



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**IMPACTO DA COLONIZAÇÃO DO FUNGO *Cladosporium*
sphaerospermum SOBRE A ARGAMASSA DO CONCRETO**

Sayonara Maria de Moraes Pinheiro

Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil

Vitória, Janeiro de 2003

IMPACTO DA COLONIZAÇÃO DO FUNGO *Cladosporium sphaerospermum* SOBRE A ARGAMASSA DO CONCRETO

Sayonara Maria de Moraes Pinheiro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Moema Ribas Silva.

Co-orientadores: Prof. M.Sc. Fernando Lordêllo dos Santos Souza, e Prof. Dr. Sérgio Túlio Cassini.

Vitória – 2003

SAYONARA MARIA DE MORAES PINHEIRO

IMPACTO DA COLONIZAÇÃO DO FUNGO *Cladosporium sphaerospermum* SOBRE A ARGAMASSA DO CONCRETO

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof^a. Dr.^a Moema Ribas Silva
(Orientadora)

É FEITA PELO MESTRADO

Prof. M.Sc. Fernando Lordêllo dos Santos Souza
(Co-orientador)

Prof. Dr. Sérgio Túlio Cassini
(Co-orientador)

Prof^a. Dr.^a Maristela Gomes da Silva
(Examinadora interna)

Dr.^a Márcia Aiko Shirakawa
(Examinadora externa)

Vitória, 31 de Janeiro de 2003.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

P654i Pinheiro, Sayonara Maria de Moraes, 1961-
Impacto da colonização do fungo *Cladosporium*
sphaerospermum na argamassa do concreto / Sayonara Maria de
Moraes Pinheiro. – 2003.
135 f. : il.

Orientadora: Moema Ribas Silva.

Co-Orientador: Fernando Lordêllo dos Santos Souza, Sérgio
Túlio Cassini.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro Tecnológico.

1. Biodeterioração. 2. Concreto. 3. Argamassa. 4. Durabilidade
(Engenharia). 5. Microorganismos. 6. Fungos. 7. Cladosporium. I.
Silva, Moema Ribas. II. Souza, Fernando Lordêllo dos Santos. III.
Cassini, Sérgio Túlio. IV. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro Tecnológico. V. Título.

CDU: 624

Na busca do conhecimento, a perseverança e a humildade são essenciais.

Ao Pai Criador e àqueles que foram e são os meus pais nesta jornada.

Agradecimentos especiais:

À amiga e Prof^a. Moema Ribas Silva, pela valiosa orientação, incentivo, companheirismo e amizade, que muito contribuíram para a realização deste trabalho e para o meu crescimento pessoal.

À amiga e Prof^a. Maristela Gomes da Silva, pelas incansáveis colaborações, que viabilizaram a concretização desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. M.Sc. Fernando Lordêllo Santos Souza, pela co-orientação e pelo apoio dispensado aos trabalhos desenvolvidos no laboratório de materiais.

Ao Prof. Dr. Sérgio Túlio Scassini, pela co-orientação e pela ajuda no desenvolvimento dos trabalhos de laboratório de microbiologia.

Ao Prof. Dr. Walnório Graça Ferreira, pela confiança depositada.

À Prof^a. Maria Inês Faé, que com o olhar e o sorriso, compreendia o turbilhão de minha alma e, sem uma palavra, conseguia acalmá-la.

Ao Prof. Florindo Braga, pelas constantes palavras de otimismo.

À Prof. Kátia Vanessa Bicalho, pelo socorro urgente.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta pesquisa.

À Dr.^a Márcia Aiko Shirakawa, pela valiosa indicação bibliográfica, pelo fornecimento do inóculo e pela incansável disponibilidade para solucionar as minhas infinitas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto G. Brandão, do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG que, viabilizou a realização das análises microestruturais.

Ao Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos e à Prof^a. M.Sc. Maria da Penha de C. Vieira, do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção Civil da UFMG, pela colaboração na execução das análises térmicas.

À Prof. Dr.^a Maria Aparecida Resende, do Departamento de Microbiologia da UFMG, pelas valiosas informações sobre o metabolismo do inóculo.

À HOLCIM, pelo fornecimento do cimento necessário à realização da pesquisa.

À ABCP, pela realização dos ensaios de análise química das argamassas

À Furnas Centrais Elétricas S.A., pela realização do ensaio de análise química do cimento.

Aos técnicos e auxiliares Carlos, Márcio, Lóriato, Sebastião, Jorge e Áureo, pela paciência e pelo auxílio dispensado durante a realização dos ensaios nos Laboratórios de Materiais e de Microbiologia.

A Sandra, Patrícia e Rita, pelo apoio incondicional no desenvolvimento dos ensaios de microanálise na UFMG.

Ao amigo Luiz Roberto, pela infinita paciência e pelas longas horas de espera.

Ao amigo Sérgio Augusto Passos, pelo companheirismo, pela paciência e pelo amparo incondicional.

Às amigas Poliana e Adelaide, por entenderem a minha ausência durante um período tão longo.

À minha família: pai, irmão, cunhada, sobrinhos, tios e primos, pelo incentivo e pela compreensão nos momentos difíceis.

Aos amigos do Mestrado que se fizeram presentes, em especial a Antonina, Maria Helena, Ronan e Samir, pela cumplicidade, pelo incentivo e pelos momentos de descontração.

Ao ex-secretário do Mestrado, Roberto Guimarães, que muito me ajudou na fase inicial da dissertação e a Wilton, que muito colabora nos momentos atuais.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE QUADROS	xiv
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	xvi
LISTA DE COMPOSTOS E ELEMENTOS QUÍMICOS	xviii
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	22
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 CONCRETO	25
2.1.1 MICROESTRUTURA DO CONCRETO	25
2.1.2 PRINCIPAIS PRODUTOS HIDRATADOS DA PASTA DE CIMENTO	28
2.1.3 AÇÕES SOBRE O CONCRETO	31
2.1.3.1 Carbonatação	32
2.1.3.2 Ataque por ácidos	35
2.1.3.3 Ataque por sulfatos	37
2.1.3.4 Ataque por nitratos e nitritos	38
2.2 MICRORGANISMOS	39
2.2.1 ATIVIDADE METABÓLICA	39
2.2.2 CLASSIFICAÇÕES NUTRICIONAL E POR TIPO DE RESPIRAÇÃO DOS MICRORGANISMOS	40
2.2.3 OS MICRORGANISMOS E OS CICLOS BIOQUÍMICOS	41
2.3 BIODETERIORAÇÃO	42
2.3.1 TIPOS DE BIODETERIORAÇÃO	43
2.3.2 FATORES AMBIENTAIS	44
2.3.3 BIORECEPTIVIDADE DO MATERIAL	46
2.3.4 BIOFILME	47
2.4 BIODETERIORAÇÃO DE MATERIAIS DE NATUREZA MINERAL	48
2.4.1 MECANISMOS DE BIODETERIORAÇÃO	49

2.4.2	AÇÃO SOBRE OS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL	50
2.4.2.1	Algas	51
2.4.2.2	Bactérias	52
2.4.2.3	Fungos	54
2.4.3	IMPACTOS DOS MICRORGANISMOS NO CONCRETO	57
2.4.3.1	Estudos realizados	59
2.5	MEDIDAS PREVENTIVAS E CORRETIVAS CONTRA A BIODETERIORAÇÃO	62
2.6	TÉCNICAS DE ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO	66
2.6.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	67
2.6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	68
2.6.3	ANÁLISES TÉRMICAS	70
2.6.4	ANÁLISES QUÍMICAS	71
2.6.5	CÁLCULO MINERALÓGICO	72
	CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	77
3.1	MATERIAIS	78
3.1.1	PARÂMETROS REFERENTES AO CONCRETO	79
3.1.1.1	Materiais componentes	79
3.1.1.2	Produção e caracterização do concreto	80
3.1.1.3	Obtenção e caracterização da argamassa do concreto	81
3.1.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA COLONIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA	82
3.1.2.1	Produção das amostras	83
3.1.2.2	Carbonatação acelerada	84
3.1.3	PARÂMETROS REFERENTES AO INÓCULO	86
3.2	MÉTODOS	87
3.2.1	PROCEDIMENTO DE INOCULAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO FUNGO SOBRE A SUPERFÍCIE DA ARGAMASSA DO CONCRETO	87
3.2.2	TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA COLONIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA	89
3.2.2.1	Avaliação estética	89
3.2.2.2	Avaliação da microestrutura	89
	CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
4.1	CARBONATAÇÃO DA ARGAMASSA DO CONCRETO	93
4.2	CRESCIMENTO E VERIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO INÓCULO	95

4.3	AVALIAÇÃO DO IMPACTO ESTÉTICO	96
4.4	AVALIAÇÃO DO IMPACTO SOBRE A MICROESTRUTURA	97
4.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	98
4.4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICRO ANALISADOR EDS	98
4.4.3	ANÁLISES TÉRMICAS	106
4.4.4	ANÁLISES QUÍMICAS	107
4.4.5	CÁLCULO MINERALÓGICO	107
4.5	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	109
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES		114
5.1	QUANTO À METODOLOGIA UTILIZADA	114
5.2	QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO ESTÉTICO	115
5.3	QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO NA MICROESTRUTURA	115
CAPÍTULO 6 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		117
6.1	QUANTO À METODOLOGIA APLICADA	117
6.2	QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO ESTÉTICO	118
6.3	QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO NA MICROESTRUTURA	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		120
ANEXO A		129
ANEXO B		134

