

Aline Regina Godinho de Oliveira

Avaliação da aplicação de composto híbrido como agente protetivo e antibacteriano em tanques de água potável construídos em concreto

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Godinho, Aline Regina

Avaliação da aplicação de composto híbrido como agente protetivo e antibacteriano em tanques de água potável construídos em concreto / Aline Regina Godinho; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, coorientador, Luiz Fernando Belchior Ribeiro, 2019.

73 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

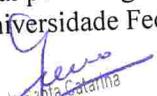
1. Engenharia Química. 2. Revestimento Protetivo e Antibacteriano. 3. Polissilazanos. 4. Nanopartículas Metálicas. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Belchior, Luiz Fernando. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Avaliação da Aplicação de Composto Híbrido como Agente
Protetivo e Antibacteriano em Tanques de Água Potável
Construídos em Concreto**

por

Aline Regina Godinho de Oliveira

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, na área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

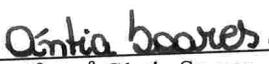


Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado



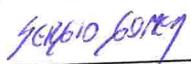
Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro
coorientador

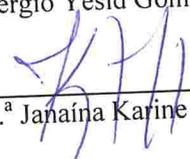


Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
coordenadora

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González



Prof.^a Dr.^a Janaína Karine Andrezza

Florianópolis, 01 de abril de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Raul e Ivete, e a minha preciosa filha
Elisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me permitiu chegar até aqui.
Agradeço ao meu orientador Ricardo, pela compreensão e dedicação.

Agradeço ao meu coorientador Luiz, pela disponibilidade, atenção, dedicação e imensa ajuda.

Agradeço a querida Larissa, por ser minhas mãos e meus olhos em Florianópolis.

Agradeço a Suelen, pela parceria de pesquisa.

Agradeço ao Rafael pela parceria na realização do teste de penetrabilidade de íons cloreto.

Agradeço a Companhia Águas de Joinville, pelo total apoio e em especial a colega Liana e ao colega Aldo.

Agradeço ao Roberto e toda equipe da Adrimar, pela ajuda com a confecção dos corpos de prova.

Agradeço também a Zinia Ensaio Laboratoriais, em especial ao Andreas Boebel.

RESUMO

A alguns anos a ciência dos materiais híbridos tem ganhado força e se disseminado por todo o mundo. A criação de novos produtos é vasta devido as combinações entre materiais, resultando no sinergismo de suas propriedades e de novas propriedades originadas por estas combinações. A necessidade de que novos produtos criados cientificamente sejam empregados na resolução de problemas e no melhoramento de processos e atividades comuns na sociedade existe, e por isso que o presente trabalho teve como objetivo principal validar o uso de um composto híbrido para revestimento de concreto, em especial em tanque de contato de estação de tratamento de água; aproximando a ciência da sociedade, buscando implementar a tecnologia dos materiais híbridos num processo muito comum. O composto híbrido em questão é um oligossilazano comercialmente disponível (ML33) que foi funcionalizado com nanopartículas de prata (AgNP) e denominado ML33Ag, espera-se que o produto atue como revestimento protetivo e antibacteriano. Para avaliar o comportamento do produto sobre o concreto, ele foi aplicado sobre a superfície de algumas amostras e submetido a diferentes testes: ângulo de contato, análise microbiológica e penetrabilidade de íons cloreto. Também foi avaliado o comportamento do revestimento em simulação de uso, ou seja, em contato com água do processo tratamento, nas variantes: contato estático, pelo período de 28 dias e contato em passagem contínua, durante 30 dias. Os resultados apontam que o revestimento aplicado sobre o concreto tornou a superfície do mesmo hidrofóbica, alcançando até 135° de ângulo de contato, e a presença de AgNP não alterou negativamente a hidrofobicidade. A análise microbiológica demonstrou a eficácia das AgNP no combate ao crescimento de colônias de bactéria *E. coli*, mesmo com pequenos tempos de contato, de 10 a 30 minutos, foi possível atingir até 46% de redução. A penetrabilidade do concreto foi reduzida com a aplicação do material. Apesar de bons resultados nos testes de simulação de uso, ainda são necessários esforços para aprimorar a etapa de cura do revestimento sobre o concreto, para que seu uso em contato com água por longos períodos seja eficiente.

Palavras-chave: Polissilazanos. Nanopartículas de prata. Água potável. Tanques de concreto. Revestimentos protetivos. Revestimentos antibacterianos.

ABSTRACT

During the last years, hybrid materials science has been strengthened and spread throughout the world. The creation of new products is wide thanks to combinations between materials, resulting in synergism of their properties and in new properties that take origin on this combinations. There is the need of new products scientifically made being applied in resolution of problems and in our society's ordinary activities and that is why this work had as main goal validate the use of hybrid compound for concrete coating, specially on contact tanks in water treatment stations, bringing closer science and society, aiming to implement hybrid materials technology in a very common process. This hybrid compound, more specifically, is the oligossilazane commercially available (ML33) functionalized by silver nanoparticles (AgNP) and called ML33Ag. The coating is expected to be a protection and anti-bacterial. The coating was applied on the concrete surface and it was tested in different ways: contact angle, microbiological analysis and chlorides penetrability. The coating's behavior was also avaliated during a simulation of use, which means in contact with water during the treatment process, in static contact for 28 days and continued contact for 30 days. The results show the applied coating on concrete made its surface hydrophobic, reaching up to 135° of contact angle. The presence of silver nanoparticles did not change negatively the hydrophobicity. The microbiological analysis demonstrated the efficiency of silver nanoparticles on stopping the colony *E. coli* growth. Even with short contact periods, from 10 to 30 minutes, it was possible to reach up to 46% of reduction. The concrete's penetrability was reduced by the material application. Although there was a good result on the simulation of use test, some efforts are still needed to improve the coating's curing on the concrete, so te use in the water for long time can be efficient.

Keywords: Polysilazanes. Silver nanoparticles. Potable water. Concrete tanks. Protective coatings. Antibacterial coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação simplificada da estrutura molecular de polímeros inorgânicos com Si na cadeia principal.....	24
Figura 2.2: Esquema da ação dos nanomateriais (AgNP) sobre a célula da bactéria comparada ação do material não nanométrico.....	32
Figura 2.3: Representação sistemática das diferentes categorias de revestimentos superficiais para estruturas de concreto - a) revestimentos orgânicos; b) tratamento hidrofugantes; c) tratamento de preenchimento de poros e d) revestimentos cimentícios.....	34
Figura 3.1: Fluxograma de atividades	39
Figura 3.2: Esquema reacional	40
Figura 3.3: Fluxograma da reação.....	41
Figura 3.4: composto híbrido: a) sem diluição e b) com diluição	42
Figura 3.5: Aplicação do revestimento sobre amostra de concreto.....	43
Figura 3.6: Ângulo de contato.....	44
Figura 3.7: Amostra revestida com epóxi na lateral.....	46
Figura 3.8: Amostras inseridas nas células de análise.....	47
Figura 3.9: Amostras no início do teste de simulação de uso.....	48
Figura 4.1: Resultado da análise de UV-Vis	51
Figura 4.2: Gotas sobre a superfície de concreto revestido – a esquerda ML33 e a direita ML33Ag	53
Figura 4.3: Amostras no fim do teste de simulação de uso a) concreto revestido com ML33 b) concreto revestido com ML33Ag.....	54
Figura 4.4: Comportamento da temperatura durante o ensaio.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Polímeros formados com a substituição do grupo A.....	24
Tabela 2.2: Parâmetros necessários para aplicação de radiação UV para desinfecção.....	31
Tabela 3.1: Reagentes utilizados na síntese	41
Tabela 3.2: Volume das alíquotas semeadas em placa de agar PCA.....	45
Tabela 3.3: Equipamentos utilizados para medir parâmetros físico-químicos.....	48
Tabela 4.1: Ângulo de contato com a água antes da simulação de uso..	52
Tabela 4.2: Ângulo de contato com a água após da simulação de uso..	55
Tabela 4.3: Médias de crescimento	56
Tabela 4.4: Percentuais de redução de crescimento bacteriano.....	56
Tabela 4.5: Carga total passante em 6h de ensaio	57
Tabela 4.6: Carga total passante simulada pelas medidas iniciais.....	58
Tabela 4.7: classificação de penetrabilidade segundo ASTM C1202 ...	59
Tabela 4.8: Parâmetros físico-químicos da água em contato estático com o revestimento no início e no fim do ensaio e padrão de potabilidade..	60
Tabela 4.9: Parâmetros da água durante o teste de simulação de uso..	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNP - Nanopartículas de prata
ASTM - *American Society for Testing and Materials*
ERO's - Espécies reativas ao oxigênio
FCK - *Feature compression know*
HTT1800 – Oligossilazano comercial
ML33 - Oligossilazano comercial
ML33Ag - Material híbrido em teste
PHPS - Perhidropolissilazano
PMMA - Polimetacrilato de Metila

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVO GERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS	23
2.2 POLÍMEROS (INORGÂNICOS) DE SILÍCIO	24
2.2.1 Estudos que abordam aplicações de polissilazanos	25
2.3 NANOPARTICULAS DE PRATA	27
2.4 DESINFECÇÃO DE ÁGUA	28
2.4.1 Desinfecção com cloro	29
2.4.2 Desinfecção com ozônio	30
2.4.3 Desinfecção por radiação ultravioleta	30
2.4.4 Desinfecção com nanopartículas de prata	31
2.5 REVESTIMENTO PARA ESTRUTURAS DE CONCRETO	33
2.5.1 Estudos atuais sobre revestimentos para concreto	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 SÍNTESE DO COMPOSTO HÍBRIDO	40
3.1.1 Caracterização do composto híbrido	42
3.2 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	42
3.2.1 Preparo das amostras de concreto	42
3.2.2 Aplicação do material sobre as amostras	43
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO	43
3.3.1 Ângulo de contato	44
3.3.2 Teste de crescimento microbiológico	44
3.3.3 Penetrabilidade de íons cloreto	45
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO APÓS USO	47
3.5 AVALIAÇÃO DA ÁGUA EM CONTATO COM O REVESTIMENTO	48
3.6 CONCLUSÕES PRELIMINARES	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 ANÁLISE DO COMPOSTO HÍBRIDO	51
4.2 TESTES DE ÂNGULO DE CONTATO	52
4.2.1 Ângulo de contato antes da simulação de uso	52
4.2.2 Ângulo de contato após simulação de uso	54
4.3 TESTE MICROBIOLÓGICO	55
4.4 PENETRABILIDADE DE ÍONS CLORETO	57
4.5 AVALIAÇÃO DA ÁGUA EM CONTATO COM O REVESTIMENTO	59
5. CONCLUSÃO	63

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
REFERÊNCIAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

Constantemente atividades comuns desenvolvidas pela sociedade apresentam novas necessidades e para cada uma dessas novas necessidades são requeridas soluções específicas, e comumente essas soluções são denominadas de tecnologia. Alguns anos atrás a palavra tecnologia remetia as áreas da computação, eletrônica e afins, mas hoje em dia é usada/encontrada nas mais diversas áreas. Uma das áreas em que a tecnologia tem aparecido frequentemente é a de materiais, em específico este trabalho aborda a tecnologia dos materiais híbridos aplicados a uma situação real.

Os materiais híbridos têm grande destaque por oferecer ótimos efeitos da combinação sinérgica das diferentes características dos componentes de origem, podendo até apresentar novas propriedades resultantes da mistura dos reagentes e é exatamente esse consórcio de propriedades que supre as necessidades encontradas em processos reais. Em geral uma solução para um problema real é interdisciplinar e exige diferentes características, que raramente são encontradas em um único produto.

Estruturas de concreto são amplamente utilizadas na sociedade, encontra-se em obras residenciais, comerciais, de infraestrutura e também na esfera industrial. Na área industrial além de toda a estrutura de suporte e abrigo, o concreto pode ser usado na fabricação de equipamentos como fornos e moinhos. Há uma atividade de grande importância na sociedade que utiliza o concreto na fabricação das suas instalações, a atividade de tratamento de água e esgoto, ou seja, o saneamento. O saneamento utiliza o concreto na fabricação da maioria das suas estruturas: gradeamento, calha Parshall, caixa de areia, galerias, decantadores, adensadores, leitos de secagem, reatores, tanques de contato, tanques pulmão e etc.

Apesar do seu amplo uso o concreto possui algumas limitações, e um aspecto que requer atenção é o processo de corrosão que ocorre no material, em especial no concreto armado, devido a presença das barras de ferro que são adicionadas no seu interior para o aumento da resistência da estrutura. O processo de corrosão no concreto causa a deterioração da estrutura, sendo assim qualquer estrutura de concreto precisa de manutenção ao longo de sua vida útil e/ou do emprego de agentes protetivos, para evitar a precoce inutilização da mesma.

Uma maneira de prolongar a vida útil dessas estruturas é revesti-las superficialmente, e este estudo prevê a utilização de um composto híbrido para esse recobrimento. O revestimento em teste é sintetizado a partir de um oligossilazano comercialmente disponível (ML33), nitrato

de prata e dimetilformamida (DMF) como solvente. A ação do ML33 e do MDF sobre o nitrato de prata da origem a redução da prata e a formação das nanopartículas do metal, com isso a resultante é um material híbrido (orgânico-inorgânico) com nanopartículas de prata incorporadas.

