resultados e discussão

No processo de polimerização por condensação para obtenção da resina, podemos verificar que houve a formação de vários polímeros com monômeros de cardol e cardanol, bem como os dois conjugados, segundo as propostas apresentadas na Figura 10:

1ª proposta: polímeros de cardanol



2ª proposta: polímeros de cardol



3ª proposta: polímeros de cardanol e cardol.

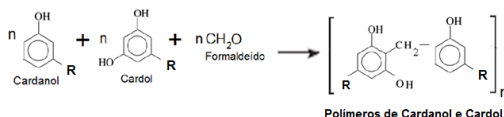


Figura – 10: Polímeros obtidos pela reação de obtenção da resina

A resina obtida foi submetida a teste de solubilidade em solventes orgânicos, e verificou-se que a resina é insolúvel em todos os solventes testados, os testes estão apresentados na Tabela 01.

Tabela 01: Teste de solubilidade do LCC e da resina

	Acetona	Metanol	Propan-2-ol	Hexano	Acetato de etila
Amostra de LCC	Pouco solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Pouco solúvel
Amostra de resina	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

Teste de perda de massa por aquecimento - A curva da análise termogravimétrica – Figura 11 – apresenta o perfil de comportamento do LCC técnico e da Resina de LCC, para o LCC técnico, no início do aquecimento até aproximadamente 500 °C ocorre decomposição associada à perda de voláteis, e desta temperatura em diante

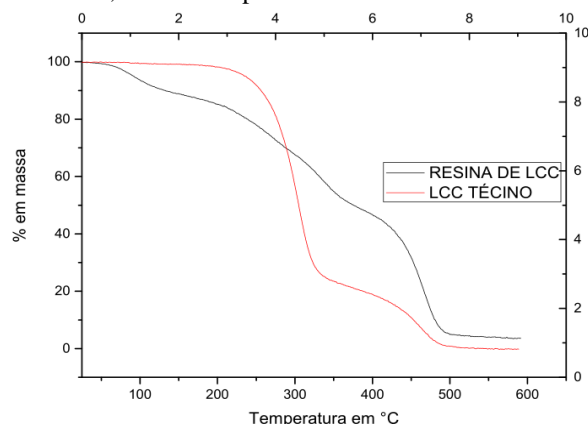


Figura – 11: Análise termogravimétrica - TG do LCC técnico e da Resina.

ocorre a decomposição do material e perda de seus constituintes de menor ponto de ebulição. A derivada dos pontos da curva de perda massa revela um único evento total para a faixa de temperatura que foi submetido o material.

A Curva termogravimétrica para o produto da reação de polimerização, Resina de LCC, apresenta uma perda de massa com início em 100 °C em função da formação de água durante o processo de policondensação e um segundo evento iniciando à temperatura de 400 °C e alcançando um máximo a 470 °C, esses eventos são bem distintos da curva para LCC técnico. A curva da derivada apresenta dois pontos de máximo, um a 230 °C e outro a 470 °C, caracterizando a presença de material de menor temperatura de decomposição, enquanto que o LCC técnico um único ponto de máximo. A diferença de temperatura, neste caso, (ponto de máximo do LCC, segundo ponto de máximo da resina) chega a 100 °C, indicando assim que a resina é menos estável que o LCC técnico sugerindo a formação de um polímero. Comparando gráficos de perda de massa para o LCC técnico e resina, verifica-se que o início de perda para o LCC técnico difere em aproximadamente 70°C.

O espectro de infravermelho – Figura 12 – obtido para a resina apresenta algumas diferenças para o espectro obtido para LCC Técnico. Além de bandas deslocadas e com intensidades diferentes, a linha de base desse espectro mostra-se acentuadamente inclinada, apresentando características semelhantes aos espectros de estruturas poliméricas, o espectro indica a diminuição da banda de OH (3440 cm<sup>-1</sup>) na resina, corroborando com a polimerização do LCC.