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Desenvolvimento microestrutural da hidratação do cimento Portland	28
Figura 2.2: Representação esquemática do avanço da frente de carbonatação	34
Figura 2.3: Diagrama geral da atividade de uma célula microbiótica	40
Figura 2.4: Seqüência de formação do biofilme	48
Figura 2.5 Distribuição dos feixes de elétrons segundo a Pêra de Difusão	69
Figura 2.6 Fluxograma do programa <i>Minéraux</i>	74
Figura 3.1: Etapas do programa experimental	77
Figura 3.2: Representação esquemática da metodologia utilizada	78
Figura 3.3: Produção da argamassa do concreto e confecção de corpos-de-prova	81
Figura 3.4: Obtenção da argamassa do concreto	82
Figura 3.5: Fôrmas utilizadas na produção das amostras de 5x5x1 cm da argamassa do concreto	83
Figura 3.6: Amostras da argamassa: distribuição, moldagem e desforma	84
Figura 3.7: Procedimento de cura das amostras da argamassa do concreto	84
Figura 3.8: Preparo das amostras da argamassa do concreto para inoculação	88
Figura 3.9: Representação esquemática da câmara de climatização	89
Figura 4.1: Variação do pH das amostras AR e AL da argamassa do concreto	93
Figura 4.2: Variação média das medidas da profundidade de carbonatação das amostras da argamassa do concreto	94
Figura 4.3: Aspecto das faces externa e de ruptura das amostras da argamassa do concreto após aspersão de fenolftaleína	95
Figura 4. 4: Fotografia dos esporos e formação do <i>micelium</i> do <i>Cladosporium sphaerospermum</i>	96
Figura 4.5: Aspecto estético das amostras da argamassa do concreto, após inoculação com o <i>Cladosporium sphaerospermum</i>	97
Figura 4.6: Microfractografia da microestrutura superficial da argamassa do concreto	99
Figura 4.7: Microfractografia da superfície da amostra ACR	99
Figura 4.8: Microfractografia da superfície da amostra ACL	100
Figura 4.9: Microfractografia do interior de um poro, mostrando cristais com morfologia acicular	100
Figura 4.10: Microfractografia de um poro da superfície da amostra ACR	101
Figura 4.11: Microfractografia confirmando a presença de carbonatos	101
Figura 4.12: Microfractografia evidenciando a contaminação por bactérias	102
Figura 4.13: Microfractografia apresentando a formação de <i>micelium</i> do fungo <i>Cladosporium sphaerospermum</i> sobre a superfície das amostras	102
Figura 4.14: Microfractografia da superfície das amostras mostrando a presença de <i>hyphae</i> e esporos do fungo <i>Cladosporium sphaerospermum</i>	103
Figura 4.15: Microfractografia da superfície das amostras, mostrando a presença de <i>hyphae</i> do fungo <i>Cladosporium sphaerospermum</i> sobre material carbonatado	103
Figura 4.16: Microfractografia da superfície das amostras, mostrando carbonatos de cálcio solubilizados	104

Figura 4.17: Microfractografia da superfície das amostras, mostrando a presença de contaminação por bactérias	104
Figura 4.18: Microfractografia da superfície das amostras da fase argamassada do concreto, mostrando a presença de portlandita e mica	105
Figura 4.19: Microfractografia da superfície das amostras da fase argamassada do concreto, mostrando a presença de quartzo, com evidências de solubilização e morfologias semelhantes à do gesso	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1: Ácidos normalmente envolvidos na deterioração do concreto	36
Quadro 2.2: Classificação nutricional dos principais grupos de microrganismos	41
Quadro 2.3: Ação dos ácidos orgânicos provenientes de fungos, sobre os elementos de materiais minerais	55
Quadro 2.4: Produtos de deterioração, provenientes da ação de fungos, sobre os elementos de materiais minerais	56
Quadro 4.1: Valores do pH das amostras da fase argamassada do concreto submetidos à carbonatação acelerada	93
Quadro 4.2: Identificação, dos compostos presentes nas amostras da argamassa do concreto, através da DRX	98
Quadro 4.3: Identificação, dos compostos presentes nas amostras da argamassa do concreto, através da ATD	106
Quadro 4.4: Identificação dos teores de CO ₂ e água de alta e baixa temperatura, presentes nas amostras da argamassa do concreto, através da TG	106
Quadro 4.5: Análises químicas das amostras da argamassa do concreto	107
Quadro 4.6: Resultado do cálculo mineralógico das amostras de argamassa do concreto	108
Quadro 4.7: Equilíbrio dos óxidos, através do cálculo mineralógico, das amostras da argamassa do concreto	109
Quadro A.1: Ensaio de caracterização química do cimento	129
Quadro A.2: Ensaio de caracterização física do cimento	129
Quadro A.3: Ensaio de caracterização da areia	130
Quadro A.4: Ensaio de caracterização da pedra britada n.º 1	130
Quadro A.5: Resultados dos ensaios de resistência à compressão do concreto experimental selecionado	131
Quadro A.6: Resultados dos ensaios de resistência à compressão do concreto estudado.	131
Quadro A.7: Resultados dos ensaios de resistência à compressão da argamassa do concreto	132
Quadro A.8: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica do concreto	132
Quadro A.9: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto	133
Quadro B.1: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto AR, antes de serem carbonatados	134
Quadro B.2: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto AR, após carbonatação	134
Quadro B.3: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto AL, antes de serem carbonatados	135
Quadro B.4: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto AL, após carbonatação	135
Quadro B.5: Resultados das medidas da profundidade de carbonatação	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Resultados médios dos valores das resistências à compressão do concreto em estudo e de sua argamassa	82
Tabela 3.2 : Resultados médios dos valores de absorção, de índice de vazios e de massa específica do concreto em estudo e de sua argamassa	82
Tabela 4.1: Resultado médio das medidas da profundidade de carbonatação e coloração da face externa das amostras da argamassa do concreto	94
Tabela 4.2: Resultados médios dos valores de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto, antes e após carbonatação	95
Tabela 4.3: Contagem do número de esporos do <i>Cladosporium sphaerospermum</i> .	96

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ϕ	diâmetro
λ	comprimento de onda
θ	ângulo de difração
μm	micrômetro (10^{-6} m)
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	amostra da argamassa do concreto carbonatada
ACI	American Concrete Institute
ACL	amostra da argamassa do concreto carbonatada, moldada sobre superfície lisa
ACR	amostra da argamassa do concreto carbonatada, moldada sobre superfície rugosa
AFm	sulfoaluminato de cálcio pobre em enxofre
AFt	sulfoaluminato de cálcio rico em enxofre
AL	amostra da argamassa do concreto, moldada sobre superfície lisa
AL1	amostra da argamassa do concreto moldada, sobre superfície lisa inoculada
AL2	amostra da argamassa do concreto moldada sobre superfície lisa não inoculada e submetida ao ambiente de incubação
AR	amostra da argamassa do concreto, moldada sobre superfície rugosa
AR1	amostra da argamassa do concreto, moldada sobre superfície rugosa inoculada
AR2	amostra da argamassa do concreto, moldada sobre superfície rugosa não inoculada e submetida ao ambiente de incubação
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial
C_2S	silicato bicálcico
C_3A	aluminato de cálcio
C_3AH_6	aluminato de cálcio hidratado
C_3S	silicato tricálcico
$\text{C}_4\text{A} \cdot \bar{\text{S}}\text{H}_{18}$	monosulfoaluminato de cálcio hidratado
C_4AF	ferro-aluminato tetra cálcio
$\text{C}_6\text{A} \cdot \bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	trisulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita
$\text{C-A} \cdot \bar{\text{S}}\text{-H}$	sulfoaluminato de cálcio hidratado
CAH_{12}	aluminato de cálcio hidratado
C-A-H_n	aluminatos de cálcio hidratados
CETIC	Comité d'Estudes Techniques des Industries Cimentières
CH	portlandita ou hidróxido de cálcio
CP	corpo-de-prova

CPII E-32	Cimento Portland composto
C-S-H	silicatos de cálcio hidratados
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Sistema por Dispersão de Energia
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura ou Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	mega Pascal
nm	nanômetro ($10^{-3}\mu\text{m}$)
°A	Angstrom
°C	graus Celsius
pH	potencial hidrogeniônio, avalia a acidez/alcalinidade de uma substância
RILEM	Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systèmes de Construction et Ouvrages
TG	Termogravimetria
toor	unidade de pressão equivalente a 1/760 atmosfera
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE COMPOSTOS E ELEMENTOS QUÍMICOS

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	etringita
Al	alumínio
$\text{Al}(\text{OH})_3$	gibbsite ou hidróxido de alumínio
Al_2O_3	óxido de alumínio
Ca	cálcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	portlandita ou hidróxido de cálcio
CaCO_3	carbonato de cálcio
CaO	óxido de cálcio
CaSO_4	sulfato de cálcio ou gesso
Cl	íon cloreto
CO_2	dióxido de carbono
Fe	ferro
Fe^{+3}	íon ferro
Fe_2O_3	trióxido de ferro
H_2O	água
H_2SO_4	ácido sulfúrico
HCl	ácido clorídrico
HNO_3	ácido nítrico
K	potássio
K_2CO_3	carbonato de potássio
K_2O	óxido de potássio
Mg	magnésio
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	magnésia ou hidróxido de magnésio
MgSO_4	sulfato de magnésio
MnO	óxido de manganês
Na	sódio
Na_2CO_3	carbonato de sódio
Na_2O	óxido de sódio
Na_2SO_4	sulfato de sódio
NaCl	cloreto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
NO_2^-	ânion nitrito
NO_3^-	ânion nitrato
S^{--}	íon sulfeto
SiO_2	óxido de silício

SO_3^-

SO_4^{-2}

TiO_2

ânion sulfito

ânion sulfato

óxido de titânio

IMPACTO DA COLONIZAÇÃO DO FUNGO *Cladosporium sphaerospermum* SOBRE ARGAMASSA DO CONCRETO¹

Sayonara Maria de Moraes Pinheiro²

RESUMO

Para atender às necessidades de durabilidade das obras de concreto, é de fundamental importância o conhecimento dos diversos mecanismos de deterioração a que o material está sujeito.