O composto gerado é empregado sobre o concreto semelhantemente a uma tinta, foi aplicado com pincel e sua cura ocorreu pela evaporação do solvente. A intenção desse trabalho é que o revestimento proteja o substrato atuando como barreira física e como barreira biogênica, pela ação do polissilazano (ML33) e das nanopartículas de prata, respectivamente. A aplicação sugerida é em tanque de contato, instalação obrigatória em estações de tratamento de água e que são direta e constantemente submetidas a ação da água e outros parâmetros como pH, temperatura e presença de íons.

1.1 OBJETIVO GERAL

Explorar a aplicação de um material híbrido como revestimento protetivo e antibacteriano, visando a manutenção da integridade de tanques de contato para tratamento de água potável.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Reproduzir a síntese do composto híbrido ML33Ag, e caracterizá-lo por espectrometria de UV-Vis;
- b) Produzir corpos de prova (amostras) de concreto;
- c) Aplicar ML33Ag ou ML33 sobre as amostras;
- d) Realizar testes de ângulo de contato e penetrabilidade de íons cloreto nas amostras revestidas e não revestidas;
- e) Avaliar o efeito antibacteriano das amostras revestidas;
- f) Reavaliar o ângulo de contato das amostras submetidas a simulação de uso;
- g) Avaliar a qualidade da água em contato com as amostras revestidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo reúne informações relevantes para a contextualização e compreensão do trabalho. Ele traz conhecimentos gerais sobre materiais híbridos, polissilazanos e nanopartículas de prata. Comenta ainda sobre o processo de síntese do ML33Ag o qual é o material híbrido em estudo. No desfecho do capítulo encontram-se informações sobre desinfecção de água e revestimento de estruturas de concreto.

2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS

Difícilmente se encontra em um material puro a combinação de todas as propriedades necessárias para determinado uso, assim, desenvolver novos materiais é primordial para o progresso da tecnologia e é dentro desse contexto que surgiram os materiais híbridos. O termo “híbrido” é empregado para denominar diferentes sistemas, e a definição mais aceita é a seguinte: material formado por componentes orgânicos e inorgânicos combinados entre si em escala molecular (ZOPPI; NUNES, 1997).

Foi no fim do século XX e início do século XXI, com o surgimento de novas tecnologias para caracterização físico-química, que o avanço em pesquisas de materiais híbridos aumentou, por volta de 1940 já se pesquisava a respeito desses materiais. A interdisciplinaridade no campo de materiais híbridos é notável e relaciona diversos temas como: polímeros, sol-gel, compostos organometálicos, catálises e superfícies, argilas e compostos lamelares, coloides e nano-objetos, nanocompósitos, biomateriais, materiais nano e mesoporosos, bioquímica e engenharia (SANCHEZ; SHEA; KITAGAWA, 2011).

Os materiais híbridos podem ser usados diretamente ou ainda como precursores, e suas aplicações passeiam pelo campo da óptica, mecânica, eletrônica, catálise, membranas, sensores e revestimentos (KICKELBICK, 2007). Macroscopicamente são homogêneos, visto que a mistura dos componentes ocorre em nível molecular. Sua síntese pode ocorrer de três principais maneiras e são fundamentais na obtenção do material com as propriedades almejadas. Como citado as três formas de sintetizar um híbrido são: incorporação física, ligações químicas entre os componentes e pela combinação dos dois métodos (JOSÉ; PRADO, 2005).

As valiosas propriedades dos híbridos são determinadas pela natureza química dos seus constituintes, bem como por sua interação na

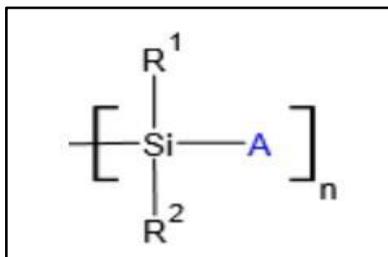
interface (GRAZIOLA et al., 2012; LEBEAU, 1999) e com base nessa relação na interface é que os híbridos têm sido classificados (JOSÉ; PRADO, 2005):

- a) Classe I: ocorrem interações fracas como van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações iônicas;
- b) Classe II: ocorrem interações fortes, como ligações covalentes ou iônico-covalentes;
- c) Classe III: combinação das interações interfaciais da classe I e II.

2.2 POLÍMEROS (INORGÂNICOS) DE SILÍCIO

A estrutura geral desses polímeros pode ser vista na Figura 2.1, onde o grupo X é responsável pela definição da classe do polímero.

Figura 2.1: Representação simplificada da estrutura molecular de polímeros inorgânicos com Si na cadeia principal



Fonte: Adaptado de Colombo et al. (2010).

De acordo com a Tabela 2.1 a substituição do grupo A na Figura 2.1 pode dar origem a diferentes polímeros.

Tabela 2.1: Polímeros formados com a substituição do grupo A

Substituinte do grupo A	Polímero formado
Si	Poliorganossilano
O	Poliorganossiloxanos
CH ₂	Policarbossilano
NH	Poliorganossilazano
N=C=N	Poliorganossilcarbodiimida

Os substituintes R1 e R2 são os grupos funcionais ligados ao átomo de Si e são os responsáveis pelas seguintes propriedades do polímero formado: solubilidade, estabilidade térmica, propriedades eletrônicas, ópticas e reológicas (COLOMBO et al., 2010).

Neste estudo é dada ênfase aos poliorganossilazanos, ou somente polissilazanos, que são comumente preparados por amonólise de silanos e clorossilanos; apresentam em sua rede polimérica estruturas Si-N alternadas (TOREKI et al., 1990) e tem propriedades químicas e físicas adaptáveis (RIEDEL; IONESCU; CHEN, 2008). Polissilazanos são vistos como materiais ideais em casos onde fatores como alta estabilidade térmica, resistência a corrosão e longa durabilidade são problemas, têm sido bastante usados como revestimentos protetores, pois além de suas ótimas propriedades físicas e químicas, possuem aderência fácil a substratos metálicos, vidros, grafite e compósitos (RIEDEL et al., 2006).

2.2.1 Estudos que abordam aplicações de polissilazanos

Os polissilazanos apresentam boa aderência ao aço, vidro, policarbonato, PET, PMMA, alumínio, entre outros. Durante a cura NH_3 é liberado e os grupos N-H e Si-H do polissilazano reagem com os grupos polares do substrato, as ligações originadas são covalentes (VU, 2008).

Günthner et al., (2009) pesquisaram sobre o comportamento do PHPS e sobre sua aderência em amostras metálicas. A adesão apresentada foi excelente assim como a proteção contra oxidação. Esses bons resultados foram atribuídos à reatividade dos polissilazanos com os grupos hidroxilas presentes na superfície das amostras metálicas.

Gardelle et al., 2011 observaram a propriedade antichama e a degradação térmica dos revestimentos a base de HTT1800. Eles sintetizaram juntamente com o HTT1800 o tri-hidróxido de alumínio, que é um retardante de chama. No teste de chama de Torch foi obtida uma massa residual de 74% após uma hora de contato com o fogo, e o material desenvolvido apresentou um bom resultado na aplicação sobre metal.

Flores et al. (2013) criaram uma técnica para modificação de oligossilazanos comercialmente disponíveis (ML33 e HTT1800), sendo que a intenção era obter, após tratamento térmico, fibras de alta performance com características químicas e térmicas diferenciadas. O emprego de um inibidor na reação possibilitou o processamento desse material para que ele preenchesse os requisitos para a produção de fibras poliméricas homogêneas e mecanicamente estáveis.

Um dos três segmentos de estudo realizado por Barroso et al. (2016) se referia a aplicação de uma suspensão preparada com um

polissilazano (Durazane 1800) e BN (nitreto de boro), atuante como preenchedor, sobre substratos de grafite, depositada por spray. Após a deposição o revestimento foi pirolisado a 1000° C em atmosfera de azoto por 1h, tendo atingido espessura aproximada de 25mm e porosidade de 18%. A aderência do revestimento foi avaliada pelo teste da fita, apresentado a melhor classificação, a ótima aderência do polissilazano ao substrato está atrelada ao mecanismo de ligação química entre eles. Uma nota sobre o teste realizado com a fita foi mencionada pelos autores: a presença de uma fina camada de resíduo do revestimento que ficou aderida na fita, o que sugere a ocorrência de falha coesiva, falha esta atribuída pelos autores a grande presença de componente de preenchimento (BN), mais de 60% em volume, e também a alta porosidade, que reduz a estabilidade mecânica intrínseca. Os autores concluíram que o revestimento criado é capaz de reduzir a interação entre o grafite e os aditivos vítreos, reduzindo consequentemente a perda de SiO₂, aumentando a qualidade final do produto, reduzindo a perda de material e o tempo necessário para usinagem.

Um composto híbrido sintetizado a partir de 3 componentes tem destaque nesta pesquisa. Todo o desenvolvimento deste trabalho refere-se à sua aplicação sobre concreto, para atuar como agente protetivo e antimicrobiano. A síntese do composto foi proposta por Battiston (2018) e consiste em incorporar nanopartículas de prata na matriz de um oligossilazano comercialmente disponível.

Battiston (2018) estudou duas rotas de síntese e três solventes diferentes. Na primeira rota, rota 1, a autora pôde determinar a melhor concentração dos reagentes, sendo 16g de solvente, 1,4g de oligossilazano (disponível comercialmente –ML33) e 0,008g de AgNO₃; e também o melhor solvente para a síntese, que neste caso é a dimetilformamida (DMF), que proporciona maior estabilidade e maior concentração de partículas no meio.

Na segunda rota, rota 2, foi investigada a ação da temperatura sobre a síntese, onde foi constatado que o aumento da temperatura contribui para a formação de nanopartículas, assim como influencia o tamanho delas. Pela rota 2 foi definida a temperatura ótima de 70°C e o tempo de reação de 15 minutos (BATTISTON, 2018). Além disso, a segunda rota possui a vantagem do ótimo controle da atmosfera inerte necessária na reação, já que a presença de umidade e/ou oxigênio os oligossilazanos sofrem hidrólise e condensação, consequentemente formando polímeros com elevado grau de reticulação, o que impede a aplicação como revestimento (TOREKI et. al., 1990; CHAVEZ et al., 2010).

O mecanismo de reação proposto inicia quando o solvente (DMF) realiza a redução da prata (proveniente do precursor metálico - nitrato de prata), produzindo as primeiras nanopartículas (*in situ*) e em seguida a adição do oligossilazano (ML33) consome todo o nitrato de prata acelerando a produção das AgNP. Além disso, a partir da adição do ML33, a reação apresenta característica autocatalítica, quando a nucleação e o crescimento das nanopartículas ocorrem simultaneamente.

2.3 NANOPARTICULAS DE PRATA

As nanopartículas de prata têm tamanho que variam de 1 a 100nm e são bastante utilizadas na produção de nanomateriais, especialmente pela sua ação antimicrobiana. Elas ficam tão finamente distribuídas que podem transitar pelas membranas celulares dos microorganismos, causando a sua morte, porém sem gerar lesões aos organismos superiores (ABOU EL-NOUR et al., 2010; YEN; HSU; TSAI, 2009).

As nanopartículas de prata têm sido empregadas em diversos ramos da indústria, como a alimentícia, catálise, têxtil e biomédica. Esta vasta utilidade está associada as propriedades como: boa condutividade, elevada área superficial e características catalíticas (ABOU EL-NOUR et al., 2010; HAIDER; KANG, 2015; TOLAYMAT et al., 2010).

Bakumov et al. (2007) propuseram a síntese de um composto cerâmico, utilizando HTT1800, um polissilazano comercial e nanopartículas de prata. O produto obtido foi pirolisado e demonstrou atividade bactericida contra bactérias Gram-negativa (*E. coli*) e Gram-positiva (*S. aureus*).

Goyal et al. (2009) usaram o polissiloxano PDMS para incorporar nanopartículas de prata, ouro e platina. O material contendo as nanopartículas de prata também apresentou atividade antimicrobiana, e os autores indicam o uso promissor nas áreas biomédica, de implantes e cateteres. Já o material sintetizado com nanopartículas de ouro e platina, pode ser empregado na imobilização enzimática, em aplicações ópticas e atividades catalíticas.

Cavassin (2013) estudou a ação *in vitro* das nanopartículas de prata produzidas em laboratório no Brasil e nanopartículas de prata comerciais. A tese buscou avaliar o efeito antibacteriano sobre bactérias e leveduras, incluindo Gram positivas e negativas, multirresistentes e candida isolada de amostras clínicas. O autor concluiu que as nanopartículas comerciais tem eficácia inferior e que há espaço para síntese comercial de nanopartículas de prata no Brasil.

Battiston (2018) aplicou seu composto híbrido contendo nanopartículas de prata em amostras metálicas e avaliou o crescimento de bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* sobre elas, obtendo como resultados a total inibição de crescimento das bactérias após um tempo de contato de 6 horas.

2.4 DESINFECÇÃO DE ÁGUA

A desinfecção é uma etapa do tratamento da água, e sua função é inativar microrganismos patogênicos (BRASIL, 2006). Segundo a Portaria de Consolidação nº5/2017 - Anexo XX do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, a água potável deve estar livre de microrganismos patogênicos. O documento utiliza como padrão para determinação da potabilidade microbiológica da água a quantificação de *Escherichia coli* e coliformes totais.