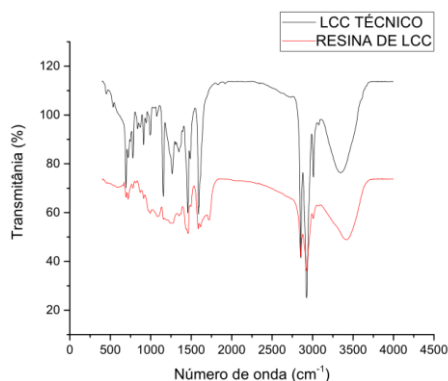


Figura – 12: Espectro de infravermelho do LCC técnico e da Resina.

As medidas de polarização linear foram precedidas pela determinação do potencial de circuito aberto, potencial este onde naquele meio a corrosão deve ocorrer espontaneamente. As análises realizadas para determinação do potencial e corrente de corrosão foram feitas pela técnica de polarização linear, sendo que este potencial é aquele assumido por um metal quando o mesmo sofre corrosão, em um meio de baixa resistência elétrica. Ele pode ser determinado pela intersecção das curvas de polarização anódica e catódica. No potencial em que ocorre a mudança de sinal da corrente. Sabe-se que o aço está sofrendo processo de despassivação quando potenciais possuem valores menores que  $-350$  mV e a densidade de corrente excede valores superiores à faixa limite  $0,1 - 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Analisaram-se vergalhões com e sem resina, bem como os corpos de prova, e os resultados estão expostos nos gráficos da Figura 13:

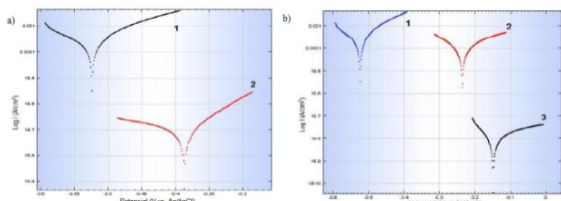


Figura – 13: Curvas de polarização linear: a) dos vergalhões de aço sem resina (1) e com resina (2); b) do vergalhão não coberto com resina (1), corpo de prova com vergalhão sem resina (2) e com resina (3).

De acordo com estes gráficos, pode-se verificar que os valores do potencial de corrosão dos corpos-de-prova sem a resina apresentam valores de potenciais mais negativos quando comparados com os valores do potencial dos corpos-de prova com as barras revestidas com resina de LCC, indicando assim, a eficácia deste produto como inibidor de corrosão.

O teste de corrosão acelerada indicou os seguintes resultados mostrados na Figura 14.

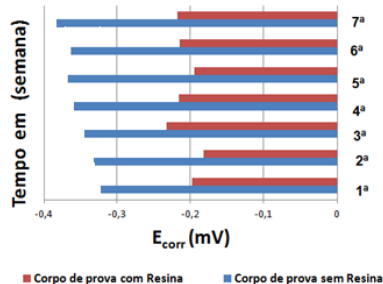


Figura -14: Evolução do potencial de corrosão em função do tempo de corpos de prova com barras de ferro CA50 sem resina e com resina.

Observou-se também que à medida que se aumenta o teor de cloratos no interior da argamassa devido aos ciclos de umedecimento e secagem, houve uma redução do potencial de corrosão, dos corpos de provas sem resina e que os corpos de prova que estavam recobertos pela resina permaneceram praticamente constante, indicando que a resina de LCC tem a capacidade de inibir corrosão, por isolamento do ferro e dessa forma diminuindo o potencial de corrosão.

A partir dos dados obtidos nas análises das curvas de polarização linear, pode-se observar que a densidade de corrente se encontra muito baixa nas amostras sem cobertura com resina, indicando uma possível passivação do aço, bem como um deslocamento do potencial para valores mais positivos  $-0,53$  V (aço não recoberto) e para  $-0,38$  V (coberto). O valor do potencial nas amostras recobertas com resina apresentou deslocamento para valores menos negativos ( $\approx 200$  mV), que dependem da espessura e da densidade do recobrimento para efetivar o prolongamento e a durabilidade em relação à corrosão. Os valores obtidos para as amostras são indicativos da capacidade da resina ter função de inibidor da corrosão. Os corpos de prova também apresentaram resultados semelhantes aos dos vergalhões. Fatores como a superfície não uniforme e número de “camadas” de resina insuficientes podem ter influenciado para o menor desempenho da resina.