Entre os diversos mecanismos de deterioração do concreto, a biodeterioração é um dos mais recentemente observados. O estudo do mecanismo é complexo, multidisciplinar e envolve conhecimento nas áreas de materiais, mineralogia, química e microbiologia.

Tendo em vista a importância do mecanismo e o seu impacto na durabilidade das obras de concreto, esta pesquisa foi desenvolvida com a finalidade de observar os impactos estético e microestrutural, da colonização isolada do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, sobre a fase argamassada do concreto.

Neste trabalho é apresentada uma ampla revisão bibliográfica, onde são abordados aspectos inerentes ao material, aos microrganismos, aos tipos de mecanismos, às medidas preventivas e de tratamento contra a biodeterioração, bem como às técnicas de análise da microestrutura do concreto.

A metodologia utilizada foi constituída pela inoculação da fase argamassada do concreto com esporos do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, cujo desenvolvimento microbiológico causa a formação de manchas escuras, sobre a superfície do material (impacto estético).

O impacto da colonização do fungo na microestrutura do material foi avaliado através das técnicas clássicas de análise da microestrutura: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com sistema por dispersão de energia, termogravimetria, análise térmica diferencial, análise química e cálculo mineralógico, que permitiram detectar a solubilização de carbonatos de cálcio, evidenciando o início de uma biodeterioração química do material.

¹ Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES sob orientação da Prof^a. Dr.^a Moema Ribas Silva.

² Engenheira Civil, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFES. E-mail: sayonarammp@escelsa.com.br ou sayonarammp@uol.com.br

IMPACT OF THE FUNGI *Cladosporium sphaerospermum* COLONISATION ON THE CONCRETE MORTARS³

Sayonara Maria de Moraes Pinheiro⁴

ABSTRACT

The understanding of the different deterioration mechanisms, which can attack the concrete, is highly relevant to predict, prevent or minimize the deterioration of the concrete constructions.

Among the several deterioration mechanisms of concrete, the biodeterioration is one of the more recently observed. The full description of the biodeterioration of concretes is very complex and involves the necessity for synthesis of information from diverse disciplines and cross specialization.

The main objective of this study was to observe the aesthetic and microstructural impacts of the *Cladosporium sphaerospermum* colonisation on the concrete mortars.

This work includes a literature review of the microstructure of materials, kinds of microorganisms and their metabolisms, types and mechanisms of biodeterioration, preventive measures and treatment against the biodeterioration, and techniques for analysing microstructure of concrete.

The methodology used consists of inoculating the concrete mortars with spores of fungus *Cladosporium sphaerospermum*, which produces a dark and large stain on the surface of the material (aesthetic impact).

The impact of the fungus on the material microstructure was evaluated by using the following techniques: XRD, SEM/EDS, TG, DTA, chemical analysis and mineralogical calculation. These techniques allowed detecting the calcium carbonates solubilisation as well as the evidence of the beginning of a chemical biodeterioration of the concrete.

³ Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES sob orientação da Prof^a. Dr.^a Moema Ribas Silva.

⁴ Engenheira Civil, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFES. E-mail: sayonarammp@escelsa.com.br ou sayonarammp@uol.com.br

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

O concreto é o material de construção civil de maior uso na atualidade. Pode-se observar o seu uso em edificações industriais, comerciais e residenciais, e também em obras de arte, como pontes e viadutos, em barragens, em aquedutos e em monumentos históricos. Encontra-se, normalmente, exposto à ação do meio ambiente, muitas vezes agressivo e que, através de uma ação sinérgica, proporciona a deterioração parcial ou total do material, reduzindo a sua durabilidade e o seu desempenho.

A questão da durabilidade das obras de concreto é muito ampla, envolve critérios que abrangem desde a sua capacidade estrutural até o seu aspecto estético, incluindo fatores como o aparecimento de fissuras, eflorescências e manchas que, inicialmente, não levam as obras de concreto a um estado de falência, mas são, na maioria das vezes, inaceitáveis pelo mercado consumidor.

Visando aumentar o desempenho e a durabilidade das obras de concreto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na área, com o intuito não só de melhor conhecer diversos mecanismos de deterioração como também de desenvolver métodos de prevenção e tratamento.

Entre os diversos mecanismos de deterioração do concreto, a biodeterioração é um dos mais recentemente observados. Seu estudo tem sido objeto de algumas pesquisas, nas últimas décadas, a partir do momento em que foi constatada a sua ocorrência em meios distintos, com a atuação de diversos tipos de microrganismos e a correspondente ação decisiva na deterioração do concreto em ambientes de esgoto (PARKER, 1945; ANDRADE, 1972) e em túnel metroviário, cujo solo foi contaminado por hidrocarbonetos (SHIRAKAWA, 1997b, 2000).

O mecanismo de biodeterioração é complexo e multidisciplinar, dependendo da interação sinérgica de fatores intrínsecos ao material, ao meio ambiente e à comunidade microbológica presente. Geralmente, inicia-se com a fixação dos microrganismos sobre o material, o qual é utilizado, inicialmente, como suporte para o desenvolvimento de biofilmes.

A formação desses biofilmes proporciona, à superfície, uma aparência esteticamente indesejável, sendo denominada por muitos pesquisadores de biodeterioração estética (KUMAR;KUMAR, 1999; DUBOSC, 2000).

Geralmente, após o estabelecimento dos microrganismos sobre o material, observa-se o desenvolvimento da biodeterioração química, ocasionado ora pela reação dos produtos metabólicos com os constituintes do material suporte (biodeterioração química não assimilatória), ora pela utilização dos constituintes do material pelo metabolismo da comunidade microbiológica presente (biodeterioração química assimilatória).

A biodeterioração pode ser observada não somente no concreto mas também em outros materiais de construção civil como a madeira, o metal, a pedra e os revestimentos de argamassa e tinta. As pesquisas desenvolvidas nessa área são recentes e isoladas, concentradas, principalmente, em estudos de monumentos históricos feitos de pedras naturais.

A necessidade de melhor compreender o mecanismo de biodeterioração e a inter-relação entre os diferentes tipos de materiais de construção levou a comunidade científica, através da RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systèmes de Construction et Ouvrages), a criar, em 1998, o TC 183-MIB (Technical Committee Microbial Impacts on Building Materials), com a finalidade de estudar o impacto da presença de microrganismos sobre os materiais de construção, bem como as técnicas de prevenção e tratamentos indicados.

Tendo em vista a importância do mecanismo de biodeterioração e o seu impacto na durabilidade das obras de concreto, esta pesquisa foi desenvolvida com a finalidade de observar o impacto estético e microestrutural da colonização isolada do fungo *Cladosporium sphaerospermum* sobre a argamassa do concreto, uma vez que esta é a fase do concreto mais sensível à ação do microrganismo.

Foram utilizadas as seguintes hipóteses de trabalho: (i) a colonização do fungo desenvolveria, inicialmente, uma biodeterioração estética e (ii) à medida que os produtos metabólicos fossem sendo produzidos, a microestrutura da argamassa do concreto sofreria alterações, apresentando produtos que evidenciassem uma biodeterioração química do material.

A pesquisa é apresentada em 5 Capítulos, além da Introdução.

O Capítulo 2 consta da revisão bibliográfica sobre o assunto, onde são abordados temas concernentes ao concreto, aos conceitos básicos de microbiologia, aos tipos e mecanismos de biodeterioração, às medidas preventivas e corretivas contra a biodeterioração e às técnicas de análise da microestrutura do concreto.

A metodologia utilizada para avaliação do impacto estético e microestrutural da colonização de microrganismos sobre a argamassa do concreto, bem como os parâmetros referentes ao concreto e ao inóculo, são descritos no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados do programa experimental, já especificados no capítulo anterior.

O Capítulo 5 aborda as conclusões obtidas a partir dos resultados da avaliação do impacto estético e da análise da microestrutura da fase argamassada do concreto.

As recomendações para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 6.

Para melhor compreensão do mecanismo de biodeterioração, esta revisão bibliográfica aborda, inicialmente, conhecimentos básicos sobre a estrutura e a microestrutura do concreto, as principais atividades metabólicas dos microrganismos e a interação entre o concreto e as atividades metabólicas, fatores que proporcionarão o desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração. Em uma outra etapa, são abordadas as medidas preventivas e corretivas, bem como a apresentação de técnicas de estudo da microestrutura do concreto que permitem a verificação da ocorrência do mecanismo.