A bactéria *Escherichia coli*, mais conhecida como *E. coli* representa contaminação de origem fecal, sendo encontrada em grande quantidade nas fezes, cerca de 1/3 a 1/5 da massa total. É termotolerante podendo fermentar lactose a uma temperatura de aproximadamente 44°C. Raramente é encontrada em solo ou vegetação e não costuma desenvolver em ambiente aquático. Já os coliformes totais representam um grupo amplo de bactérias ambientais, também de origem fecal, mas que são capazes de sobreviver em meio aquático. Também conseguem fermentar lactose e produzir ácido ou aldeído, porém a uma temperatura de aproximadamente 35/37° C (LIBÂNIO, 2010).

O cloro é amplamente utilizado para garantir a desinfecção de água potável. A já citada portaria de consolidação nº5/2017 - Anexo XX do Ministério da Saúde, traz em seu conteúdo referência os processos de cloração (Cl_2 , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl}_2)$), cloraminação (cloraminas) e adição de dióxido de cloro (ClO_2). Logo a seguir serão apresentados detalhes da ação do cloro na desinfecção da água.

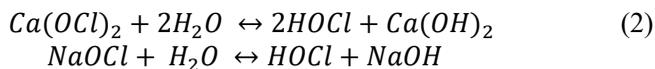
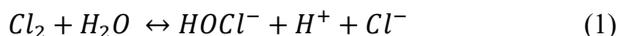
Há outros caminhos para realizar a desinfecção de água além da aplicação do cloro, sendo a utilização de ozônio e ultravioleta métodos alternativos que também são abordados na portaria sobre potabilidade de água do ministério da saúde. A destruição das células bacterianas ainda pode ocorrer pela ação das nanopartículas de prata, como se propõe neste estudo.

2.4.1 Desinfecção com cloro

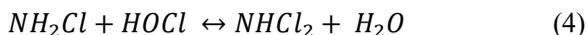
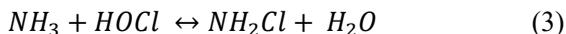
Como já mencionado o cloro é o agente desinfetante mais usado em todo o mundo e pode ser empregado na forma de gás cloro, hipoclorito de sódio ou de cálcio, combinado com aminas na chamada cloraminação, dióxido de cloro ou ainda em sistemas (*in loco*) geradores de cloro.

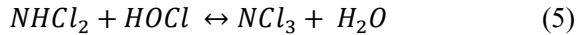
De acordo com Brasil (2006), o cloro com seu poder oxidante interage com a parede celular na bactéria, causando sua desestruturação o que deixa a membrana celular exposta. Após isso ocorre a ruptura de componentes essenciais da célula, DNA, RNA, proteínas e etc, assim processos bioquímicos são alterados, demais componentes intracelulares são destruídos e a morte do microrganismo é inevitável.

A porção mais desinfetante do cloro é o ácido hipocloroso (HOCl) que é formado quando cloro gás ou hipoclorito (de sódio ou cálcio) é adicionado na água, como pode ser entendido nas equações 1 e 2. Além da formação do ácido hipocloroso também é formado o hipoclorito (OCl⁻), no caso da desinfecção com cloro gás, que tem ação desinfetante, mas numa proporção bem menor. A combinação do hipoclorito e do ácido hipocloroso é denominada de cloro livre disponível (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007).



No processo de cloraminação, as cloraminas são formadas, isso ocorre quando a nitrogênio em forma de amônia presente na água. A formação das cloraminas ocorre como na sequencialmente, como demonstrado pelas equações 3, 4 e 5. É predominante a formação de mono e dicloramina. Vale ressaltar que esses compostos têm ação desinfetante bem mais lenta que o ácido hipocloroso (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007).





Apesar da grande popularização do cloro como agente desinfetante ele possui algumas desvantagens como sua alta toxicidade e a possibilidade de combinação com composto orgânicos, dando origens a substâncias carcinogênicas ou mutagênicas, em especial os trihalometanos (THM's), como o clorofórmio, o clorometano e o bromodichlorometano. É bom lembrar que a presença dessas substâncias na água potável é bastante limitada, em referência ao clorofórmio o valor é de no máximo 0,1 mg/L (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007; BRASIL, 2006).

2.4.2 Desinfecção com ozônio

O ozônio é composto por três átomos de oxigênio organizados em uma única molécula, sendo suas ligações simples e duplas, constituindo um híbrido de ressonância; é um gás instável e com propriedades diamagnéticas (OLIVEIRA; SCHLUNZEN; SCHLUNZEN, 2015). A ozonização foi empregada pela primeira vez na França em 1906, e desde então tem sido utilizada mundialmente no tratamento de água potável (PAPAGEORGIU; VOUTSA; PAPADAKIS, 2014).

O ozônio é um forte oxidante sendo gerado *in loco* por descarga elétrica na presença de moléculas de O₂ oriundas de ar seco ou oxigênio (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007), o que excitará os elétrons das moléculas o suficiente para que se desfaçam as ligações originais e reajam com outras moléculas de O₂, produzindo moléculas de O₃.

A ação do ozônio sobre as bactérias ocorre na parede celular, a alta reatividade da molécula agride a parede celular da bactéria, oxidando-a e promovendo sua ruptura e morte. O processo por desinfecção com ozônio é cerca de três vezes mais rápido que com o uso de cloro e não gera subprodutos indesejados se decompondo em O₂, porém, possui algumas limitações como a baixa solubilidade em água, custos de implementação e um curto tempo de meia vida (NOGUEIRA, 2014).

2.4.3 Desinfecção por radiação ultravioleta

A aplicação da radiação ultravioleta (200 a 260 nm) para desinfecção ocorre por meio de descarga elétrica *in loco* através de lâmpadas fluorescentes de vapor de mercúrio de alta eficiência. A ação sobre os microrganismos ocorre pela absorção da luz UV que gera a

formação de dímeros que conduzem a uma deficiência na produção de proteínas e na sua replicação, ou seja, ocorre a alteração do código genético o que impede a reprodução (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007; BRASIL, 2006).

Para a utilização deste método é necessário a observação de alguns parâmetros na qualidade da água, como por exemplo um pH entre 6,5 e 9,5 (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007). Outros parâmetros podem ser acompanhados na Tabela 2.2:

Tabela 2.2: Parâmetros necessários para aplicação de radiação UV para desinfecção

Parâmetro	Limite máximo
Turbidez	5 NTU
Sólidos Suspensos	10 mg/L
Ferro	0,3 mg/L
Manganês	0,05 mg/L
pH	9,5

Fonte: Miranda; Monteggia, 2007

Os principais benefícios desse método de desinfecção estão na amplitude de microorganismos que atinge, desde bactérias e vírus até esporos e cistos, é um processo apenas físico, não possui efeitos residuais. Além disso também não altera o pH e o sabor da água, e é muito rápido, entre 0,5 e 5 segundos (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007).

2.4.4 Desinfecção com nanopartículas de prata

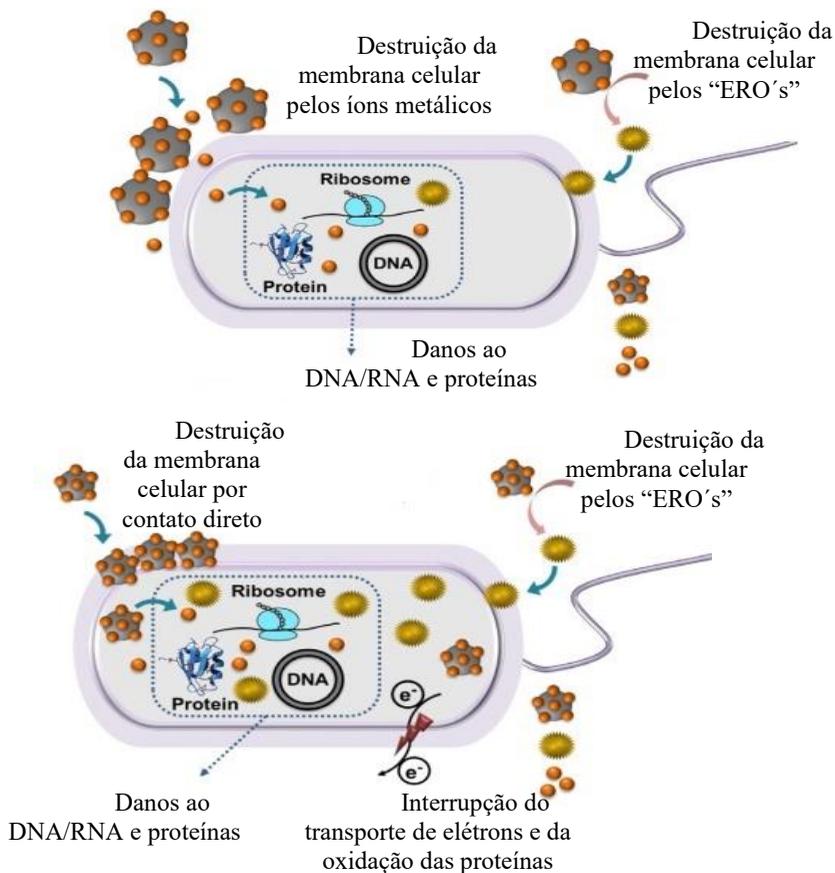
As consequências negativas que compostos contendo prata executam sobre bactérias são bastante conhecidas. Sabe-se que as nanopartículas de prata têm grande afinidade com grupos que possuem os elementos enxofre e fósforo, que são encontrados tanto nas membranas como no interior das bactérias, assim o mecanismo de ação bactericida pode ocorrer de diferentes formas (THURMAN; GERBA, 1989).

A ação da prata sobre as membranas das bactérias ocorre tanto para as classificadas como Gram-negativas, as que possuem a camada de peptidoglicano mais fina (2-3 nm), como para as classificadas como Gram-positivas, que possuem a camada de peptidoglicano mais espessa (30 nm) (SCHOCKMAN; BARRET, 1983; MURRAY; STEED; ELSON, 1965). Neste caso os íons da prata se ligam ao peptidoglicano gerando um carregamento negativo para a célula, prejudicando a

respiração celular através do bloqueio do sistema de transferência de energia, Figura 2.3 (THURMAN; GERBA, 1989).

O mecanismo de ação do metal sobre o microrganismo pode ocorrer no interior da célula pela ligação com o ácido desoxirribonucleico (DNA) bactérias. A prata desloca as ligações de hidrogênio entre átomos adjacentes de nitrogênio de bases de purina e pirimidina, o que pode estabilizar a hélice do DNA e impedir a sua replicação e a divisão celular subsequente, Figura 2.2 (THURMAN; GERBA, 1989).

Figura 2.2: Esquema da ação dos nanomateriais (AgNP) sobre a célula da bactéria comparada ação do material não nanométrico



Fonte: Adaptado de Noeiaghahi, 2017

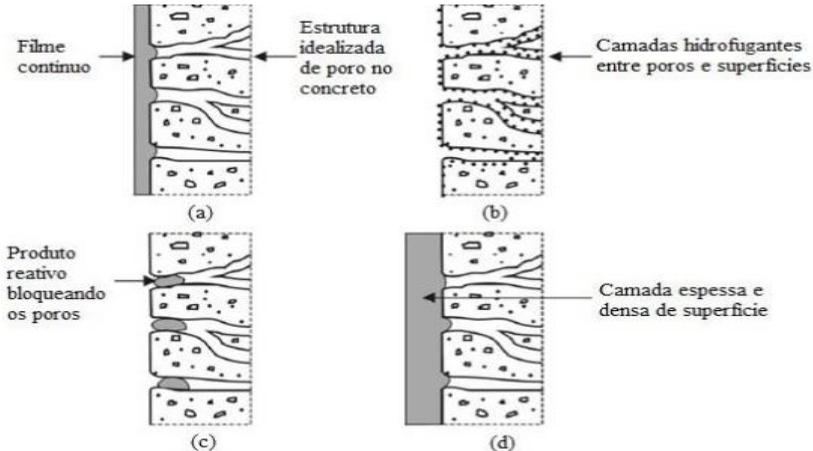
2.5 REVESTIMENTO PARA ESTRUTURAS DE CONCRETO

O concreto é basicamente a combinação de cimento com água, agregado miúdo (areia) e agregado graúdo (pedras), além de aditivos diversos. É usado amplamente na sociedade desde o fim do século XIX, na construção de estruturas residenciais, comerciais e industriais (HELENE, 1992). Nas obras de saneamento, como observado na Companhia Águas de Joinville, é aplicado em diversas estruturas, tanto para a parte do tratamento de água como para o tratamento de esgoto, sendo utilizado na fabricação de caixas de areia, galerias, calha Parshall, decantadores, adensadores, leitos de secagem, reatores, tanques de contato, tanques pulmão e etc.

Apesar de grandes benefícios que a utilização do concreto possui, há também alguns pontos que precisam ser observados, como a preservação a longo prazo, em especial nas estruturas armadas (possuem barras de ferro para maior sustentação), visto que a presença do metal no interior da estrutura é um agravante para o processo de corrosão (GJØRV, 2015).

Para proteger a estrutura do concreto são usadas diversas técnicas, que são escolhidas conforme a necessidade gerada pelo ambiente em que a estrutura será submetida. Uma das classes de técnicas protetivas é a de tratamento superficial, que possui quatro categorias: a) revestimentos orgânicos; b) tratamento hidrofugantes; c) tratamento de preenchimento de poros e d) revestimentos cimentícios. As categorias e como agem sobre a superfície podem ser estudadas pela Figura 2.3 (BERTOLINI, 2010).