A resistência à compressão é a propriedade do concreto adotada por ocasião do dimensionamento da estrutura (Tabela 2 e Tabela 3). Portanto, está diretamente ligada à segurança e à estabilidade estrutural. A estrutura deve ser construída com um concreto de resistência à compressão igual ou superior àquele valor adotado no projeto estrutural e tomado como referência para fins de controle.

Tabela 2. Verificação da Resistência média à compressão dos corpos de prova sem a adição de resina.

C.P N <sup>os</sup>	Diâmetro (mm)	Tempo de cura (dias)	Slump Test	Tensão máxima (MPa)
1 – 3	100,06	7	3,8	8,23
4 – 6	100,05	14	3,8	10,35
7 - 9	100,08	21	3,8	16,26
10 - 12	100,02	28	3,8	22,73

Tabela 3. Verificação da Resistência média à compressão dos corpos de prova com a adição de resina.

C.P N <sup>os</sup>	Diâmetro (mm)	Tempo de cura (dias)	Slump Test	Tensão máxima (MPa)
13 – 15	100,02	7	3,8	7,91
16 – 18	100,04	14	3,8	11,47
19 – 21	100,01	21	3,8	16,68
22 - 24	100,06	28	3,8	22,52

Segundo a ABNT NBR – 9779, os valores obtidos pelos ensaios estão de acordo com os concretos que são comumente utilizados em postes de redes de distribuição.

Vale salientar que os valores obtidos pelos os corpos de provas revestidos com resina de LCC estão também de acordo com a norma e que o revestimento não interfere na estrutura do concreto. No teste de absorção de água obtiveram-se os seguintes valores descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Valor médio da absorção de água pelos corpos de provas sem resina.

Período	Massa(g)	Diferença (g)
1 dia	3212,36	----
7 dias	3416,74	204,38
14 dias	3444,16	27,42
28 dias	3457,36	13,2

Tabela – 5. Valor médio da absorção de água pelos corpos de prova imersos na resina.

Nº de ensaios	Massa do corpo de prova (g)	Massa (g) de resina absorvida	Massa (g) e Período de imersão em água
1º Ensaio	3419,18	3431,65 (12,47g) (2 demãos) Secagem (1 dia)	1 dia = 3442,07 7 dias = 3466,20 14 dias = 3481,14 28 dias = 3500,55
2º Ensaio	3438,36	3460,43 (22,07g) (4 demãos) Secagem (1 dia)	1 dia = 3462,56 7 dias = 3466,13 14 dias = 3474,93 28 dias = 3480,82
3º Ensaio	3206,79	3335,85 (129,06g) (7 demãos) Secagem = 5 dias	1 dia = 3339,31 7 dias = 3345,34 14 dias = 3352,34 28 dias = 3359,15

Na Tabela 5, os valores

apresentados pela imersão dos corpos de prova em água indicam que os corpos de provas revestidos com resina de LCC estão praticamente impermeáveis, uma vez que a resina penetrou nos poros do concreto impedindo assim a entrada de água.

Com relação aos Ensaios de elasticidade e ruptura dos postes de concreto armado (Tabela 6), deve-se observar as flechas nominais e residuais e o teste de carga de ruptura que são assim definidos:

Nas Flechas nominais, quando postes são submetidos a uma tração igual a resistência nominal não devem apresentar flechas, no plano de aplicação dos esforços reais, superiores a 5% do comprimento nominal, quando a tração for aplicada na direção de menor resistência (face A – cavada) no poste seção duplo T e 3,5% do comprimento nominal para os demais casos. Nas Flechas Residuais são medidas depois que se anula a aplicação de um esforço correspondente a 140% da resistência nominal no plano de aplicação dos esforços reais, não deve ser superior a 0,5% do comprimento nominal, quando a tração for aplicada na direção de menor resistência (face A – cavada) no poste de seção duplo T ou 0,35% do comprimento nominal para as demais situações Norma ABNT 8451 [20].

A resistência à ruptura não deve ser inferior a 2(duas) vezes a resistência nominal. Os postes simétricos, de seção duplo T, têm, na direção de menor resistência, uma resistência igual a 50% da indicada para a direção de maior resistência;

Tabela 6 – Ensaios de Elasticidade e ruptura de postes de concreto armado.