2.1 CONCRETO

2.1.1 Microestrutura do concreto

O concreto é um material constituído por uma mistura de cimento, agregado miúdo, agregado graúdo e água, podendo, ainda, ser incluídos nessa mistura aditivos químicos e adições minerais. Sua estrutura é altamente complexa e o conhecimento das relações estrutura x propriedades ainda não é completo. Entretanto, é essencial que se entenda que as propriedades do concreto, tais como resistência, módulo de deformação, retração, fluência e durabilidade, estão diretamente relacionadas com a estrutura e a microestrutura do material.

Macroscopicamente, o concreto pode ser considerado um material bifásico, constituído de partículas de agregado dispersas em uma matriz de cimento. No nível microscópico, a estrutura se torna mais complexa. Além da distribuição não homogênea, das duas fases observadas macroscopicamente, nota-se que, em algumas áreas, a massa de pasta se apresenta tão densa como nos agregados, enquanto que em outras é altamente porosa (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

A área porosa ocorre, geralmente, na vizinhança do agregado, e apresenta, em outros locais do sistema, uma estrutura muito diferente daquela na interface com o agregado. Essa interface é

tratada, geralmente, como a terceira fase da estrutura do concreto, denominada zona de transição.

Essa região é, geralmente, mais fraca que as outras duas fases do concreto, exercendo uma influência muito maior sobre o comportamento mecânico (por ser um local suscetível à formação de microfissuras) e sobre a durabilidade do concreto (MONTEIRO, 1993).

Assim, a estrutura do concreto deve ser analisada observando-se os seguintes aspectos:

- a existência da zona de transição, constituída pela região interfacial entre as partículas de agregado e a pasta;
- a natureza multifásica das fases agregado e pasta, constituídas por diferentes tipos e quantidades de sólidos, poros e microfissuras;
- a hipótese de estrutura não estável, pois tanto a fase pasta como a zona de transição estão sujeitas a modificações, dependendo do tempo, da umidade e da temperatura ambiente (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Fase agregado

A fase agregado é, predominantemente, responsável pela massa unitária, pelo módulo de deformação e pela estabilidade dimensional do concreto. Essas propriedades são consequência direta da densidade e da resistência do agregado e são avaliadas mais por suas características físicas do que por suas características químicas e mineralógicas propriamente ditas (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Fase pasta endurecida

A fase pasta endurecida é constituída, geralmente, pela mistura da água com o cimento Portland, que é constituído pelo clínquer, composto, basicamente, pelos minerais C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF ¹ e uma pequena quantidade de sulfato de cálcio. Atualmente, alguns compostos, como escórias de alto forno e micro sílica, são adicionados ao cimento Portland, com diferentes propósitos (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

¹ São empregadas na química do cimento as seguintes abreviações: C=CaO; S=SiO₂; A=Al₂O₃; F=Fe₂O₃; S̄=SO₃; H=H₂O.

Durante a hidratação do cimento, os componentes anidros entram em contato com a água, gerando produtos hidratados, com características de pega e endurecimento. Através do mecanismo de dissolução-precipitação, os componentes anidros geram íons em solução que, ao se recombinarem, formam os produtos hidratados da pasta de cimento, passando, primeiramente, por um processo de cristalização e posteriormente por entrelaçamento, proporcionando a adesão entre eles (MONTEIRO, 1993).

Há várias hipóteses para a hidratação do cimento e entre elas pode-se citar a teoria de Scrivener, segundo a qual a formação dos produtos hidratados da pasta de cimento pode ser dividida em três estágios: período inicial, período intermediário e período final (TAYLOR, 1986).

No **período inicial**, até 3 h do início da hidratação, os grãos anidros de cimento tendem a se flocular na água, formando uma membrana gelatinosa ao redor dos grãos. A uma certa distância dos grãos, observa-se a formação do trissulfatoaluminato de cálcio (etringita – AFt), externamente à superfície do gel (Figura 2.1b).

O **período intermediário** compreende o intervalo de 3 a 20-30 h e caracteriza-se pela alta reatividade entre os compostos, quando se processam cerca de 30% das reações do cimento. Nesse período, pode-se observar a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), do hidróxido de cálcio (portlandita - CH), do trissulfatoaluminato de cálcio (AFt) e do monossulfatoaluminato de cálcio (AFm) (Figuras 2.1c, 2.1d e 2.1e).

Após o período de 20-30 h, inicia-se o **período final** da hidratação da pasta de cimento. Nesse período as reações são mais lentas e observa-se a formação do C-S-H interno, crescendo gradualmente, de forma a preencher os espaços vazios, a formação do CH nos espaços anteriormente preenchidos por água e a formação do AFm, resultado da reação da água com as fases aluminato e ferrita, junto com a decomposição da fase AFt (Figura 2.1f).

A zona de transição

A zona de transição é uma camada delgada de 10 a 50 μm de espessura localizada ao redor dos agregados. A microestrutura dos produtos hidratados é diferente da existente na pasta devido a uma relação água/cimento superior, causada por uma exsudação interna. Os grãos de cimento se dissolvem em íons, que se precipitam em cristais maiores, com morfologia melhor

definida, devido ao maior teor de água e à porosidade existentes na região. Os hidróxidos de cálcio assim cristalizados têm uma orientação preferencial, perpendicular à superfície do agregado, formando um filme irregular, em algumas partes da interface, onde são definidos prováveis planos de clivagem na estrutura (MONTEIRO, 1993).

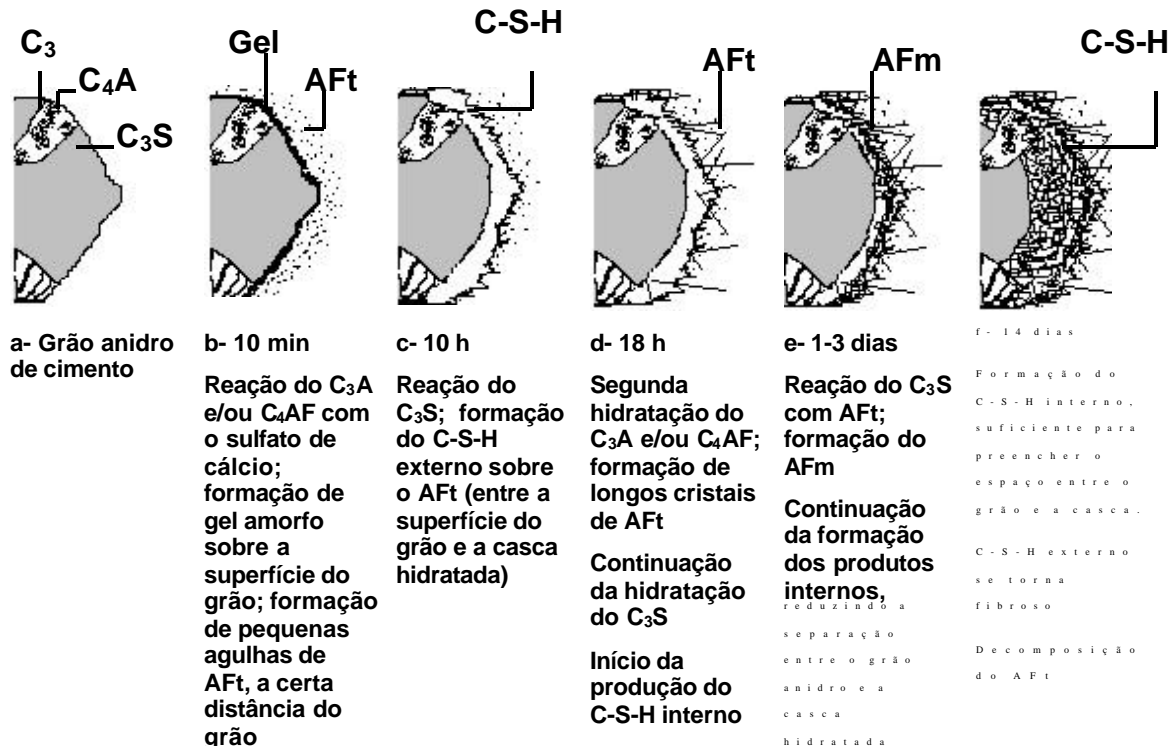
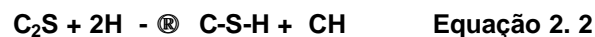
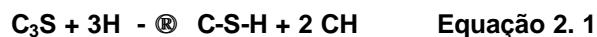


Figura 2.1: Desenvolvimento microestrutural da hidratação do cimento Portland (SCRIVENER, 1989).

2.1.2 Principais produtos hidratados da pasta de cimento

Silicato de Cálcio - C-S-H

O silicato de cálcio hidratado, C-S-H, constitui de 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 1994). Sua composição não é bem definida, apresentando uma relação Ca/Si entre 1,7 e 2,0, para pastas de cimento com relação água/cimento de 0,3 a 0,6 e idades que variam entre 3 dias e 23 anos. Sua morfologia varia de uma massa amorfa a fibras pouco cristalinas. Esse composto é responsável pela resistência mecânica da pasta de cimento. A hidratação dos silicatos de cálcio pode ser mostrada, esquematicamente, pelas Equações 2.1 e 2.2 (MONTEIRO, 1993).