Figura 2.3: Representação sistemática das diferentes categorias de revestimentos superficiais para estruturas de concreto - a) revestimentos orgânicos; b) tratamento hidrofugantes; c) tratamento de preenchimento de poros e d) revestimentos cimentícios



Fonte: Bertolini, 2010

Usualmente os tanques de contato (objetivo deste estudo) são revestidos pela técnica de tratamento superficial denominada cristalização. Esse processo consiste em preparar uma argamassa aditivada com resinas, que é aplicada como uma pasta sobre a superfície do concreto, assim penetra nos poros e tem a capacidade de fechá-los se seu tamanho for de até 3mm (SOUZA; MELHADO, 1998). O processo de cristalização é realizado após a limpeza da estrutura com jateamento de água em alta pressão. O preparado de argamassa com o cristalizante é aplicado manualmente com auxílio de broxa.

No intuito de entender a fundo e conhecer o que está sendo pesquisado atualmente com relação a revestimentos protetivos para concreto, elaborou-se um subitem (2.5.1) para introduzir artigos recentes que abordam este tema.

2.5.1 Estudos atuais sobre revestimentos para concreto

Diamanti et al. (2013) avaliaram o comportamento do concreto revestido com dois tipos de argamassa cimentícia modificada com polímero comercial (base acrílica). Os parâmetros observados foram: aderência, absorção de água, difusão e a penetração de cloretos. A

conclusão é de que a proteção fornecida pela argamassa preparada é positiva.

O estudo de Li et al. (2015) se concentrou em avaliar a resistência a cloretos e vida útil de estruturas de concreto protegidas com 4 diferentes revestimentos: epóxi, poliuretano, cristalizante e silano. A avaliação foi realizada sob condições climáticas naturais (ar livre) e também artificiais (ultravioleta, radiação luminosa e ciclo de molhagem/secagem). Os autores afirmam que a resistência a cloretos é aumentada com a presença dos revestimentos, especialmente para revestimentos de filmes orgânicos.

O trabalho elaborado por Pan et al. (2016), abrange uma revisão de diversos estudos sobre tratamento de superfície para estruturas de concreto. Os parâmetros utilizados para avaliação dos tratamentos são desde as propriedades mecânicas e durabilidade do concreto até a durabilidade dos próprios materiais de tratamento. Os revestimentos avaliados nos artigos revisados são: acrílico, poliuretano, epóxi, silanos, siloxano, silicato de sódio e nano-SiO₂. Os parâmetros empregados na avaliação dos revestimentos foram de origem mecânica e física, como permeabilidade à água, migração de cloretos, resistência à carbonatação, ataque de sulfato e ciclo de congelamento e descongelamento.

A utilização de concreto em variadas estruturas é amplamente conhecida assim como a corrosão química das mesmas, mas mais recentemente alguns estudos apontam a importância da corrosão causada por microorganismos. Os autores da revisão apresentam duas técnicas de proteção desenvolvidas recentemente para prevenção e mitigação da degradação biogênica, detalhando inclusive um possível esquema da ação bactericida dos nanomateriais sobre os microorganismos (NOEIAGHAEI et al., 2017).

Arabzadeh et al. (2017) produziram, caracterizaram e avaliaram compostos super-hidrofóbicos para revestimento de concreto. Os revestimentos criados são baseados em nanomateriais como politetrafluoretileno (PTFE), éter cetona éter (PEEK) e terra de diatomáceas silanizada (DE). Usando a técnica de deposição camada por camada, cada tipo de revestimento foi depositado em quatro diferentes tempos de pulverização. Por meio da análise de ângulo de contato foi realizada a classificação da hidrofobicidade da superfície revestida e assim foi descoberto que o tempo de pulverização e o tipo de revestimento são variáveis significativas neste aspecto.

Os autores utilizaram organopolissilazano (OPSZ) e nanopartículas de sílica fluorada (F-SiO₂ NPs) para construir revestimentos multicamadas nanocompósitos super hidrofóbicos e mecanicamente duráveis. Os revestimentos foram pulverizados em

camadas alternadas sobre vidro e com o aumento do número de bicamadas OPSZ/F-SiO₂, a rugosidade e hidrofobicidade aumentaram. Os revestimentos com NPs de F-SiO₂ no lado de fora possuíam superfícies ligeiramente mais ásperas e hidrofobicidade mais forte do que os revestimentos correspondentes com OPSZ no exterior. O revestimento chegou a apresentar ângulo de contato de 158,3° e ângulo de deslizamento de 3°, era translúcido, possuía baixa força adesiva de gotículas de água (13 µN) e boas propriedades de auto-limpeza. Além disso tem excelente durabilidade mecânica e mantém sua super-hidrofobicidade ao ser imerso em fortes soluções ácidas e alcalinas (CHEN et al., 2018).

O estudo avaliou o desempenho de um revestimento cimentício que combina hidrosopia e propriedades hidrofóbicas para proteção do concreto, a intenção era entender se a afinidade da água do material pode significar melhor desempenho do revestimento. Os resultados foram comparados com um revestimento cimentício modificado por polímero. A influência da exposição precoce à água (24h de cura) foi estudada por meio de teste de aderência e nível de poluentes durante os primeiros 21 dias. A qualidade da água foi considerada de boa a excelente de acordo com a norma da Organização Mundial da Saúde, isso para todos os tempos de cura. Nenhuma rachadura ou outro defeito foi observado em ambos os materiais, porém o revestimento proposto pelos autores precisava de 120 - 240 h para uma cura ideal, enquanto o revestimento polimérico precisava apenas de 72h. Em termos de resistência o revestimento polimérico necessitou de 120h para atingir 1MPa enquanto o revestimento proposto precisou do dobro do tempo, mas o revestimento proposto tem menor absorção de água (AL-KHEETAN; RAHMAN; CHAMBERLAIN, 2017).

Os autores propuseram um novo revestimento antibacteriano gerado a partir de nanotubos de carbono dispersos em uma solução de etanol contendo polissilazano. A propriedade antibacteriana do produto foi melhorada através da adição de nanopartículas de prata (3 a 10 nm) na superfície dos nanotubos. O revestimento foi aplicado sobre a superfície do aço marinho (DH36) por impregnação, apresentando estrutura entrelaçada e hidrofobicidade alta, chegando a ter um ângulo de contato de 158° e ângulo de deslizamento menor que 1°. A caracterização da propriedade antibacteriana foi realizada pelo teste de imersão em solução saturada de bactérias (*E. coli*). Os resultados apontaram que o revestimento reduziu o crescimento das bactérias em 85% e o revestimento que recebeu adição de AgNP atingiu uma redução de até 95,7% (HUANG et al., 2019).

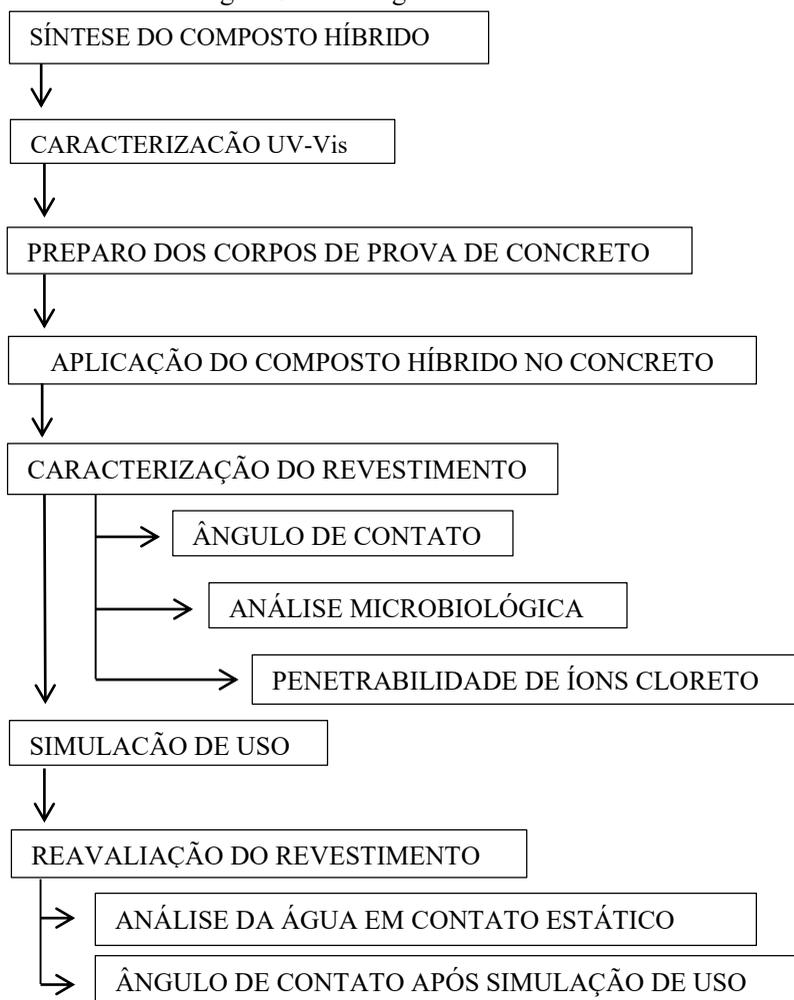
Li et al. (2018) tinham por objetivo entender a influência que nanopartículas modificadas exercem sobre revestimentos orgânicos para uso em concreto. Os revestimentos testados foram três, poliuretano, epóxi e borracha clorada e as nanopartículas testadas foram SiO_2 e TiO_2 , estas sendo modificadas pelo agente de acoplamento de silano, KH-750. Os autores afirmaram que o agente KH-750 é eficaz para a modificação das nanopartículas, garantindo a dispersão e estabilidade das mesmas no revestimento. Definiram também que as nanopartículas podem melhorar o ângulo de contato do concreto revestido até um determinado limite. Concluíram que as nanopartículas podem reduzir a absorção de água do concreto revestido e que essa absorção está intimamente relacionada com o ângulo de contato.

Corcione et al. (2018) tinham como objetivo melhorar a durabilidade de estruturas de concreto (Portland-calcário e Portland-pozolânico) que são expostas a ambientes severos, e por isso testaram um revestimento hidrofóbico, foto-polimerizável, livre de solvente, orgânico-inorgânico e nanoestruturado, denominado HEP. O HEP é obtido a partir do monômero de siloxano-metacrílico, após processos de hidrólise e condensação. Através da radiação UV os monômeros são ativados, iniciando as reações em cross-linking. O revestimento e sua capacidade protetiva são avaliados e conclui-se que a aplicação sobre o concreto confere alta hidrofobicidade e é eficaz em reduzir a entrada de água no substrato.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordados os procedimentos adotados para viabilizar tecnicamente o uso do material híbrido em teste – ML33Ag. Para uma elucidação global das atividades que foram executadas, foi elaborado um fluxograma, conforme Figura 3.1, onde se encontram todos os procedimentos realizados em ordem sequencial.

Figura 3.1: Fluxograma de atividades

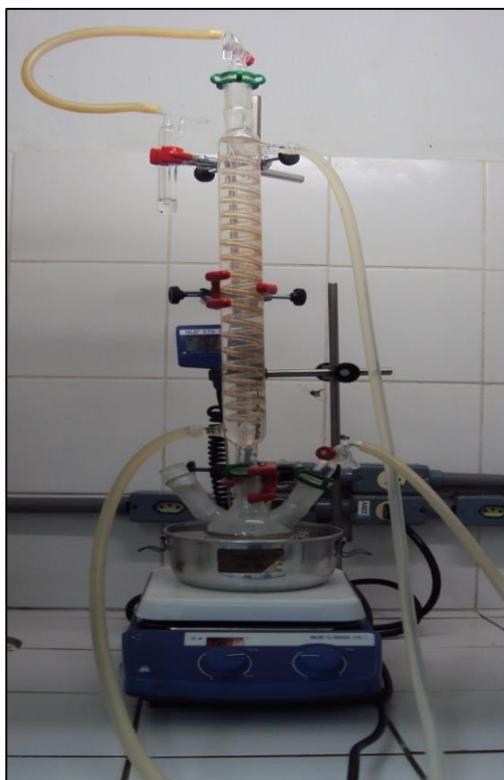


Fonte: autora, 2019

3.1 SÍNTESE DO COMPOSTO HÍBRIDO

O composto híbrido utilizado foi obtido de acordo com o estudo realizado por Battiston (2018), sendo todas as condições reacionais, bem como as quantidades de cada reagente, reproduzidas conforme delimitado pela autora, e descrito no subitem 2.2.1. O esquema de reação (Figura 3.2) foi montado sendo em seguida submetido ao vácuo durante 15 minutos e preenchido com argônio para criar a atmosfera inerte necessária para a reação, visto que a presença de umidade afeta negativamente o processo, conforme também descrito no subitem 2.2.1.