Poste	Tipo do poste	Flecha nominal (mm)		Flecha residual (mm)		Carga ruptura (daN)	
		Calc.	lida	Calc.	lida	Calc.	lida
Com resina	11/300	385,0	242,8	38,5	24,0	600	610
Sem resina	11/300	385,0	236,1	38,5	22,0	600	620
Com resina	11/300	385,0	258,6	38,5	27,6	600	620
Sem resina	11/300	385,0	227,5	38,5	23,4	600	630

Os Valores apresentados na Tabela 6 mostram que os postes com a armação pintada com a resina apresentaram os mesmos resultados dos postes com a armação sem resina.

Os postes foram implantados no litoral piauiense no dia 04 de outubro de 2014 pela equipe da Eletrobrás Distribuição Piauí – Figura 14.



Figura – 14: Instalação dos postes com resina na praia Peito de Moça – Luís Correia - PI

#### IV. Análise de viabilidade Econômica

Os postes de concreto são utilizados em larga escala nas redes de distribuição. Seus valores ainda são os mais baratos comparados a postes de resinas e a de madeira, e os mesmos são os mais adequados quando o ambiente não é muito agressivo. Esses equipamentos quando instalados em zonas costeiras apresentam uma vida útil de no máximo cinco anos. Os postes que se apresentam neste trabalho utilizam uma resina obtida de um material que no momento não tem um valor comercial, a resina de LCC é vendida para queima em caldeira por um valor aproximado de um real por kg. O processo de obtenção da resina não é sofisticado podendo ser realizado com pequeno investimento. A aplicação da resina não modifica substancialmente o processo de produção de postes, que no momento está instalada, uma vez que a aplicação da resina exige uma decapagem da armação e lavagem seguida de mergulho na resina. A grosso modo teria o fabricante que ter um banho de decapagem seguido de um banho em água, para em seguida levar a armação ao banho de resina. Todos esses fatores levados em consideração foram levantados e sugerem um aumento no preço do poste atual em 20%. No entanto, considerando que para algumas situações o poste com resina pode substituir o de concreto puro por até seis anos a mais, e considerando os custos da operadora de energia, em realizar desligamento esse acréscimo não é representativo. Mobilizar uma equipe para remoção do poste danificado com desmonte da rede, seguida da instalação do novo poste e montagem novamente da rede, e o tempo de desligamento os 20% de aumento do poste podem ser facilmente diluídos. Ainda considerando que os dados obtidos neste projeto mostram que os modelos obtidos e implantados no litoral do Piauí, não sofreram perda de resistência mecânica e melhoraram suas absorções de

água e que a resina aplicada no concreto não penetra para armadura, podemos considerar que os valores são adequados. Por outro lado, podemos comparar o poste que recebe um polímero comercial derivado de petróleo: antes mais nada não é ecológico; tem um custo oscilando de acordo com o preço do petróleo; e o valor das resinas são muito maiores que as obtidas para o processo proposto aqui. Uma comparação com resina epóxi em termos de corrosão indicaria que a resina epóxi é melhor que a aqui desenvolvida, mas, teríamos as mesmas críticas, epóxi não é ecológica, e custa muito mais caro que a aqui desenvolvida terá resultados um pouco melhores para epóxi, com uma dúvida se esta não diminuiria o contato da armação com o concreto, o que com a resina desenvolvida não acontece.

#### V. Conclusões

Os postes com o revestimento de resina a partir de LCC foram confeccionados e testados de acordo com as normas da ABNT pela IPEC e posteriormente instalados na orla do litoral Piauiense pela equipe da Eletrobrás – Distribuição Piauí e estão sendo monitorados pela equipe de pesquisadores da UFPI, apresentando até o momento excelentes resultados, em especial no aspecto de corrosão proveniente da exposição destes postes junto à orla se comparados a postes tradicionalmente construídos, pois a resina confere maior durabilidade e de forma sustentável e ecologicamente correta, agregando valor a um produto típico da nossa região.

#### VI. Agradecimentos

Às Equipes da Eletrobrás Distribuição Piauí de Teresina e de Parnaíba, à Empresa IPEC, ao Laboratório BioEletroquímica - UFPI, ao Dr. José de Ribamar – Gerente P & D da Eletrobrás - Distribuição Piauí e a FADEX.