Diamond (1986), partindo de observações feitas nas pastas de cimento Portland, propôs uma classificação para o C-S-H em quatro tipos morfológicos: Tipo I (aciculares ou farpas), Tipo II (reticulados ou colméias), Tipo III (pequenos discos ou esferas) e Tipo IV (áreas densas)

Além dos tipos morfológicos de C-S-H propostos por Diamond, o surgimento de outras morfologias, durante os períodos intermediário e final da hidratação da pasta de cimento, foi observado por diversos pesquisadores, conforme comentado por Taylor (1986).

Os tipos morfológicos de C-S-H, observados no período intermediário da hidratação da pasta de cimento, apresentam-se, algumas vezes, sob a forma de fibras distribuídas radialmente na superfície dos grãos de cimento (Tipo I). Outras vezes se apresentam sob a forma de colméias e reticulados (Tipo II), ou em forma de protuberâncias que lembram rosetas ($\phi = 2\mu\text{m}$), bem como sob a forma de camadas sobre os grãos de cimento, imersos na fase AFt. No período final da hidratação da pasta de cimento, o C-S-H, em camadas, cresce externamente (espessuras = 8-10 μm), para continuar a crescer internamente, de forma a preencher, gradualmente, os espaços deixados pela fase anidra dissolvida do grão de cimento. Posteriormente, através de reações topoquímicas, o C-S-H se torna mais denso, surgindo então a morfologia Tipo IV identificada por Diamond (TAYLOR, 1986).

Hidróxido de Cálcio - CH

Os cristais de hidróxido de cálcio, também chamados de portlandita, constituem 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 1994). É um composto com estequiometria bem definida, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que tende a formar cristais grandes, sob diferentes formas, como por exemplo placas hexagonais. Dependendo do espaço disponível, da temperatura de hidratação e das impurezas, a sua morfologia pode ser alterada, apresentando, desde formas não definidas até pilhas de placas, placas geometricamente bem definidas, passando por filmes amorfos, placas finas e agulhas, entre outros.

O hidróxido de cálcio possui uma área específica menor que o C-S-H, contribuindo de forma limitada, para a resistência mecânica da pasta. Além disso, possui maior solubilidade em

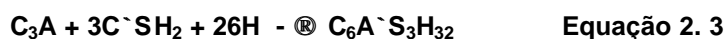
meios ácidos do que o C-S-H, tornando-se desfavorável a resistência química da pasta a esses meios (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

A formação do CH se inicia no período intermediário da hidratação da pasta de cimento, geralmente se apresentando sob forma de placas hexagonais, e contribui para o preenchimento dos espaços entre as camadas de C-S-H. Durante o período final da hidratação, o CH continua a ser formado, apresentando-se sob a forma de grandes cristais (>10µm) ou de microcristais, dependendo do espaço disponível para sua formação (TAYLOR, 1986).

Sulfoaluminatos de Cálcio – AFt e AFm

Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida. O trissulfoaluminato de cálcio hidratado, etringita ($C_6A \bar{S}_3H_{32}$), é formado no estágio inicial da hidratação da pasta de cimento, através da reação do C_3A com o sulfato de cálcio e a água, transformando-se, posteriormente, em monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($C_4A \bar{S}H_{18}$) e tornando o concreto suscetível ao ataque de sulfatos (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

As reações que originam os sulfoaluminatos de cálcio podem ser resumidas pelas Equações 2.3 e 2.4 (MONTEIRO, 1993).



A fase AFt se forma durante o período inicial da hidratação da pasta de cimento, apresentando-se sob forma acicular (comprimento = 250nm e $\phi = 100$ nm) (DALGLEISH, *et al.*, 1982 *apud* TAYLOR, 1986), distribuída a uma certa distância dos grãos e, com o passar do tempo, retorna à sua superfície, com uma distribuição irregular.

Durante o período intermediário, a fase AFt, através da redissolução do C_3A e da fase ferrita, cristaliza-se sob a forma de finas agulhas (comprimento = 1-2µm, podendo chegar a 10 µm) e, devido à baixa concentração de sulfatos, dá lugar também à formação dos monossulfoaluminatos de cálcio hidratado (AFm).

No período final da hidratação da pasta de cimento, com a decomposição da fase AFt, observa-se a formação do AFm como resultado da reação das fases aluminato e ferrita. (TAYLOR, 1986).

2.1.3 Ações sobre o concreto

A deterioração do concreto é de natureza complexa, podendo ser atribuída a fatores externos e internos ao próprio material. Geralmente, esses fatores são sinérgicos, aumentando a possibilidade de deterioração do material.

Entre os fatores externos podem ser destacados: a existência de substâncias agressivas, tais como, a composição química do lençol freático e a natureza do solo em contato; as condições climatológicas, como umidade, temperatura, gelo e degelo e as condições favoráveis ao desenvolvimento microbiológico, entre outros (BICZOK, 1972; RIBAS SILVA, 1994; DELOYE, 1997).

Outros fatores essenciais para o desenvolvimento da deterioração do concreto são aqueles inerentes ao próprio material, como sua composição mineralógica, sua forma de fabricação, sua estrutura, sua porosidade, sua idade, entre outros.

Os mecanismos de ação deletéria podem ser químicos, físicos ou mecânicos. As causas de deterioração mecânica podem ser exemplificadas pelo impacto, pela abrasão, pela erosão ou pela cavitação agindo sobre o material. As causas físicas compreendem os efeitos de altas temperaturas, as diferenças de coeficientes de dilatação térmica entre agregado e pasta de cimento e a alternância de congelamento e degelo. As causas químicas de deterioração podem ser internas ao material ou externas, como o ataque químico devido à ação de íons agressivos, como cloretos, sulfatos, dióxido de carbono, entre outros (NEVILLE, 1997).

De uma forma geral, todas as influências que favorecem a deterioração do concreto decorrem do transporte de fluidos no interior do concreto, de forma que a magnitude com que o mecanismo se processa é controlada pela maior ou menor facilidade de penetração dos agentes agressivos, geralmente dissolvidos em líquidos, ou sob a forma de gases, no interior do material. O transporte, através da difusão e da absorção, está diretamente relacionado com o sistema de distribuição dos poros e capilares do concreto (ILLSTON, 1994).

A deterioração química do concreto é resultante das interações químicas entre os seus compostos e os agentes agressivos presentes no meio externo. Os agentes agressivos são transportados para o interior do concreto através do sistema de distribuição dos poros e capilares, que reagem com os compostos hidratados de cálcio da pasta de cimento (C-S-H; CH; CAH_n; C-A- \bar{S} -H) promovendo a dissolução dos produtos cimentícios do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Os efeitos físicos, resultantes destas reações químicas, são normalmente o aumento de porosidade, permeabilidade, fissuração e lascamento do concreto.

Entre os diversos mecanismos químicos de deterioração do concreto, que desencadeiam o seu envelhecimento e diminuem a sua durabilidade, destacam-se o fenômeno da carbonatação (NEVILLE, 1987) e os ataques por ácidos, sulfatos e nitratos (BICZOCK, 1972), entre outros.

2.1.3.1 Carbonatação

O mecanismo de carbonatação do concreto é muito complexo e, normalmente, ocorre em presença de umidade, envolvendo uma série de reações químicas entre o dióxido de carbono atmosférico (CO₂) e os produtos hidratados da pasta de cimento. É um mecanismo natural que ocorre em ambientes com diferentes concentrações de CO₂.

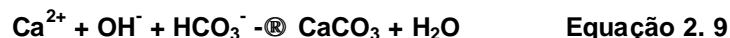
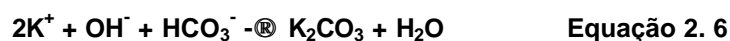
Normalmente o ar atmosférico possui um teor de CO₂ em torno de 0,03% em ambientes rurais, de 0,3% em áreas urbanas e pode alcançar uma concentração de até 1% em ambientes muito poluídos (NEVILLE, 1997).

O gás carbônico atmosférico penetra na estrutura do concreto por difusão, através dos poros capilares, de uma forma lenta, gradual e relativamente uniforme. Reage com os compostos hidratados alcalinos da pasta de cimento, dando origem a um produto principal, o carbonato de cálcio (CaCO₃).

O produto hidratado da pasta de cimento que reage mais rapidamente com o CO₂, é o hidróxido de cálcio -Ca(OH)₂-. Entretanto, as outras fases, como silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e os aluminatos de cálcio hidratados (CAH₁₀ e C₃AH₆), também são suscetíveis à carbonatação, produzindo, além do CaCO₃, o gel de sílica e o gel de alumina (NEVILLE, 1997).

De acordo com Jungermann, o mecanismo de carbonatação exemplificado pelas reações com o Ca(OH)_2 pode ser representado, esquematicamente, pelas seguintes etapas (JUNGERMANN, *et al. apud* NUNES, 1998):

1. difusão do CO_2 para o interior da estrutura porosa da pasta hidratada de cimento;
2. dissolução do CO_2 na água dos poros (Equação 2.5);
3. reação do HCO_3^- com os álcalis existentes na solução intersticial dos poros (Equações 2.6 e 2.7), que atuam como catalizadores;
4. dissolução dos cristais de Ca(OH)_2 , devido à redução do pH ocasionada pelos produtos das reações da etapa anterior (Equação 2.8);
5. cristalização do carbonato de cálcio (Equação 2.9).



Efeitos da carbonatação

A carbonatação propriamente dita não é causa direta da deterioração do concreto, mas tem efeitos determinantes sobre o seu envelhecimento e a sua durabilidade. Entre estes efeitos, podem ser citados, a retração por carbonatação e a despassivação da armadura, que irá concorrer decisivamente para a corrosão das armaduras nas estruturas de concreto armado.