Figura 3.2: Esquema reacional



Fonte: autora, 2018

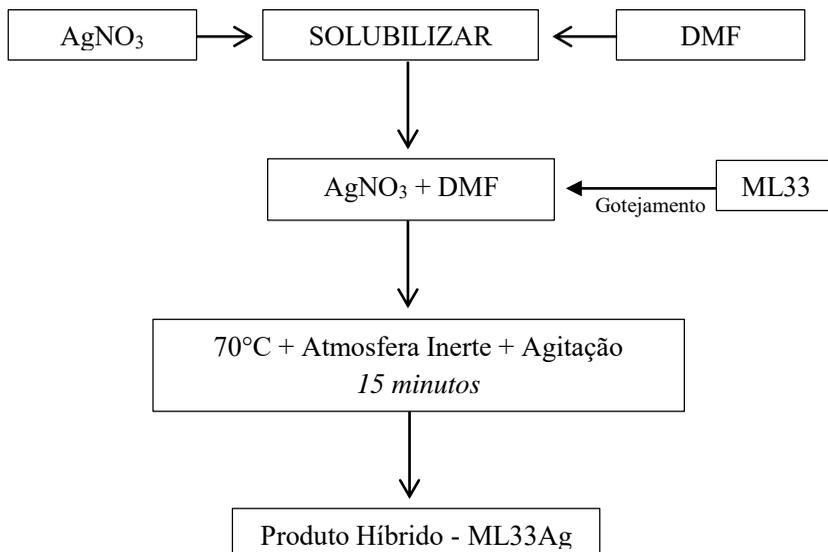
Os detalhes dos reagentes utilizados estão especificados na Tabela 3.1. Inicialmente o nitrato de prata foi solubilizado em dimetilformamida

(DMF), por agitação magnética durante 10 minutos, sendo em seguida transferido para o balão do esquema de reação. Sob o balão com DMF + nitrato de prata foi adicionado lentamente (gotejamento) o ML33, e a reação prosseguiu por 15 minutos, sob agitação e temperatura de 70°C. Por meio da Figura 3.3 é possível acompanhar o fluxograma da reação.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na síntese

Reagente	Massa (g)	Porcentagem (m/m)	Fornecedor	Pureza (%)	CAS
DMF	16,00	91,90	Dinâmica Química Contemporânea LTDA	99,9	681-22
Nitrato de prata	0,01	0,06	Cennabras	≥99,8	776-188
ML33	1,40	8,04	Merck KGaA (Alemanha)		

Figura 3.3: Fluxograma da reação

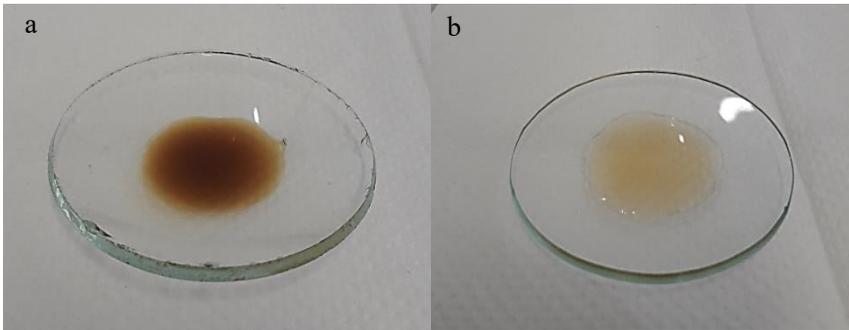


Fonte: autora, 2019

3.1.1 Caracterização do composto híbrido

Após a síntese o composto obtido foi avaliado através da análise de UV-vis antes da aplicação sobre o concreto. A análise contou com a prévia diluição da amostra em DMF, em 20x (Figura 3.4) e a varredura ocorreu entre 300 e 600 nm com intervalo de 1 nm e velocidade de 200 nm/min. Os testes foram realizados no espectrofotômetro, modelo U1900, marca Hitachi, do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Figura 3.4: composto híbrido: a) sem diluição e b) com diluição



Fonte: autora, 2018

3.2 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Este subitem aborda os procedimentos realizados na preparação dos corpos de prova de concreto e a aplicação do material híbrido sobre eles.

3.2.1 Preparo das amostras de concreto

As amostras de concreto empregadas em todos os testes foram fornecidas pela Adrimar Construtora e Incorporadora, sendo que foram obtidas no processo de concretagem na obra em andamento na Estação de Tratamento de Água (ETA) Cubatão (Joinville/SC). Os corpos de prova possuem tamanho padrão de 200 mm de altura e 100 mm de diâmetro e foram confeccionados em cimento CP IV com fator água/cimento de 0,55, agregados de brita classificados como sendo de tamanho 0 e 1, possuindo

um Fck de 35MPa. Para maior praticidade nos testes as amostras foram cortadas para obtenção de discos com o mesmo diâmetro variando na altura de 10 a 50 mm, esses cortes também foram realizados pela Adrimar. As amostras não receberam nenhum pré tratamento para os testes, ação que visa simular a real utilização do material.

3.2.2 Aplicação do material sobre as amostras

As amostras de concreto foram revestidas com auxílio de pincel tipo escolar (Figura 3.5) visando uma aproximada simulação da aplicação em grande escala que possivelmente será realizada com broxa. As amostras revestidas apenas com ML33 receberam uma única camada e as amostras revestidas com ML33Ag receberam de uma a três camadas, variando de acordo com o teste a ser realizado. Nas amostras com duas e três camadas o tempo aguardado entre uma aplicação e outra foi de 15 minutos, quando é visualmente possível observar a cura superficial da amostra. O processo de secagem (cura) de todas as amostras não utilizou estufa, apenas temperatura, luz e umidade ambiente, o que simula um processo de aplicação real.

Figura 3.5: Aplicação do revestimento sobre amostra de concreto



Fonte: autora, 2018

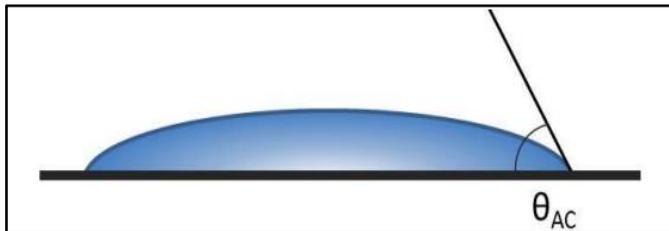
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

Para a caracterização do revestimento sobre a superfície de concreto foram empregados três testes, ângulo de contato, crescimento microbológico e de penetrabilidade de cloretos.

3.3.1 Ângulo de contato

O ensaio de ângulo de contato determina a classificação da superfície em hidrofílica ou hidrofóbica. As superfícies que apresentam ângulo de contato menor que 90° são consideradas hidrofílicas e as que possuem ângulo maior que 90° são consideradas hidrofóbicas, como pode ser acompanhado no esquema da Figura 3.6 (RIOS et al.,2007; JUNG; BHUSHAN, 2006).

Figura 3.6: Ângulo de contato



Fonte: Coan, 2014

As medidas de ângulo de contato com água foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, em um goniômetro da marca Ramé-Hart Intrument Co., modelo Ramé-Hart 250, utilizando o método da gota séssil. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. O volume da gota utilizada foi de $10 \mu\text{L}$ e os testes ocorreram a temperatura ambiente. As amostras analisadas foram revestidas com ML33 e ML33Ag, a medida em amostra sem revestimento não é possível pois a superfície do concreto absorve todo o volume da gota.

3.3.2 Teste de crescimento microbiológico

O teste de crescimento microbiológico determina a ação do revestimento para inibir o crescimento de microorganismos. O teste foi realizado no Laboratório de Controle de Qualidade da Companhia Águas de Joinville, o qual é normatizado pela ISO 17025 - Controle de Qualidade para Laboratórios de Ensaio.

O microrganismo selecionado foi a *Escherichia Coli*, pois ela é um dos padrões de potabilidade determinado pela legislação brasileira. A cepa da bactéria foi obtida da *Sigma Aldrich*, contendo em cada disco

cerca de 1000 UFC, o qual foi e diluído em 2 mL de água estéril, resultando numa concentração de 500 UFC/mL. A diluição foi determinada pela intenção de reproduzir a baixa concentração de microrganismos na água em situação real.

Na análise foram empregados dois discos de concreto revestidos – o concreto sem revestimento não permite a permanência da gota em sua superfície, pois todo o volume adicionado é absorvido. Um dos discos foi revestido com ML33 e outro com ML33Ag. Em cada um dos discos foram dispensadas 9 alíquotas de 80 μ L cada, sendo 3 alíquotas para cada tempo de contato estabelecido. Os tempos de contato foram: 10, 20 e 30 minutos, isto porque o tempo de contato médio ocorrente em tanques de contato é comumente definido nessa faixa.

Decorrido os tempos pré-determinados, foi retirada de cada alíquota outras alíquotas de menor volume para a semeadura em superfície sobre agar PCA. Os volumes retirados do disco revestido com ML33Ag foram de 40 μ L. e os volumes retirados do disco revestido com ML33 estão relacionados na Tabela 3.2, sendo que para o tempo de 30 minutos não foi possível retirar a alíquota para semeadura visto que a alíquota foi parcialmente evaporada e/ou parcialmente absorvida pelo concreto.

Após a semeadura as placas foram deixadas em incubadora a 35 \pm 1°C, pelo período de 48h. Decorrida às 48h foi realizada a contagem de colônias em contador de colônias manual. O experimento foi acompanhado com controles positivos.

Tabela 3.2: Volume das alíquotas semeadas em placa de agar PCA

Alíquotas do disco revestido com ML33	Volume (μL)
1	20
2	10
3	40
4	20
5	30
6	15

3.3.3 Penetrabilidade de íons cloreto

O teste de penetrabilidade de cloretos é um indicativo de preservação da estrutura do concreto através do bloqueio da superfície. Esse teste foi realizado com base na norma ASTM C1202 com algumas adaptações.

Primeiramente seis amostras de concreto com 100 mm de diâmetro e 50 mm de altura receberam aplicação de adesivo bicomponente Vedacit (resina epóxi e catalisador poliamina) em suas laterais, Figura 3.7. Após a cura do adesivo (48h) as amostras foram imersas em água deionizada e deixadas em estufa a vácuo, em temperatura ambiente por 3h. As amostras permaneceram 60h ainda imersas na mesma água deionizada quando então foram retiradas e deixadas a temperatura ambiente para secagem superficial, neste momento 3 amostras receberam em uma das faces a aplicação de ML33Ag, permanecendo as demais sem revestimento.

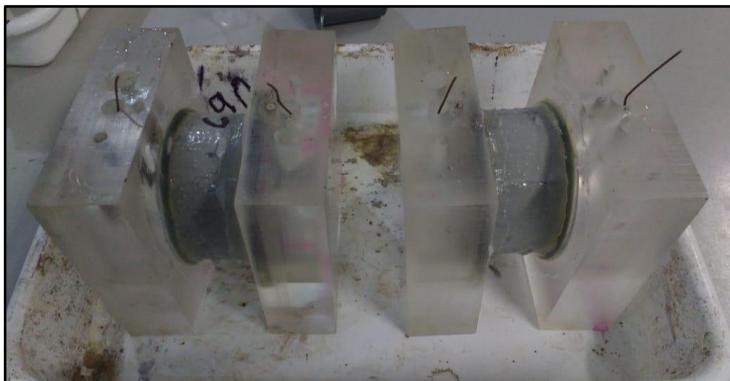
Figura 3.7: Amostra revestida com epóxi na lateral



Fonte: Capellesso, 2016

Decorridas 48h as amostras foram condicionadas em células especiais e submetidas a um banho de NaCl, 3% ou de NaOH, 0,3N, onde foi aplicada uma diferença de potencial de 60V, para que os íons cloretos pudessem passar pelas amostras durante 6h (Figura 3.8).

Figura 3.8: Amostras inseridas nas células de análise



Fonte: autora, 2018

Com esse ensaio é possível medir quanto de cloretos permeou a barreira da superfície do concreto que estava com o revestimento e comparar o resultado com o valor obtido nas amostras sem revestimento.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO APÓS USO

Para avaliar o revestimento após o uso, foram deixadas duas amostras de concreto em contato contínuo (constantemente passando pelas amostras) com água filtrada, ou seja, água do processo de tratamento imediatamente após a etapa de filtração. Uma amostra de concreto estava revestida com ML33 (esquerda) e a outra com ML33Ag (direita), como pode ser visto pela Figura 3.9. O tempo que as amostras ficaram em contato foi de 30 dias e após este período a análise de ângulo contato foi repetida.

Figura 3.9: Amostras no início do teste de simulação de uso



Fonte: autora, 2018

3.5 AVALIAÇÃO DA ÁGUA EM CONTATO COM O REVESTIMENTO

Afim de avaliar possíveis alterações nos padrões de potabilidade da água em contato com o revestimento duas amostras de concreto foram deixadas em contato com água filtrada por 28 dias. Uma amostra de concreto estava revestida com ML33 e a outra com ML33Ag.

No início do teste, e também no fim, os parâmetros de pH, cor e turbidez foram medidos. Esses testes foram realizados no laboratório operacional da Companhia Águas de Joinville, nos específicos equipamentos conforme Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Equipamentos utilizados para medir parâmetros físico-químicos

Equipamento	Análise
Medidor de pH 8010 – Fabricante: Qualxtron	pH
Colorímetro DM-COR – Fabricante: Digimed	Cor
Turbidímetro 2100P – Fabricante: Hach	Turbidez

No início do teste e também a cada 7 dias foram retiradas amostras para avaliação dos seguintes parâmetros: Alumínio, Antimônio, Arsênio, Bário, Berílio, Cádmio, Cálcio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo, Enxofre, Estrôncio, Ferro, Fósforo, Magnésio, Manganês, Mercúrio, Níquel, Prata, Silício, Sódio, Titânio e Zinco. Esses ensaios foram avaliados pela Zínia Ensaio Laboratoriais, pela técnica de espectrometria de plasma induzido, no equipamento ICP OES, do fabricante Agilent.