#### VI. Referências bibliográficas

1. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/caju>, acessado em janeiro 2015.
2. S. E. Mazzetto, D. Lomonaco and G. MELE, “Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial”. Química Nova, v. 32, p. 732-741, 2009
3. <http://www.ibge.gov.br/home/>, acessada em fevereiro 2015.
4. M. S. B. Sousa, L. M. VIEIRA, M. J. M. Silva, M e A. Lima, “Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais”. Ciência Agrotécnica de Lavras, v. 35, n. 3, p. 554-559, 2011.
5. M. F. Valim, R. L. Rouseff, and J. Lin, “Gas chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar”. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 51, n. 4, p. 1010-1015, 2003.
6. P. P. Kumar, P. J. Paramashivappa, P. J. Vithayathil, P. V. Subra Rao, and A. R. Srinivasa, “Process for isolation of

cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale*.) nut shell liquid.” J. Agric. Food Chem.,50, 4705-4708, 2002.

7. A. R. R. Menon, C. K. S. Pillai, J. D. Sudha and A. G. Mathew, “Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products”. J. Sci. Ind. Res., 44, 324-338. 2381-2383. 1985

8. R. Paramshivappa, P. Phanikumar, P. J. Vithayathil, P. V. Subra Rao, and A. R. Srinivasa, “Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid”. J. Agric. Food Chem., 49,2548-2551.2001

9. A. M. G. L. Citó, J. M. Moita Neto, J. A. D. L. Um exemplo de utilização de produtos regionais em aulas experimentais de química orgânica: a castanha de caju. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, v. 68, p. 38-40. Porto: 1998.

10. F. C. F. Franca, “síntese e caracterização de surfactantes glicosídicos a partir da amilose e aquil fenóis extraídos do LCC. Tese de Doutorado em química – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: 2007.

11. A. M. A. R. Gonçalves, A. M. B. S. R. C. S. Costa, M. F. G. S. Costa, Revista Portuguesa de Química, 22, 97. 1980

12. J. M. Moita Neto, J. A. D. L. S. G. Lima, A. O. A. MACEDO, A. M. G. L. Citó, “Resina tipo resol do líquido da casca da castanha de caju”. ANAIS DA ABQ, v. 46, n. 3, p. 220-223 d, 1997.

13. P. K. Metha, P. J. M. Monteiro, “ Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais”. 2ª edição. São Paulo: Pini, 1994.

14. K. R. R. Freire, Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2005.

15. C. Andrade, “Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras”. Trad. Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo: Editora Pini. 1992.

16. ASTM C1152 / C1152M-03, Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

17. ABNT NBR 05738, Concreto Procedimento para Molagem e cura de corpos de prova, dez, 2003

18. ABNT NBR NM 68 Concreto - Determinação da consistência pelo espelhamento do tronco de cone - Método de ensaio, fev, 1998.

19. ABNT NBR – 9778 Argamassa e concreto endurecido - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica, ago, 2005.

20. ABNT NBR 8451-1, Postes de concreto armado e pretendido para redes de distribuição e de transmissão de energia elétrica Parte 1: requisitos, jan, 2012.

21. ABNT NBR 8471-2 Postes de concreto armado para redes de distribuição de energia elétrica – Padronização, dez, 2011.

22. TÉCNICAS, A. B. D. N. ABNT NBR 6210:2008 Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão. 2008.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
NÚCLEO DE INOVAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA  
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Setor de Convivência L09 e L10  
Bairro Ininga CEP: 64049-550 - Teresina-PI Fone/Fax (86)3237-1638

### DECLARAÇÃO

Requerente: FRANCISCO CARDOSO FIGUEIREDO. CPF: 227.979.633-34

Título do Projeto: PROCESSO DE IMPERMEABILIZAÇÃO DE CONCRETO COM RESINA  
OBTIDA POR SÍNTESE DE RESINA FENÓLICA A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASTANHA  
DE CAJU(LCC).

Data de Entrada no NINTEC: 13/01/2016.