A despassivação da armadura é decorrente da redução do pH da água dos poros da pasta de cimento; inicialmente compreendido entre 12,6 e 13,5, o pH é reduzido, quando submetido à carbonatação, para valores entre 9 e 8,3.

Entretanto, a carbonatação também pode ter algumas conseqüências positivas, entre elas a diminuição da porosidade, através da colmatação dos poros (SILVA, *et al.*, 2002; MEDEIROS; HELENE, 2001), em conseqüência da substituição do Ca(OH)_2 pelo CaCO_3 , que

umenta de volume através da cristalização, preenchendo os poros do concreto (NEVILLE, 1997).

Frente e velocidade de carbonatação

A carbonatação se faz progressivamente, da superfície para o interior do concreto, através da difusão do CO_2 , pelo sistema de poros da estrutura da pasta de cimento hidratada. Essa difusão é um processo lento, gradual e relativamente uniforme que, à medida que penetra no concreto, separa-o em duas zonas com pH distintos. A linha que separa as duas zonas é denominada de frente de carbonatação e está representada na Figura 2.2 (MEDEIROS; HELENE, 2001).

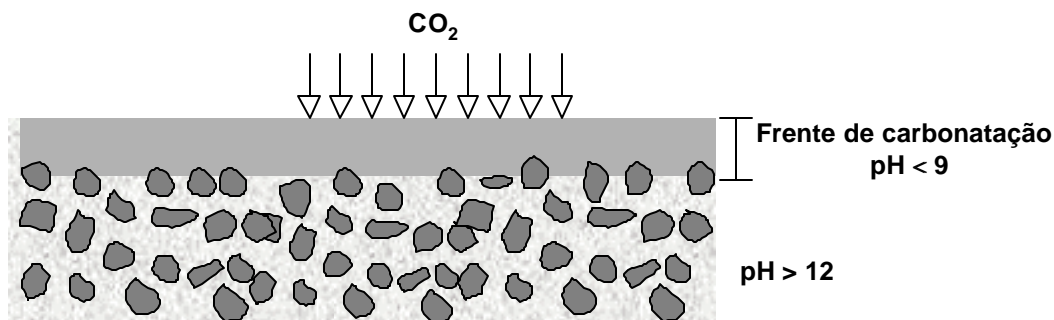


Figura 2.2: Representação esquemática do avanço da frente de carbonatação

A velocidade de propagação da frente de carbonatação é decrescente, porque o CO_2 tem que se difundir através do sistema de poros, incluindo a região já carbonatada da superfície do concreto. Nessa região a difusão vai se tornando mais lenta, quando os poros da pasta de cimento hidratado estiverem preenchidos com água. Se não houver água suficiente, não haverá reação. De uma forma geral, o avanço da frente de carbonatação pode ser expresso pela Equação 2.10 (ILLSTON, 1994; NEVILLE, 1997).

$$D = K \times T^{0,5}$$

Equação 2. 10

onde D = profundidade de carbonatação, em mm
 K = coeficiente de carbonatação, em mm/ano
 T = tempo, em anos

O valor de K depende de diversos fatores, entre eles o grau de saturação do concreto, a estrutura do poro do concreto e o teor de dióxido de carbono no ambiente.

Fatores que influem na carbonatação

Além do sistema de poros e capilares do concreto, responsáveis pela difusão do CO₂ no interior do concreto, outros fatores tais como relação água/cimento, tipo de cimento, umidade e cura atuam, muitas vezes em sinergia, influenciando na magnitude do mecanismo de carbonatação.

Dos fatores que limitam a carbonatação, a relação água/cimento, responsável pela porosidade e pela permeabilidade do concreto, influi diretamente nas vias de acesso do CO₂. Geralmente, a redução da relação água/cimento diminui a taxa de carbonatação (MEDEIROS; HELENE, 2001).

O tipo de cimento concorre para o avanço da frente de carbonatação, uma vez que a quantidade dos produtos alcalinos carbonatáveis necessários às reações de carbonatação são função da composição química do cimento (teor de cálcio) e dos tipos e teores das adições a ele incorporadas (MEDEIROS; HELENE, 2001; ISAIA, *et al.*, 2001; VENQUIARUTO, *et al.*, 2001).

A umidade relativa do ambiente influi fortemente na carbonatação, devido à sua interdependência com a umidade interna do concreto. Quando o ambiente se apresenta completamente saturado, a penetração do CO₂ se torna muito pequena e a carbonatação pode ser considerada desprezível. Porém, em concretos muito secos, a água presente pode não ser suficiente para que se processem as devidas reações. Desse modo, observou-se que a velocidade máxima de carbonatação ocorre em umidades relativas entre 50% e 70% (ILLSTON, 1994; NEVILLE, 1997).

O tipo e o tempo de cura também têm efeitos sobre a carbonatação do concreto. Em geral, a cura seca apresenta maiores profundidades de carbonatação para um mesmo tipo de concreto (NEVILLE, 1997; MARTINS, *et al.*, 2001), enquanto que um maior tempo de cura úmida resulta na redução da profundidade de carbonatação (NEVILLE, 1997).

2.1.3.2 Ataque por ácidos

O concreto de cimento Portland, altamente alcalino, não resiste ao ataque de ácidos fortes ou de compostos que possam dar origem a ácidos.

O contato com ácidos ocorre de diversas formas, sendo as mais comuns (BICZOCK, 1972):

- chuvas ácidas: aquelas que contêm ácido sulfúrico (H_2SO_4), proveniente da reação dos gases sulfurosos² com a umidade ambiente;
- águas de drenagem: águas residuais de minas ou indústrias, que contenham ácidos ou tenham capacidade para produzi-los ao entrar em contato com o concreto;
- águas minerais que contenham quantidades suficientes de dióxido de carbono (CO_2) e/ou sulfetos que possam ser transformados em ácido;
- solos ricos em sulfetos que, por oxidação, formam ácido sulfídrico (H_2S);
- ácidos orgânicos provenientes de processos industriais, de silagens de produtos agrícolas ou da ação metabólica de microrganismos.

O mecanismo de deterioração do concreto, provocado por ácidos, consiste, em primeiro lugar, na dissolução da camada de carbonatos existentes na superfície do concreto, facilitando o processo de lixiviação dos componentes internos. Em seguida, os ácidos reagem com os compostos da pasta hidratada de cimento, formando sais solúveis que são lixiviados pela água, e/ou formando produtos expansivos (BICZOCK, 1972).

Os ácidos que atacam o concreto podem ser de origem orgânica ou inorgânica, reagindo com os compostos da pasta de cimento em diferentes níveis de agressividade. O Quadro 2.1 relaciona os diversos tipos de ácidos que normalmente participam desse processo.

As formas mais comuns de ataque ácido ao concreto, e também as mais agressivas, são as desencadeadas pelo ácido carbônico, pelo ácido sulfúrico e pelo ácido clorídrico (NEVILLE, 1997).

Quadro 2.1: Ácidos normalmente envolvidos na deterioração do concreto (NEVILLE, 1997)

Ácidos orgânicos	Ácidos inorgânicos
Acético	Carbônico
Cítrico	Hidroclórico
Fórmico	Hidrofluórico
Láctico	Fosfórico
Tânico	Sulfúrico

² Gases sulfurosos - gases provenientes da combustão de derivados do petróleo e resíduos gasosos industriais.

2.1.3.3 Ataque por sulfatos

Os sulfatos são os sais derivados do ânion sulfato (SO_4^{-2}), que se encontram freqüentemente, na natureza, sob a forma de sais. Os sulfatos mais agressivos ao concreto são os sulfatos de cálcio, magnésio e sódio, que se fazem presentes nos ambientes através das seguintes formas (BICZOK, 1972):

- de minerais provenientes da decomposição de rochas;
- de dissoluções de materiais orgânicos, envolvendo processos de oxidação por fatores biológicos;
- de contaminação, por processos industriais.

Os mecanismos de deterioração do concreto causados por sulfatos dependem da concentração e da fonte dos íons sulfato presentes na água de contato, bem como da composição da pasta de cimento, envolvendo mecanismos como lixiviação e formação de produtos expansivos (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

As conseqüências do ataque por sulfatos compreendem a desagregação por expansão, a fissuração, a perda de massa e da resistência do concreto, ocasionadas pela redução de coesão da pasta de cimento e pela diminuição da aderência entre pasta e agregado (BICZOK, 1972; MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

As fases do concreto mais suscetíveis ao ataque de sulfatos são o hidróxido de cálcio e as fases portadoras de alumina. Entretanto, dependendo do tipo de sulfato em reação, a fase silicato de cálcio hidratado pode se tornar vulnerável, comprometendo a estabilidade da principal fase cimentícia do material (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

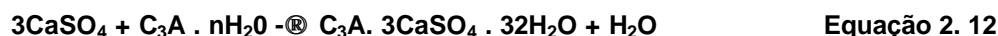
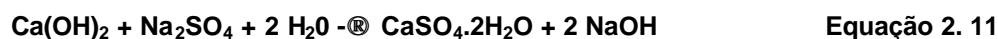
As reações e os compostos, formados pelas diversas fases dos produtos hidratados da pasta de cimento com os sulfatos, podem ser representadas pelas equações 2.11, 2.12, 2.13 e 2.14.