3.6 CONCLUSÕES PRELIMINARES

Neste capítulo foram descritos todos os materiais, insumos e métodos necessários para produção do material híbrido, sua caracterização, aplicação nos corpos de prova bem como a avaliação dos resultados obtidos. No próximo capítulo, todos os resultados serão discutidos, evidenciando os procedimentos que ainda precisam ser melhorados em trabalhos futuros e aqueles que se mostraram adequados à aplicação que se destina o material híbrido desenvolvido.

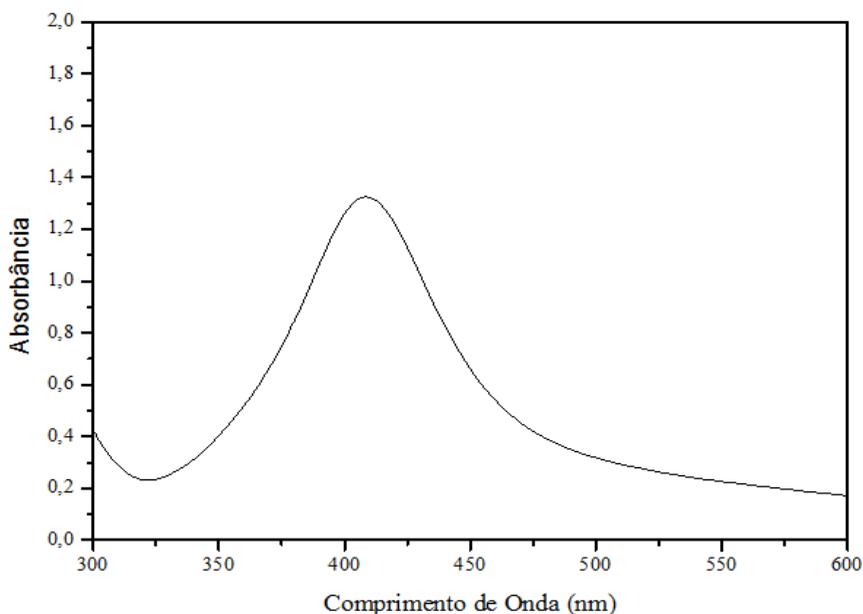
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e a discussão pertinente. O capítulo está subdividido em sessões, a primeira delas, 4.1, refere-se ao resultado da análise de UV-Vis. A segunda sessão, 4.2, refere-se aos resultados dos ângulos de contato e a terceira sessão, 4.3, trata do teste microbiológico. A sessão 4.4 aborda os resultados do teste de permeabilidade de íons cloreto e finalmente, a sessão 4.5 traz os resultados encontrados nas análises de água em contato contínuo com o concreto revestido.

4.1 ANÁLISE DO COMPOSTO HÍBRIDO

Para garantir a presença de nanopartículas de prata no composto híbrido preparado (ML33Ag) foi realizada a análise de UV-Vis antes da aplicação sobre as amostras de concreto, o resultado obtido pode ser avaliado na Figura 4.1.

Figura 4.1: Resultado da análise de UV-Vis



Fonte: autora, 2018

O resultado do UV-Vis é capaz de garantir a presença de nanopartículas de prata pelo pico apresentado em 408/409 nm. Também é possível ter uma noção do tamanho das partículas formadas já que para picos em comprimento de onda menor espera-se um menor tamanho das nanopartículas formadas, cerca de 20 nm (MULFINGER et al., 2007; STAMPECOSKIE et al., 2011).

4.2 TESTES DE ÂNGULO DE CONTATO

Essa sessão apresenta e discute o resultado do ângulo de contato obtido antes e após a simulação de uso. O processo de simulação de uso ocorreu conforme descrito no capítulo anterior, no item 3.4.

4.2.1 Ângulo de contato antes da simulação de uso

A hidrofobicidade das amostras de concreto revestidas com ML33 ou ML33Ag em diferentes camadas, foram analisadas por medidas de ângulo de contato utilizando um goniômetro. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Ângulo de contato com a água antes da simulação de uso

Amostra	Uma camada	Duas camadas	Três camadas
ML33	121,1 ± 1,4	-	-
ML33Ag	127,1 ± 0,1	129,4 ± 1,5	106,5 ± 2,0

O resultado obtido para duas camadas de aplicação do ML33Ag foi ligeiramente superior ao obtido com apenas uma camada; e a aplicação da terceira camada resultou numa redução do ângulo de contato. Para o revestimento de ML33 foi realizado o teste apenas com uma camada tendo como resultado um ângulo de contato médio de 121,1°. Assim, como todas as aplicações testadas possuíram ângulo superior a 90°, todas as superfícies são classificadas como hidrofóbicas e esse efeito é justificado pelo tipo de reação que ocorre entre a superfície do substrato (concreto) e o revestimento. Os grupos S-H do revestimento se ligam fortemente, ligação química, aos grupos O-H do substrato, e essa ligação vai expor os grupos CH₃ do revestimento para a superfície criando então a hidrofobicidade (CHEN et al., 2009; GUNTNER et al., 2009).

Ao analisar a diferença obtida entre a amostra revestida com ML33 e amostra revestida com ML33Ag, ambas com uma única aplicação, observa-se uma leve variação, em média 6° maior para o revestimento com AgNP, assim a adição de nanopartículas de prata não ocasionou a redução da hidrofobicidade do revestimento, e entende-se que as pequenas oscilações nas medidas do ângulo de contato possivelmente são geradas pelo método de aplicação. A Figura 4.2 evidencia as gotículas sobre a superfície da amostra revestida com uma camada de ML33 e de ML33Ag.

Figura 4.2: Gotas sobre a superfície de concreto revestido – a esquerda ML33 e a direita ML33Ag



Fonte: autora, 2018

As múltiplas camadas de ML33Ag apresentaram variações no ângulo de contato, sendo que a segunda camada foi um pouco superior a com apenas uma camada, mas essa variação foi cerca de 2° somente, o que não sugere que a aplicação da segunda camada tem poder de aumentar a hidrofobicidade a um nível significativo que a justifique e ainda pode-se compreender que uma camada já é suficiente para cobrir toda a superfície do substrato de concreto. Além disso a terceira camada apresentou redução no valor do ângulo de contato, e uma redução maior que o aumento apresentado entre a primeira e a segunda camada, neste caso o ângulo reduziu em média quase 30° , por isso acredita-se que o processo de cura entre uma aplicação e outra não foi totalmente eficiente, de modo que a aplicação da última camada pode ter removido parte do revestimento pela ação do solvente.

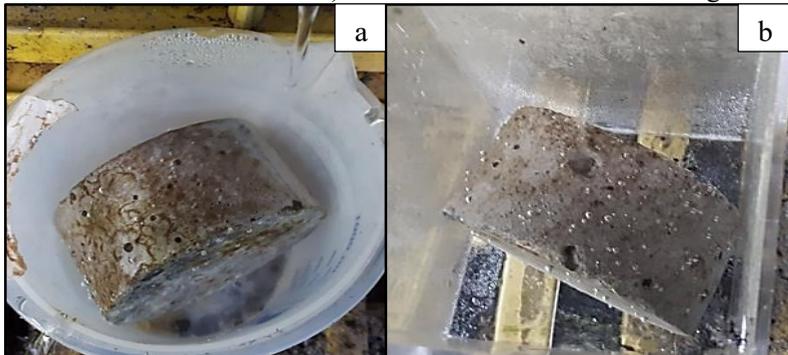
As medidas de ângulo de contato obtidas estão de acordo com valores encontrados na literatura. Huang et al. (2019), que testaram um revestimento a base de nanotubos de carbono dispersos em uma solução de etanol contendo polissilazano alcançaram ângulos de contato de até 158°. Battiston (2018) que avaliou o ângulo de contato do ML33Ag em superfície de aço inoxidável, obteve ângulos de cerca de 98°. Outro revestimento a base de organopolissilazano (OPSZ) e nanopartículas de sílica fluorada (F-SiO₂NP) foi aplicado sobre vidro e o ângulo de contato obtido também foi elevado, 158,3° (CHEN et al., 2018).

4.2.2 Ângulo de contato após simulação de uso

Duas amostras de concreto revestidas com ML33 ou ML33Ag foram colocadas em contato com água, oriunda do processo de filtração na estação de tratamento, por 30 dias em passagem contínua. As amostras foram revestidas com apenas uma camada pois não foi percebida uma significativa melhora no ângulo de contato que justificasse o preparado da superfície com múltiplas camadas.

Inicialmente as amostras se encontravam livres de sujeira, e com o passar dos dias foi observado a criação de sujeira em suas superfícies. Visualmente era possível perceber a diferença entre as amostras, sendo a que não possuía AgNP parecia acumular mais sujeira, como evidenciado na Figura 4.3, o que sugere que a presença das nanopartículas de prata evita a incrustação na superfície do concreto.

Figura 4.3: Amostras no fim do teste de simulação de uso a) concreto revestido com ML33 b) concreto revestido com ML33Ag



Fonte: autora, 2018

Decorrido 30 dias as amostras foram retiradas do contato com a água e deixadas em temperatura e umidade ambiente por 30 dias, quando então o ângulo de contato foi novamente medido, apresentando os resultados conforme Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Ângulo de contato com a água após da simulação de uso

Amostra	Ângulo de contato
ML33	$38,6 \pm 15,5$
ML33Ag	-

A amostra revestida com ML33 teve o ângulo de contato drasticamente reduzido perdendo a característica hidrofóbica da sua superfície e a amostra revestida com ML33Ag seguiu o mesmo padrão, porém pela técnica disponível para a aferição do ângulo de contato (gota séssil) não foi possível medir, sendo que a gota não mantinha um padrão que permitisse a formação do ângulo, espalhando-se pela superfície.

Por meio desses resultados e também dos resultados apresentados no item 4.1.1, avalia-se que a etapa de cura e de adesão do revestimento sobre a superfície do concreto não está totalmente resolvida, bem como o método de aplicação escolhido talvez não seja o ideal, necessitando estudos aprofundados para investigar melhor essas etapas do processo.

4.3 TESTE MICROBIOLÓGICO

Neste ensaio foi avaliado o comportamento antibacteriano da superfície através do contato da bactéria *E. coli* com a superfície do concreto revestido. Foi testado o concreto revestido com ML33 e ML33Ag e esperava-se que o revestimento contendo as AgNP atuasse como agente redutor do crescimento das colônias do microrganismo.

Os tempos de contato avaliados foram os mesmos para ambos os revestimentos: 10, 20 e 30 minutos, com exceção do tempo de 30 minutos para o revestimento de ML33, isto porque decorrido os tempos estipulados a alíquota de 80 μ L adicionada sobre a superfície de concreto dessa amostra foi parcialmente absorvida e/ou parcialmente evaporada.

As alíquotas retiradas da superfície do concreto e semeadas nas placas variaram de volume, conforme demonstrado no capítulo anterior, na Tabela 3.2. Para o cálculo do crescimento foi considerado o volume específico de cada amostra.

Foi calculada uma média de crescimento para cada revestimento e seu respectivo tempo de contato, conforme pode-se observar na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Médias de crescimento

Amostra	Tempo de contato (minutos)	Crescimento (UFC/80µL)	Média (UFC/80µL)
Controle positivo 1	-	15	16 ± 2
Controle positivo 2	-	14	
Controle positivo 3	-	19	
Controle positivo 4	-	15	
ML33	10	16	29 ± 17
ML33	10	24	
ML33	10	48	
ML33Ag	10	14	13 ± 3
ML33Ag	10	16	
ML33Ag	10	10	
ML33	20	16	21 ± 17
ML33	20	8	
ML33	20	40	
ML33Ag	20	6	9 ± 8
ML33Ag	20	2	
ML33Ag	20	18	
ML33Ag	30	10	11 ± 7
ML33Ag	30	18	
ML33Ag	30	4	

Avaliando os resultados é possível afirmar o alto potencial bactericida do revestimento ML33Ag. Em todos os tempos de contato houve redução do crescimento de colônias de bactérias em relação aos controles positivos. Na Tabela 4.4 são apresentados os valores, em percentual, de redução do crescimento.

Tabela 4.4: Percentuais de redução de crescimento bacteriano

Revestimento	Tempo (minutos)	% de redução
ML33Ag	10	18,8
ML33Ag	20	43,8
ML33Ag	30	31,2

As amostras de concreto revestidas de ML33 não apresentaram nenhuma redução, contrariamente foi obtido valores maiores que os apresentados nos controles positivos, faz-se ressalva a não prévia esterilização das amostras com radiação ultravioleta.

Os resultados obtidos vão de encontro ao que está disponível na literatura. Huang et al. (2019), também incrementaram seu revestimento com AgNP e obtiveram redução do crescimento das colônias de *E. Coli* na aplicação sobre aço marinho. Battiston (2018) testou o mesmo composto aqui avaliado – ML33Ag, para a inibição de bactérias *E. coli* e *S. aureus*, obtendo êxito na aplicação sobre aço inoxidável.