O Núcleo de Inovação e Transferência de Tecnologia – NINTEC -, órgão à Universidade Federal do Piauí, através deste instrumento, declara para as finalidades de direito, a pedido do interessado, que se encontra em nosso poder solicitação para depósito de pedido de PATENTE de autoria do(a) Requerente supra nominado(a) e seu respectivo título, também cima descrito, o(a) qual está em fase de análise dos requisitos necessários à sua formalização junto ao INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

Informamos ainda que para a consecução da postulação pretendida, o objeto deste pleito deve necessariamente atender às seguintes fases:

- a) pré-análise à patenteabilidade da criação;
- b) busca de anterioridade para verificação do estado da técnica;
- c) envio do resultado da busca de anterioridade, juntamente com cópias de pedido já requerido no Brasil e em outros países, bem como orientações para a redação do pedido de patente (AN 127/1997 – INPI);
- d) solicitação de pagamento das taxas de depósito e abertura de processo no Protocolo Geral para depósito de pedido;
- e) apreciação e assinatura da Reitoria da UFPI.
- f) encaminhamento da documentação ao INPI para depósito.

Salientamos ainda que, para cada fase acima descrita, é necessário tempo hábil para as respostas, a fim de cumprir com fidelidade e segurança a pretensão perquerida.

Por ser verdade, firmo a presente.

Teresina (PI), 13 de janeiro de 2016.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Rita de Moraes Chaves Santos  
Coordenadora do Núcleo de Inovação e Transferência de Tecnologia da UFPI

“PROCESSO DE IMPERMEABILIZAÇÃO DE CONCRETO COM RESINA OBTIDA POR SÍNTESE DE RESINA FENÓLICA A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU (LCC)”.

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

5           A presente invenção descreve um método de obtenção de uma resina fenólica a partir do líquido da castanha de caju (LCC) que pode ser aplicada a sobre concreto como um agente de impermeabilização.

          A obtenção da resina fenólica por síntese química utilizando-se o Líquido da Casca do Caju (LCC), um produto natural obtido como resíduo da  
10 indústria de beneficiamento de castanhas de caju. A resina é um polímero sintetizado pela reação de polimerização por condensação, o produto é termofixo, pode ser aplicado como anticorrosivo do tipo Novolac, também pode ser aplicado em revestimento de superfícies de concreto e/ou em misturas com o concreto armado afim de impermeabiliza-lo.

15           Antecedentes da invenção

          Impermeabilizar é proteger uma estrutura contra os efeitos da umidade. Isso se faz com produtos que impedem a passagem da água seja da chuva, de lavagem, de banhos ou outras formas, através do concreto armado.

20           A impermeabilização impede a passagem indesejável de águas, fluidos e vapores, contendo-os ou escoando-os do local que se deseja proteger. Impermeabilizar permite a habitabilidade e a funcionalidade na construção civil. Além disso, protege a edificação de muitos problemas patológicos que podem surgir com a infiltração de água associada ao



oxigênio e outros componentes agressivos da atmosfera (gases poluentes, chuva ácida, ozônio). É importante lembrar que vários materiais de construção sofrem processo de deterioração e degradação em presença de meios agressivos da atmosfera.

- 5            Muitas resinas são usadas para impermeabilizar concreto armado dentre elas a resina epóxi, resinas de poliuretana, resinas acrílicas, resinas fenólicas entre outras.

              O documento PI 9307875-7 A2 refere-se a um Processo para o preparo de materiais similares a cerâmica e os materiais similares à cerâmica obtidos. O referido processo utiliza resina epóxi como auxiliar de impermeabilizante, este material serve de enchimento inorgânico com grãos de tamanho máximo de 2 mm, usados na forma de fosfogesso ou fosfogesso e magnetita, ou fosfogesso e óxidos que formam vidro, com resina epoxi ou uma mistura de resina epoxi com resina poliéster, está na proporção de 80%  
10  
15 por volume, sendo a taxa de volume do componente de resina ao enchimento. Os materiais similares à cerâmica que resultam são resistentes à água, não apresentando similaridade com o objeto aqui descrito.

              No documento PI 1104150-1 A2, A pista de pouso e decolagem de aeroportos com alta capacidade de drenagem, esse documento consiste na  
20 utilização da resina epóxi aplicada na pista de rolamento construída por uma camada de pedriscos de alta dureza estruturado. Com resina epóxi aplicada sobre a superfície de rolamento de concreto ou asfalto, aumentando a segurança e utilização das pistas de pouso dos aeroportos em condições de

chuva intensa reduzindo o risco de água-planagem dos pneus das aeronaves, não tendo similaridade com o processo descrito.