Reações com o sulfato de sódio (Na_2SO_4) ou potássio (K_2SO_4)

Na presença dos sulfatos de sódio (Na_2SO_4) ou potássio (K_2SO_4), as fases hidróxido de cálcio $-\text{Ca}(\text{OH})_2-$ e alumina (C_3AH_n) da pasta de cimento Portland reagem com os íons sulfato, convertendo-se, inicialmente, em sulfato de cálcio (CaSO_4) e, a seguir, em um produto altamente sulfatado e expansivo, a etringita ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$).

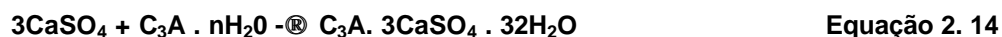
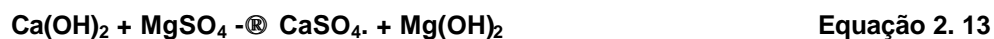
No concreto, a formação de sulfato de cálcio ocasiona a redução da rigidez e da resistência mecânica do material, enquanto que a formação da etringita ocasiona a expansão e fissuração do material (MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

As Equações 2.11 e 2.12 mostram a formação desses compostos através das reações por troca iônica (BARON; SANTEREY, 1982).



Reações com o sulfato de Magnésio (MgSO_4)

As reações das fases aluminato (C_3AH_n) e da fase hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2 - da pasta de cimento Portland com o sulfato de magnésio (MgSO_4) formam produtos semelhantes aos produzidos pela reação com o sulfato de sódio (Na_2SO_4), como se pode mostrar nas Equações 2.13 e 2.14 (BARON; SAUTEREY, 1982). São acompanhadas, entretanto, da produção de hidróxido de magnésio - Mg(OH)_2 -, relativamente insolúvel e pouco alcalino, que compromete a estabilidade da fase C-S-H. (MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).



2.1.3.4 Ataque por nitratos e nitritos

A ação dos nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-) em contato com os compostos hidratados da pasta de cimento produz compostos cálcicos mais solúveis, concreções e incrustações de salitre sobre o material (BICZOK, 1972).

A reação típica dos nitratos com os compostos hidratados da pasta de cimento, pode ser representada pela Equação 2.15.



2.2 MICRORGANISMOS

Os organismos vivos estão divididos em cinco reinos, segundo Robert H. Whittaker (1969): o reino *Monera*, constituído pelos microrganismos procarióticos³; o reino *Protista*, constituído pelos microrganismos eucarióticos⁴ unicelulares; o reino *Plantae*, constituído pelos organismos eucarióticos superiores (plantas fotossintéticas); o reino *Animalia* constituído pelos organismos eucarióticos superiores (animais que ingerem alimentos) e o reino *Fungi*, constituído por organismos que apresentam parede celular mas não apresentam o pigmento fotossintético, sendo necessária a absorção dos nutrientes.

Assim, observa-se que os principais grupos de microrganismos estão presentes em três dos cinco reinos propostos por Whittaker, as bactérias pertencendo ao reino *Monera*, os protozoários e as algas microscópicas ao reino *Protista* e os fungos microscópicos ao reino *Fungi* (PELCZAR, *et al.*, 1996). Eles são encontrados em todos os ambientes naturais, em condições adversas e extremas, às quais adaptam suas necessidades metabólicas.

É interessante ressaltar que são propostos outros modelos de classificação para os microrganismos, como o proposto por Carl Woese em 1977, baseados em estudos com o ácido ribossômico (rRNA), cujas vias de evolução se fazem presentes por intermédio de três ramificações: arqueobactérias, eubactérias e eucariotos (PELCZAR, *et al.*, 1996).

2.2.1 Atividade metabólica

O processo metabólico, do qual os microrganismos obtêm a energia necessária ao seu crescimento e à sua reprodução, depende das fontes de energia e de carbono utilizadas, bem como dos elementos que desempenham o papel de doadores e aceptores de elétrons, nas reações de oxi-redução responsáveis pela obtenção desta energia.

A atividade química do processo metabólico dos microrganismos depende, também, das condições ambientais disponíveis, como as condições de aerobiose e anaerobiose, as reservas de nutrientes, a disponibilidade de água, a temperatura, o pH e a salinidade .

³ Procarióticos: microrganismos com estruturas celulares microbianas que não possuem membrana nuclear (PELCZAR, *et al.*, 1996).

⁴ Eucarióticos: microrganismos com estruturas celulares microbianas que possuem o núcleo separado do citoplasma por uma membrana nuclear (PELCZAR, *et al.*, 1996).

No processo metabólico são utilizadas fontes de energia provenientes da luz ou de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, fontes de carbono provenientes do CO_2 e de compostos químicos orgânicos e doadores de elétrons provenientes de compostos químicos orgânicos e inorgânicos.

Durante o processo metabólico, os microrganismos produzem, além de uma nova estrutura celular, formas gasosas, líquidas, sólidas, alcalinas, ácidos, quelatos e outros compostos que são reduzidos e excretados para fora das células, sendo denominados produtos metabólicos intermediários e finais. Essa atividade da célula microbiótica está representada de forma esquemática na Figura 2.3.

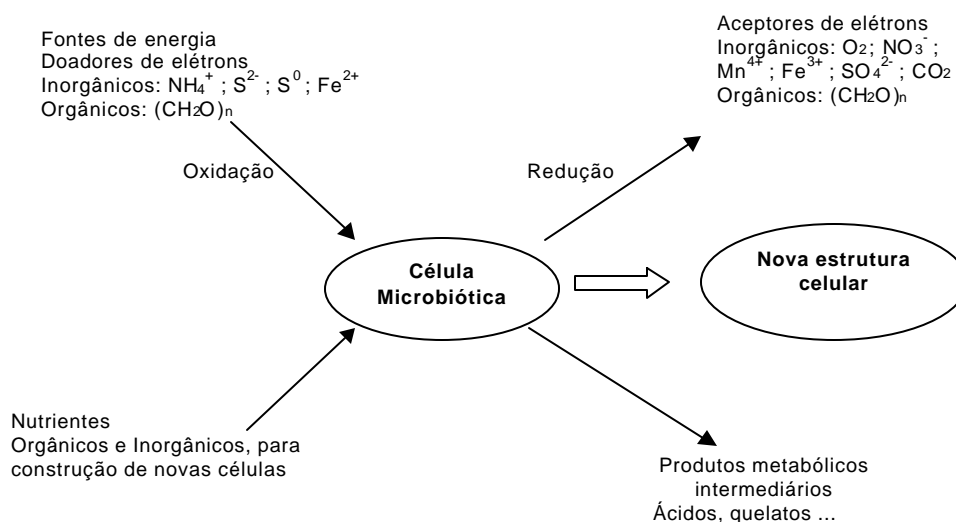


Figura 2.3: Diagrama geral da atividade de uma célula microbiótica (BERTHELIN, 1988).

2.2.2 Classificações nutricional e por tipo de respiração dos microrganismos

Dependendo da natureza das fontes de energia, carbono e doadores de elétrons utilizados no seu metabolismo, os microrganismos podem ser agrupados em seres fototróficos⁵ e quimiotróficos⁶, autotróficos⁷ e heterotróficos⁸, organotróficos⁹ e litotróficos¹⁰ (COOKSON, 1995).

⁵ Fototróficos: microrganismos que utilizam a luz como fonte de energia, no processo metabólico.

⁶ Quimiotróficos: microrganismos que utilizam a energia química como fonte de energia, no processo metabólico.

⁷ Autotróficos: microrganismos que utilizam, como principal fonte de carbono, no processo metabólico, o CO_2 atmosférico.

⁸ Heterotróficos: microrganismos que utilizam compostos orgânicos como principal fonte de carbono, no processo metabólico.

⁹ Organotróficos: microrganismos que utilizam compostos orgânicos como doadores de elétron, no processo metabólico.

¹⁰ Litotróficos: microrganismos que utilizam compostos inorgânicos como doadores de elétron, no processo metabólico.

Por meio da combinação destes termos pode-se nominar os diversos grupos de microrganismos, segundo suas preferências nutricionais, com termos como: fotoautotrófico, fotolitotrófico, quimioautotrófico, quimioorganotrófico, entre outros.

De uma forma geral, costuma-se classificá-los em quatro principais grupos: quimioautotrófico, quimioheterotrófico, fotoautotrófico e fotoheterotrófico, conforme o Quadro 2.2.

Quadro 2.2: Classificação nutricional dos principais grupos de microrganismos (PELCZAR, et al., 1996).

Fonte de energia	Fonte de carbono	Denominação utilizada
Luz	Inorgânica (CO ₂)	Fotoautotrófico
Luz	Orgânica (CH ₂ O) _n	Fotoheterotrófico
Compostos inorgânicos	Inorgânica (CO ₂)	Quimioautotrófico
Compostos orgânicos	Orgânica (CH ₂ O) _n	Quimioheterotrófico

Outro fator importante no processo metabólico é o aceptor de elétron utilizado, que determina o tipo de respiração do microrganismo. Quando se utiliza o oxigênio molecular como aceptor de elétrons, o microrganismo tem uma respiração aeróbia, sendo denominado aeróbio e, quando o aceptor de elétron utilizado é um composto inorgânico (NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₂), o microrganismo tem uma respiração anaeróbia, sendo denominado anaeróbio (BROCK; MADIGAN, 1988).