4.4 PENETRABILIDADE DE ÍONS CLORETO

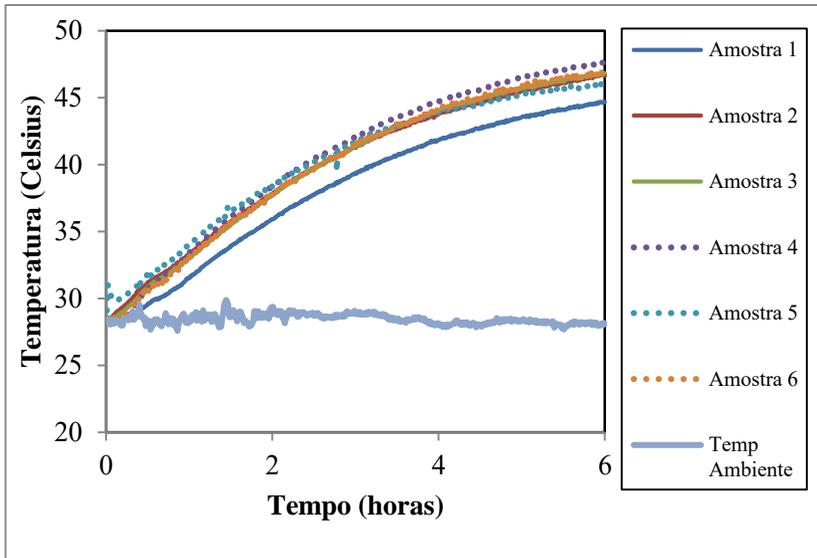
A análise de penetrabilidade de íons cloreto foi realizada para comprovar a ação protetiva do composto híbrido em teste, sendo expostos na Tabela 4.5 os resultados ao final das 6h de ensaio.

Tabela 4.5: Carga total passante em 6h de ensaio

	1	2	3	4	5	6
Revestimento de ML33Ag	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Não
Carga total passante (Coulombs)	3403,1	3408,3	3690,0	3762,1	3471,7	3649,3

Foi possível observar que no início do teste a diferença de carga passante entre as amostras revestidas e as não revestidas é maior, e que com o passar do tempo e um notável aumento na temperatura das soluções, a carga passante tendeu a ser semelhante em todas as amostras. A Figura 4.4, mostra por meio de gráfico a evolução da temperatura durante todo o procedimento.

Figura 4.4: Comportamento da temperatura durante o ensaio



Fonte: autora, 2018

Sabe-se que naturalmente o concreto perde a resistividade com o aumento da temperatura e isso pode justificar a alteração observada no ensaio, porém nas amostras sem revestimento o aumento da temperatura também ocorreu, mas mesmo assim a carga passante não sofreu alterações significativas e concomitantes com o aumento da temperatura, como observado nas amostras revestidas.

Considerando que o efeito da temperatura não tivesse ocorrido, simulou-se o resultado pelas primeiras leituras de carga passante, podendo ser visualizados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Carga total passante simulada pelas medidas iniciais

	1	2	3	4	5	6
Revestimento de ML3Ag	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Não
Carga total passante (Coulombs)	2156,4	2169,7	2171,9	2626,6	2595,9	2557,1

Segundo a Norma ASTM C1202 (Tabela 4.7), ambas as amostras, com e sem revestimento, são classificadas como de penetrabilidade moderada, pois os valores de carga total passante se encontram entre 2000 e 4000.

Tabela 4.7: classificação de penetrabilidade segundo ASTM C1202

Carga passante (Coulombs)	Penetrabilidade do íon cloreto
>4000	Alta
2000-4000	Moderada
1000-2000	Baixa
100-1000	Muito baixa
<100	Negligenciável

Vale ressaltar que as amostras com revestimento possuem valores menores que as sem revestimento, e valores próximos ao limite usado na classificação, quase entrando na faixa de baixa penetrabilidade, mas que ainda assim esperava-se uma menor penetrabilidade, já que a literatura descreve outros tipos de revestimentos que atingiram a classe de penetrabilidade muito baixa ou baixa (LI et al, 2015, ALMUSALLAM et al. 2003). Assim se faz necessário esforços maiores para compreender a etapa de cura, pois se acredita que ainda há carência de otimizações para atingir melhores resultados.

4.5 AVALIAÇÃO DA ÁGUA EM CONTATO COM O REVESTIMENTO

A água que foi deixada em contato estático com as amostras de concreto foi analisada durante quatro semanas. No início do teste e também no fim, ou seja, no dia 1 e no dia 28, os parâmetros de pH, cor e turbidez foram medidos, como observado na Tabela 4.8. A tabela apresenta como referência o padrão de potabilidade definido pela Portaria de Consolidação nº5/2017 - Anexo XX do Ministério da Saúde.

Tabela 4.8: Parâmetros físico-químicos da água em contato estático com o revestimento no início e no fim do ensaio e padrão de potabilidade

Amostras	pH	Cor	Turbidez (NTU)
ML33 – Dia 1	6,6	10	0,27
ML33Ag – Dia 1	6,6	10	0,27
ML33 – Dia 28	11,6	14	2,93
ML33Ag- Dia 28	11,6	15	3,1
Padrão de Potabilidade	6 – 9,5	≤ 15	≤ 5

Avaliando os dados apresentados no fim do teste, observa-se que o revestimento, seja somente ML33 ou ML33Ag não ocasionou grandes alteração na cor e na turbidez da água, apenas o parâmetro pH não atendeu ao padrão de potabilidade estabelecido pela legislação, o que já era esperado visto que o concreto em água libera íons (Na^+ , K^+ , OH^-) de características alcalinas e que a reação que ocorre quando o revestimento entra em contato com a água gera amônia, a qual também pode ser responsável pelo aumento do pH (FREITAS, 2013, BARROSO et al. 2016).

Além disso, tanto o aumento do pH como o leve aumento ocorrido na cor e na turbidez da água, aconteceram em ambas as amostras, o que indica que a presença das AgNP não altera as propriedades avaliadas.

Outros parâmetros também foram avaliados, como no caso dos metais que estão descritos na legislação como substâncias químicas que representam risco a saúde ou que são enquadrados como importantes no padrão organoléptico de potabilidade. Na Tabela 4.9, estão apresentados os resultados durante todo o período do ensaio e também os limites máximos permitidos pela legislação. Todos os resultados são expressos em $\mu\text{g/L}$.

A avaliação do resultado apresentado é positiva visto que durante o período de 28 dias apenas 03 parâmetros não atenderam o estabelecido na legislação, lembrando que o período de 28 dias pode ser considerado elevado, levando em conta que se propõe a utilização em tanque de contato onde a água não permanece por mais que alguns minutos. Os parâmetros que não atingiram o determinado pela legislação são alumínio, cádmio e chumbo.

O padrão para alumínio é de até 200 $\mu\text{g/L}$, e desde o dia 7 os índices foram superiores, sendo o sétimo dia o auge da presença do metal, atingindo 2330 e 2220 $\mu\text{g/L}$ nas amostras sem e com AgNP respectivamente. A partir do 14º dia os valores regrediram e ficaram na última análise realizada aos 28 dias entre 400 e 500 $\mu\text{g/L}$. A presença do

alumínio em altas quantidades é entendida pela composição da argila que compõe o cimento, que por sua vez é componente do concreto.

Para os metais cádmio e chumbo, os resultados se mantiveram dentro dos padrões até o sétimo dia, passando a partir do dia 14 a apresentar valores excessivos. Acredita-se que a origem desses elementos advém do concreto, em observação a composição do revestimento em teste.

Tabela 4.9: Parâmetros da água durante o teste de simulação de uso

	Início		7 Dias		14 Dias		21 Dias		28 Dias		Limites máximos
	ML33	ML33Ag	ML33	ML33Ag	ML33	ML33Ag	ML33	ML33Ag	ML33	ML33Ag	
Alumínio	20,1	20,1	2330	2200	426	1470	453	389	411	461	200
Antimônio	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5
Arsênio	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	10
Bário	17,5	17,5	2,98	4,06	16,2	6,43	19,5	19,7	19,4	19	700
Berílio	<2	<2	<2	<2	5,45	4,23	7,68	5,98	6,06	6,79	-
Cádmio	1,6	1,6	<1	<1	19,7	6,23	15,7	17,4	17,2	17,8	5
Calcio	2720	2720	6180	9290	<200	3100	<200	<200	<200	<200	-
Chumbo	<10	<10	<10	<10	161	94,1	254	212	196	728	10
Cobalto	<5	<5	<5	<5	22,6	<5	16,3	12,8	25,2	9,93	-
Cobre	<5	<5	<5	<5	61,2	22,6	72,5	80,8	85,8	79,6	2000
Cromo	<5	<5	37	40,5	27,5	22,9	29,2	25,4	25,5	28	50
Enxofre	<1	<1	14600	21400	<1	7260	<1	<1	<1	<1	-
Estrôncio	16,1	16,1	33,9	47,8	6,03	16,8	7,24	7,16	7,04	7,23	-
Ferro	28,4	28,4	172	212	52,7	118	36,7	42,4	47,4	48,9	300
Fósforo	<15	<15	45,1	31,1	151	33,4	26,4	29,9	135	<15	-
Magnésio	1320	1320	111	104	100	90,2	87,6	58,3	90,1	46	-
Manganês	7,34	7,34	<5	<5	11,7	6,23	9,95	11,6	11,7	10,3	100
Mercurio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1
Niquel	<6	<6	<6	<6	40,2	<6	<6	33,3	45,2	25,1	70
Prata	<5	<5	<5	<5	29,6	6,23	20,5	24,3	29,7	33,2	-
Selênio	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	10
Silício	6330	6330	71200	64700	22600	24800	4480	7250	20200	7670	-
Sódio	5440	5440	32900	32900	10700	17400	10500	8530	12800	11700	200000
Titânio	<5	<5	<5	<5	38,9	20,9	41,4	43,2	44,4	43,6	-
Zinco	24,3	24,3	7,82	12,6	38,8	27,6	50,5	40,7	35,3	46,8	5000

Fonte: Zímia Ensaios Laboratoriais, 2019

5. CONCLUSÃO

A utilização do composto ML33Ag como revestimento para concreto foi testada, tendo inicialmente a instantânea aderência, resultado que não era previsivelmente esperado. Para obter uma percepção mais criteriosa do comportamento do composto sobre o concreto, testes de ângulo de contato foram realizados nas amostras revestidas com ML33Ag e também com ML33 (apenas diluído em DMF) para efeito comparativo. Os resultados apresentaram ângulo de contato superior a 90° em todas as aplicações, o que indica a formação de uma superfície hidrofóbica tanto para o revestimento apenas com o polissilazano (ML33), como com o composto sintetizado com a incorporação de nanopartículas de prata (ML33Ag), sugerindo que a presença das AgNP não interfere negativamente na formação da superfície hidrofóbica sobre o concreto. Além disso, foi analisado o efeito de múltiplas camadas de ML33Ag aplicado sobre o concreto e os resultados não indicam uma melhora significativa no ângulo de contato, ou seja, não atinge, por exemplo, um estado de superhidrofobicidade (ângulo de contato superior a 150°), assim conclui-se que apenas uma camada já confere a superfície um elevado ângulo de contato.

A avaliação da ação antibacteriana foi realizada pelo poder da inibição ao crescimento de colônias de bactéria *Escherichia Coli*. Amostras de concreto foram revestidas com ML33 e ML33Ag e pôde-se entender que sem a presença das nanopartículas de prata o revestimento não possui nenhuma ação antibacteriana. Apesar do baixo tempo de contato entre o revestimento e a solução que continha a cepa da bactéria, ocorreu uma expressiva inibição do crescimento, o que indica que o revestimento de ML33Ag é benéfico para auxiliar no processo de desinfecção e que tem ação antibacteriana na superfície do concreto.

O teste de penetrabilidade de íons cloreto realizado em amostras revestidas com ML33Ag e também em amostras sem revestimento, tinha interesse de avaliar a formação de uma barreira de impedimento a entrada desses íons e os resultados provaram que a presença do composto reduz a passagem dos mesmos. A análise também demonstrou que o aumento de temperatura e o passar do tempo, faz com que a passagem de íons se iguale entre as amostras revestidas e as não revestidas, o que sugere que a etapa de cura do revestimento necessita de maiores estudos com relação a sua estabilidade química e térmica.

Para simular o uso do concreto revestido em situação real, amostras foram submetidas ao contato com água – água obtida do processo real de filtração de estações de tratamento de água para consumo

humano. Um dos testes simulou o contato estático do revestimento com a água por 28 dias, e o outro teste avaliou o revestimento após o contato com água em passagem contínua por 30 dias. Para a análise em passagem contínua o parâmetro utilizado foi o ângulo de contato, que mede uma das propriedades importantes no contexto do objetivo desse estudo, a hidrofobicidade. Decorridos os 30 dias as amostras revestidas (uma delas com ML33 e a outra com ML33Ag) tiveram seus ângulos de contato aferidos, porém não foi possível medir o ângulo de contato da amostra que estava revestida com ML33Ag, mesmo que visualmente esta amostra demonstrava possuir menor sujidade do que a amostra revestida com ML33. Esse resultado mostra que a aderência do revestimento ao substrato ainda precisa ser aprimorada para seu uso contínuo.

O processo de simulação de uso em contato estático foi avaliado inicialmente e em seu fim nos parâmetros de pH, cor e turbidez, sendo que os dois últimos citados permaneceram dentro dos limites estipulados pela legislação e somente o pH tornou-se elevado (11,6) isto pelo processo natural do contato entre o concreto e água. Vale lembrar que as amostras em teste eram revestidas com ML33 e ML33Ag e as alterações ocorridas foram percebidas igualmente em ambas as amostras, validando que a incorporação das AgNP não afeta negativamente o revestimento.