No documento MU 9002804-0 U2 refere-se a uma Massa corrida superleve, pois esse projeto visa proteger uma nova composição e aperfeiçoamento em massa corrida superleve, composta de resina a base de látex acrílico, aditivos e cargas minerais inertes, utilizada para nivelar e corrigir imperfeições rasas de superfícies internas de reboco, concreto aparente, gesso, fibrocimento e paredes pintadas com látex, proporcionando um acabamento liso, diferenciando-se por ser mais leve em relação aos produtos convencionais, sendo totalmente distinto do processo descrito.

No documento PI 0903656-3 A2, refere-se a uma cruzeta de Eucalyptus Citriodora, a qual, em vista de seu tratamento químico especialmente desenvolvido, pode ser exposta a condições extremas de ataque da luz solar e da umidade. A presente invenção, para ter assegurada sua durabilidade recebe um tratamento de impermeabilização com um composto chamado COA. Os COAs são preservativos hidrossolúveis, que quando aplicados à madeira, reagem, tornando-se insolúveis, protegendo a peça contra a decomposição por fungos, ataque por insetos (cupins ou besouros), ou por furadores marinhos (moluscos e crustáceos) não se assemelhando ao aqui descrito.

Um dos produtos utilizados na impermeabilização do concreto é a manta asfáltica onde o documento PI 0802367-0 A2 Manta asfáltica impermeabilizante auto aderente e respectivo processo de aplicação em alicerce e baldrame. Tal como em impermeabilização de alicerce, baldrame,

fundações, junta de dilatações, reforço de rodapés dentre outros, sendo que esta manta se diferencia de toda solução conhecida no estado da técnica por ser uma manta auto-aderente.

#### Os Fundamentos da invenção

5 As resinas fenólicas são obtidas pela reação de polimerização por condensação entre o fenol e o formaldeído, bem como seus derivados. As estruturas obtidas dependem de fatores como razão molar entre as espécies, do pH da reação, do catalisador empregado e da temperatura de reação. As resinas fenólicas podem ser divididas em dois grupos, que são as  
10 resinas do tipo Novolac obtida por catalise acida e Resol obtida por catalise alcalina. As propriedades químicas, físicas e mecânicas das resinas Novolac e Resol quando curadas, são praticamente as mesmas. A maior diferença está na estrutura molecular do pré-polímero. A massa molecular do pré-polímero das resinas do tipo Resol possuem baixo peso molecular e  
15 necessitam de alta temperatura e até mesmo presença de ácido forte como agente de cura. Essas resinas possuem um menor teor de sólidos quando comparadas ao pré- polímero da resina novolac.

As resinas fenólicas obtidas sob catálise ácida - novolac- são polímeros termoplásticos em um primeiro estágio, tornando-se termofixas  
20 após adição de um agente de cura em um segundo estágio do processo de fabricação.

Essa resina tem larga aplicação na fabricação de isolantes elétricos e componentes mecânicos, pois apresentam rápida cura, liberam água,

resultando em propriedades elétricas superiores às resinas, e as peças moldadas a elevadas temperaturas apresentam boa rigidez.

Um dos produtos que apresenta grupos fenólicos é o Líquido da castanha do Caju (LCC), este líquido é um subproduto da agroindústria do caju e é produzido em larga escala e de composição química diversificada e versátil, contendo grupos funcionais no anel aromático e as múltiplas insaturações na cadeia acíclica de seus constituintes, o LCC representa uma matéria viável para diversas transformações químicas, ampliando o campo de aplicação de seus produtos como, por exemplo, na fabricação de isolantes térmicos, tensoativos e vernizes. Dentre suas diversas aplicações, a de maior destaque é na indústria de polímeros. Comparado com as resinas fenólicas convencionais, os polímeros de LCC apresentam maior flexibilidade, fator relacionado ao efeito de plastificação da longa cadeia de seus compostos. A principal aplicação do LCC é na produção de materiais poliméricos e resinas, devido a sua potencialidade em substituir derivados de petróleo. As principais aplicações desses polímeros obtidos a partir do LCC são o uso em resinas de troca iônica, tintas anticorrosivas, materiais com resistência a água, retardante de chama, revestimentos em superfícies, em materiais de atrito e em modificação de borrachas