Outra perspectiva foi criada pela avaliação inicial e a cada 07 dias pelo período total de 28 dias. Inicialmente os índices de substâncias classificadas pelo Ministério da Saúde como de risco para a saúde humana estavam dentro dos limites e o mesmo ocorreu durante os 07 primeiros dias, exceto para o alumínio, o que é compreendido facilmente pela grande presença do metal na argila que compõe o cimento, que por sua vez é componente do concreto. Após do 14º dia de contato os parâmetros de cádmio e chumbo também se apresentaram em quantidades superiores a permitida pela legislação, valores que se mantiveram até fim do período de análise. A presença desses metais é atribuída à composição natural do concreto, observando a composição do material do revestimento. Assim, a avaliação do revestimento em contato estático é positiva em relação aos resultados obtidos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a fase final dessa pesquisa foram percebidos alguns pontos que necessitariam de uma melhor adequação e/ou cabíveis de novas abordagens. Dessa forma, são apresentadas neste capítulo as principais perspectivas futuras, bem como sugestões de frentes de trabalho para continuidade da pesquisa.

- Realizar testes químicos na água em contato com o revestimento para o concreto puro: foi percebida, nos testes químicos realizados, a presença de íons característicos do concreto na água em contato com o revestimento. Dessa forma, para se melhor avaliar o efeito isolado do recobrimento, ensaios comparativos devem ser realizados para o concreto puro (sem recobrimento). O mesmo ensaio também deverá ser realizado para o concreto que passa pelo o processo de proteção denominado de cristalização (conforme descrito no item 2.5, do capítulo 2), tendo em vista que este é o material mais utilizado para aplicação em reservatórios de água.

- Avaliação da permeabilidade da água nos corpos de prova de concreto com e sem recobrimento: os testes de permeabilidade da água no concreto serão executados de acordo com normas NBR 10786, 10787, 9778 e 9779. Estes ensaios poderão auxiliar em definir se o revestimento utilizado deve ser classificado como hidrofugante ou impermeabilizante.

- Utilizar outros métodos de aplicação do revestimento: embora a escolha de aplicação com pincel tenha sido baseada no método atualmente praticada neste tipo de segmento, pretende-se avaliar outros métodos de aplicação, tais como por spray ou utilizando rolo de espuma. O objetivo seria comparar se esses novos métodos propostos seriam mais eficientes para garantir uma aplicação mais homogênea do revestimento.

- Avaliar a aplicação de um pré-tratamento nas amostras: apesar da escolha de não realizar nenhum pré-tratamento nas amostras antes da aplicação do revestimento para eliminar um processo e consequentemente custos e tempo, essa etapa pode ser vital para o sucesso completo da aplicação do revestimento, em especial ao que se refere à adesão e a cura.

- Realizar teste microbiológico após processo de simulação de uso: atividade que poderá ser realizada somente após a adequação do

revestimento a esta etapa (simulação de uso), visto que, se a superfície perder a hidrofobicidade não é possível realizar esse ensaio.

- Realizar um estudo aprofundado sobre a etapa cura: foi notado ao longo dessa pesquisa que, apesar dos resultados promissores de alta hidrofobicidade fornecida pelo revestimento, existe uma perda desta propriedade ao longo do uso. Conforme discutido anteriormente, grande parte desta perda de propriedade deve estar relacionada a uma cura ineficiente do material de revestimento antes da realização dos testes de simulação em água (a qual pode estar lixiviando o material). Sendo assim, esta etapa é fundamental para obter dados de estabilidade química do revestimento após sua aplicação, para uma melhor compreensão das reações químicas envolvidas no processo e definição da melhor estratégia de cura a ser empregada. Dentre as possibilidades avaliadas o uso de cura em câmara úmida e em estufa já se encontram em andamento. O uso de temperatura e a presença de umidade podem concomitantemente favorecer a geração de ligações cruzadas do tipo Si-O-Si levando à formação de uma rede tridimensional (polímero termofixo) com estabilidade química aumentada.

- Testar outras composições de material de revestimento: sobre a composição do material de revestimento propõe-se o desenvolvimento de um novo material híbrido por meio da combinação do oligômero ML33 com um *commoditie* polimérico atualmente empregado no segmento de revestimentos. Esta abordagem visa promover a formação de recobrimento que agregue vantagens tanto do material inorgânico (estabilidade térmica e alta hidrofobicidade) quanto do polímero orgânico (baixo custo e bons formadores de filmes) e dessa forma viabilizar sua aplicação em grande escala.

REFERÊNCIAS

ABOU EL-NOUR, K. M. M. et al. **Synthesis and applications of silver nanoparticles**. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010.

AL-KHEETAN, M. J.; RAHMAN, M. M.; CHAMBERLAIN, D. A. **Influence of early water exposure on modified cementitious coating**. *Construction and Building Materials*, v. 141, p. 64–71, 2017.

ALMUSALLAM A. A. **Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability**. *Cement & Concrete Composites* v. 25, p. 473–481, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1202: Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration**. West Conshohocken, USA, 2012.

ARABZADEH, A. et al. Superhydrophobic coatings on Portland cement concrete surfaces. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 393–401, 2017.

BAKUMOV, V. et al. Polysilazane-derived antibacterial silver-ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 10, p. 3287–3292, 2007.

BARROSO, G. et al. Functional Coatings Based on Pre-ceramic Polymers. **Advanced Engineering Materials**, v.8, p. 746 – 753, 2016.

BATTISTON, S. Incorporação de nanopartículas de prata em matriz de polissilazano e sua aplicação como revestimento antibacteriano em substratos metálicos. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2018. Dissertação Mestrado.

BERTOLINI, L. **Materiais de construção: Patologia, Reabilitação e Prevenção**. HELENE, P. Oficina de Textos, 2010.

BRASIL. Ministério da saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: 2006. 212 p. – (Série B. Textos Básicos de Saúde).

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 set. 2017. p. 360.

CAPPELLESSO, V. G. Uso de impermeabilizante por cristalização para redução da permeabilidade do concreto. Porto Alegre: Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

CAVASIN, E. D. Estudo da ação in vitro de nanopartículas de prata. São Paulo: Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, 2013. Tese Doutorado.

CHAVEZ, R. et al. Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p.794–802,2010.

CHEN, Y. K. et al. Fabrication of superhydrophobic silica-based surfaces with high transmittance by using tetraethoxysilane precursor and different polymeric species, **Appl. Surf. Sci.** v. 255 8634–8642, 2009.

CHEN, Z. et al. A strategy for constructing superhydrophobic multilayer coatings with self-cleaning properties and mechanical durability based on the anchoring effect of organopolysilazane. **Materials and Design**, v. 141, p. 37 – 47. 2018.

COAN, T. Desenvolvimento de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para aplicação como revestimento protetores. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2014. Tese Doutorado.

COLOMBO, P. et al. Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1805–1837, 2010.

CORCIONE, C. E. et al. Preliminary study of the application of a novel hydrophobic photopolymerizable nano-structured coating on concrete substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 121, p. 182–189, 2018.

DIAMANTI, M. V. et al. **Effect of polymer modified cementitious coatings on water and chloride permeability in concrete**. *Construction and Building Materials*, v.49, p. 720 – 728, 2013.

FLORES, O. et al. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15406, 2013.

FREITAS, J. de A. Jr. **Materiais de construção, durabilidade do concreto**. Disponível em: <www.dcc.ufpr.br/mediawiki/images/4/4e/TC031_Durabilidade_.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2018

GARDELLE, B. et al. Thermal degradation and fire performance of polysilazane-based coatings. **Thermochemica Acta**, v. 519, n. 1–2, p. 28–37, 2011.

GOYAL, A. et al. In situ synthesis of metal nanoparticle embedded free standing multifunctional PDMS films. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 13, p. 1116– 1122, 2009.

GRAZIOLA, F. et al. Three-components organic-inorganic hybrid materials as protective coatings for wood: Optimisation, synthesis, and characterisation. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 479–490, 2012.

GÜNTNER, M. et al. Particle-Filled PHPS silazane-based coatings on steel. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, n. 3, p. 373–380, 2009a.

GJØRV, O. E. **Projeto de durabilidade de estruturas de concreto em ambientes de severa agressividade**. In: FIGUEIREDO, E. P.; HELENE, P. Ed. Oficina de Textos. São Paulo, 2015.

HAIDER, A.; KANG, I. Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review.

Advances in Materials Science and Engineering, v. 2015, p. 16, 2015.

HELENE, P. **Manual para Reparo, Reforço e Proteção de Estruturas de Concreto**. PINI, 2^a ed. São Paulo, 1992.

HUANG, X. et al. Preparation of a novel antibacterial coating precursor and its antibacterial mechanism. **Applied Surface Science**, v. 465, p. 478 – 485. 2019.

JOSÉ, N. N.; PRADO, L. Revisão. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. **Nanotechnology**, v. 17, p. 4970-4980, 2006.

KICKELBICK, G. Introduction to Hybrid Materials. In: **Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications**. [s.l.] Wiley-VCH, 2007. p. 498.

LEBEAU, B.; SANCHEZ, C. Sol-gel derived hybrid norganic-organic nanocomposites for optics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, n. 1, p. 11–23, 1999.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 3^a ed., 2010.

LI, G. et al. Time dependence and service life prediction of chloride resistance of concrete coating. **Construction and Building Materials**, V. 83, p. 19 – 25, 2015.

LI, G. et al. Influences of modified nanoparticles on hydrophobicity of concrete with organic film coating. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 01 - 07, 2018.

MALLMANN, M. D. Desenvolvimento de Revestimentos de Polímeros Híbridos OrgânicoInorgânicos. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2016. Dissertação Mestrado.

MIRANDA, L. A. S.; MONTEGGIA, L. O. **Sistemas e processos de tratamento de água e abastecimento**. Porto Alegre, 2007.

MULFINGER, L. et al. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **J. Chem. Educ.**, v. 84, n. 2, p. 322, 2007.

MURRAY, R. G. E.; STEED, P.; ELSON, H. E. The location of the mucopeptide in sections of the cell wall of *Escherichia Colli* and other gramnegative bacteria. **Can. J. Microbiol.**, v.11, p. 547-560, 1965.

NOEIAGHAEI, T. et al. Biogenic deterioration of concrete and its mitigation Technologies. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 575–586, 2017.

NOGUEIRA, M. R. C. Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2014. Tese Doutorado.

OLIANI, W. L. Estudo da formação de nanogéis e microgéis de polipropileno modificado por radiação gama e incorporação de nanopartículas d e prata visando à ação biocida. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, 2013. Tese Doutorado.

OLIVEIRA, O. M. M. de F.; SCHLUNZEN, K. J.; SCHLUNZEN, E. T. M. **Química**. Tomo II, 2015.

PAN, X. et al. A review on surface treatment for concrete – Part 2: Performance. **Construction and Building Materials**, v. 133 p. 81 – 90, 2017.

PAPAGEORGIOU, A.; VOUTSA, D.; PAPADAKIS, N. Occurrence and fate of ozonation by-products at a full-scale drinking water treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 481, p. 392–400, 2014.

RIEDEL, R. et al. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1330, p. 425 – 444, 2006.

RIEDEL, R.; IONESCU, E.; CHEN, I.-W. Introduction to Hybrid Materials. In: RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. (Eds.). **Ceramics Science and Technology**. [s.l.] Wiley-VCH, 2008. v. 1: Structup. 612.

RIOS, P. F.; DODIUK, H.; KENIG, S.; MCCARTHY, S.; DOTAN, A. The effect of polymer surface on the wetting and adhesion of liquid systems. **Journal Adhesion Science Technology**, v. 21, pp. 227-241, 2007.

SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S. Recent progress in hybrid materials science. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 2, p. 471-472, 2011.

SHOCKMAN, G. D.; BARRET, J. F. Structure, Function, and Assembly of cell walls of gram-positive bacteria. *Annu. Rev. Microbiol.*, v.37, p. 501-527, 1983.

SOUZA, J. C. S.; MELHADO, S. B. **Considerações gerais sobre os sistemas de impermeabilização dos pisos do pavimento: tipo de edifícios.** 31p. - (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia da Construção Civil, BT/PCC/196). São Paulo: EPUSP, 1998.

STAMPLECOSKIE, K. G. et al. Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Growth Lakeland**, v. 115, n. 5, p. 1403-1409, 2011.

THURMAN, R. B.; GERBA, C. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viroses. **Critical Reviews in Environmental Control**, v.18, p. 295 - 315, 1989.

TOLAYMAT, T. M. et al. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 5, p. 999-1006, 2010.

TOREKI, W. et al. Synthesis and Applications of a Vinylsilazane Pre-ceramic Polymer. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 11, p. 1371-1386, 1990.

VU, C. **Advanced coating materials based on polysilazane**. Disponível em: <http://www.solgel.fr/exposes_2008/can_vu.pdf>. Acesso em: 17 set. 2018.

YEN, H.-J.; HSU, S.-H.; TSAI, C.-L. Cytotoxicity and immunological response of gold and silver nanoparticles of different sizes. **Small**, v. 5, n. 13, p. 1553–1561, 2009.

ZOPPI, R. A; NUNES, S. P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 27–36, 1997.