No documento PI 0801350-0 A2, Composição e método de obtenção de resinas fenólicas e processo de revestimento para superfícies metálicas. A presente invenção proporciona uma composição de resinas fenólicas e um método inovador de cura através da geração de Plasma. O referido método é aplicável na cura de uma resina fenólica anticorrosiva do tipo NOVOLAC,

termoplástica, à base de LCC aplicada em uma superfície metálica de aço carbono. Não há interrupção do processo de cura e após essa etapa obtém-se um revestimento de elevada estabilidade térmica e com superfície mais rígida, oriundos de um processo de cura mais eficiente e com tecnologia  
5 limpa.

A corrosão que ocorre no concreto tem sua origem, em estar a peça em ambiente agressivo, (presença no ar de anidridos, ou íons de caráter ácidos) e a porosidade do material. Para proteger o concreto diversos  
10 matérias têm sido agregado ao mesmo (sílica, resinas tintas e etc.). A corrosão ocorre porque os íons são transportados no interior do concreto, através dos poros, desta maneira, a permeabilidade do concreto tem influência na sua durabilidade. Proteger o concreto pode significar obstruir os  
15 poros de tal forma que os íons e a umidade não possam penetrar. Para realizar essa tarefa diversos polímeros podem ser aplicados. Resinas acrílicas, epóxis, poliuretanas e até mesma as fenólicas são utilizadas para revestimentos em concretos.

### **Descrição detalhada do invento**

A resina fenólica é obtida a partir do líquido da castanha de caju  
20 (LCC) extraído da casca da castanha, em mistura com formol. Para realização da síntese o LCC recebe um tratamento prévio de filtração para remoção de partículas insolúveis. O LCC filtrado é misturado em proporções definidas de LCC e formol para obtenção da resina. O processo ocorre sob agitação por tempo definido e sendo o meio ácido, em função da presença

do ácido anacárdio, e sem utilização de agente de cura. O processo ocorre por tempo determinado com agitação constante. Após esse tempo, a mistura e transferida para um solvente guardando proporções de 1:2 respectivamente. A etapa seguinte é a aplicação da mistura sobre o

5 concreto.

Esta invenção está relacionada a uma composição a uma Resina fenólica de líquido da castanha de caju que é obtida através da reação de polimerização utilizando LCC técnico em proporções com formaldeído, em temperaturas que variam de 25 á 35 °C e sob agitação por 30 minutos. O

10 produto obtido da polimerização é um polímero de condensação termoplástico do tipo novolac devido a catálise ácida proveniente do ácido anarcádico, e dependendo da proporção dos seus constituintes, a resina pode ser mais ou menos viscosa e endurecer num tempo menor.

A resina fenólica do líquido da castanha de caju é um líquido viscoso

15 e pode ser aplicada em superfícies de concreto e similares com pincel, rolos ou pulverizada quando dissolvida em biodiesel, pode ser aplicada em caixa d'água, casa de máquina, piscina, piso de banheiro, rufo, marquises, calha, terraço, lajes de cobertura, piso de lavanderia, jardim suspenso, paredes externas e internas de casas e edifícios, poste de distribuição, estruturas de

20 concreto armado situada em regiões litorâneas.

A aplicação direta da resina sobre a superfície do concreto bloqueia os poros, selando o concreto permanentemente contra a penetração de água ou qualquer outro líquido. A resina reforça as propriedades de autosselagem do concreto aumentando a habilidade de autovedação das

fissuras. Experimentos realizados de acordo com a norma NBR 9778 para absorção de água indica um percentual de absorção de menos de 1% em 28 dias.

5 A aplicação da resina dissolvida no biodiesel bloqueia os poros mais internos pois a viscosidade da mistura é menor que da resina facilitando a penetração no concreto, impermeabilizando por completo a estrutura.

A resina protege e impermeabiliza a superfícies porosas, deixando-as repelentes à água, umidade e qualquer ação de intempéries.