2.2.3 Os microrganismos e os ciclos bioquímicos

Os microrganismos apresentam uma grande diversidade no seu processo metabólico, sendo de fundamental importância sua presença nos ciclos bioquímicos da natureza. São responsáveis pela biotransferência de materiais e energia no ambiente, bem como pela manutenção do seu equilíbrio (BERTHELIN, 1988).

Entre os ciclos bioquímicos, os microrganismos são fundamentalmente importantes nos ciclos do carbono, do nitrogênio e do enxofre, sendo ativos nos ciclos do fósforo, do ferro, do manganês e envolvidos na transformação de elementos como a sílica, o alumínio, o magnésio, o cálcio, o potássio, entre outros (BERTHELIN, 1988).

Essa biotransferência de materiais na natureza é um mecanismo natural e necessário, que favorece a manutenção e a expansão da vida no planeta e está direta ou indiretamente

relacionado com o envelhecimento e o desgaste de todos os tipos de materiais existentes (KRUMBEIN, 1987).

2.3 BIODETERIORAÇÃO

O envelhecimento e o desgaste natural, que ocorrem em todos os tipos de materiais devido à biotransferência de materiais, pode ser desejável, quando está relacionado ao equilíbrio ambiental, ou indesejável, quando ocorre em materiais em que se deseja uma certa durabilidade (KRUMBEIN, 1987).

Quando as biotransformações dos materiais são desejáveis, contribuindo beneficemente para o homem e para o meio ambiente, são denominadas de *biodegradação* e, quando são deletérias, de *biodeterioração* (ALLSOPP; SEAL, 1986). Já as biotransformações deletérias, induzidas por microrganismos, em materiais metálicos de natureza eletroquímica são denominadas de *corrosão microbológica* (VIDELA, 1981) ou *MIC (microbiologically influenced corrosion)* (WAGNER; LITTLE, 1993).

Os termos biodegradação e biodeterioração foram discutidos e adotados, conforme definido anteriormente, no I Simpósio Latino-Americano de Biodeterioração, em 1992 (SHIRAKAWA, *et al*, 1997c).

Assim, a biodeterioração - mudança indesejável nas propriedades de um material – é causada pela atividade vital de um organismo (HUECK, 1968 *apud* ALLSOPP; SEAL, 1986), atividade esta decorrente da biotransferência de materiais durante os ciclos bioquímicos.

A biodeterioração não ocorre de uma forma isolada, mas depende da interação das condições ambientais, da natureza do material utilizado e da comunidade microbológica presente (KUMAR, KUMAR, 1999).

2.3.1 Tipos de biodeterioração

A biodeterioração pode ser classificada, de uma forma geral, em quatro categorias: biodeterioração física ou mecânica¹¹, biodeterioração estética, biodeterioração química

¹¹ Na Engenharia Civil, o tipo de biodeterioração descrita por Allsoppi; Seal (1996) e Kumar; Kumar (1999) é denominada biodeterioração mecânica por haver uma aplicação de carga externa.

assimilatória e biodeterioração química não assimilatória. Observa-se entretanto que, devido à grande diversidade de microrganismos, de materiais e de condições ambientais, esses mecanismos podem ocorrer separada ou simultaneamente (ALLSOPP; SEAL, 1986; KUMAR; KUMAR, 1999).

Biodeterioração física ou mecânica

A biodeterioração física ou mecânica é o rompimento do material, devido à pressão exercida na sua superfície pelo organismo, durante o seu crescimento ou locomoção. Nesse tipo de biodeterioração, o material não é utilizado como nutriente.

Normalmente, esse tipo de biodeterioração é causado por organismos macroscópicos e, como exemplos, podem ser citadas a destruição de estruturas enterradas, pelas raízes de árvores, e a destruição de cabos elétricos por roedores, entre outros. Exemplos relacionados à participação dos microrganismos não são relatados (KUMAR; KUMAR, 1999).

Biodeterioração estética

A presença de organismos, sobre certos materiais, é inaceitável, pois o crescimento de uma população microbiológica, sobre a superfície de um material, pode alterar sua aparência através da mudança de coloração ou do surgimento de pátinas biológicas que desvalorizam o material. Essa mudança indesejável é denominada biodeterioração estética.

Um exemplo clássico de biodeterioração estética é a formação de manchas escuras causada por microrganismos como as algas, os fungos e as bactérias sobre superfícies de edificações (KUMAR; KUMAR, 1999).

Biodeterioração química assimilatória

Muitas vezes o material é constituído por substâncias que servem de nutrientes para os microrganismos. Assim, os microrganismos danificam o material, utilizando essas substâncias no seu metabolismo. Esse tipo de deterioração é denominado biodeterioração química assimilatória (KUMAR; KUMAR, 1999).

Biodeterioração química não assimilatória

Durante o metabolismo, os microrganismos liberam, para o meio, metabólitos que reagem quimicamente com os constituintes do material, ocasionando a sua deterioração.

A biodeterioração química não assimilatória do concreto, normalmente, é conduzida pela ação de produtos metabólicos ácidos, que reagem com o material, decompondo seus minerais por meio da produção de sais e quelatos, que são posteriormente lixiviados (KUMAR; KUMAR, 1999).

2.3.2 Fatores ambientais

Os microrganismos se desenvolvem em meios específicos, sendo naturalmente selecionados, conforme a disponibilidade ambiental de água, nutrientes e fontes de energia. A temperatura e a concentração de oxigênio, o pH e outros requisitos fisiológicos necessários ao seu desenvolvimento são determinantes no desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração.

Água

Toda forma de vida necessita de água para germinar e reproduzir-se. Assim, a interação da quantidade de água existente no meio, com a capacidade de absorção do material, é fator essencial para o crescimento de determinados microrganismos (SHIRAKAWA, *et al.*, 1998).

A atividade da água¹² determinará o tipo de microrganismo. Assim, os ambientes com alto teor de água livre são propícios ao crescimento de bactérias, enquanto que os fungos se desenvolvem em ambientes com atividade da água de até 0,65 (SHIRAKAWA, *et al.*, 1997a).

A influência do teor de água livre na biodeterioração de materiais é evidenciada pelo desenvolvimento de manchas escuras sobre revestimentos internos ou externos de edificações, ocasionado pelo crescimento de algas (DUBOSC, 2000) e fungos (SHIRAKAWA, *et al.*, 1997a), em regiões submetidas a infiltrações e acúmulo de água (BAÍA; SABBATINI, 2000).

Nutrientes e fontes energéticas

Para o desenvolvimento dos microrganismos, também é necessária a presença de nutrientes e de fontes de energia e carbono. Assim, o microrganismo responsável pelo início da biodeterioração é selecionado, de forma natural, pela disponibilidade destes elementos no ambiente.

¹² Atividade da água- teor de água livre no material disponível para o crescimento de microrganismo.

A fonte de carbono disponível pode ser somente o dióxido de carbono atmosférico, utilizado pelas bactérias autotróficas que, ao excretarem para o meio ambiente a matéria orgânica proveniente de seu metabolismo, possibilitam a utilização destes metabólitos por novos gêneros e espécies de microrganismos, muitas vezes mais agressivos ao material.

São também utilizados, como nutrientes, diversos tipos de matéria orgânica, como os hidrocarbonetos constituintes dos derivados de petróleo (SHIRAKAWA, *et al.*, 1997b), alguns aditivos utilizados no concreto (SHIRAKAWA, *et al.*, 1998) e a sílica constituinte do concreto, que pode ser utilizada no metabolismo das algas diatomáceas (RIBAS SILVA, 1990).

Outras fontes de nutrientes são os poluentes atmosféricos, ricos em ácidos graxos e hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e policíclicos (MITCHELL; GU, 2000) que, ao serem depositados sobre a superfície dos materiais, são utilizados por microrganismos heterotróficos capazes de promover danos ao material (ZANARDINI, *et al.*, 2000).

Outros fatores intervenientes

Fatores como temperatura, pH, concentração de oxigênio e o próprio tempo são determinantes no desenvolvimento e na seleção da comunidade microbológica que pode desencadear o mecanismo de biodeterioração.

Assim, são chamados microrganismos psicrófilos os que se desenvolvem em ambientes com temperaturas próximas de 0°C, mesófilos os que se desenvolvem entre 20°C e 40°C e termófilos aqueles em cujo meio as temperaturas variam entre 45°C e 65°C. Quanto ao pH ambiente, desenvolvem-se nos meios ácidos os microrganismos acidófilos (leveduras e lactobacilos) e nos meios alcalinos os microrganismos basófilos (vibriões) (LECLERC; *et al.*, 1983).

A presença de oxigênio é determinante para a seleção do microrganismo, sendo sua presença fundamental para os microrganismos aeróbicos, como os fungos, e sua ausência determinante para o crescimento das bactérias anaeróbicas (SHIRAKAWA; *et al.*, 1998).

O tempo é outro fator importante, pois nem sempre o meio ambiente é favorável ao desenvolvimento do microrganismo que atuará no processo de deterioração do material, sendo

necessário que outros microrganismos interajam de forma a criar microambientes favoráveis ao seu desenvolvimento.

2.3.3 Bioreceptividade do material

A bioreceptividade é definida como a capacidade oferecida por um material, através de suas propriedades, de ser colonizado por um ou mais grupos de organismos vivos, sem ser necessariamente deteriorado. O termo “colonizado” significa que o material deverá proporcionar aos organismos vivos condições de fixação, multiplicação e desenvolvimento, existindo, assim, uma relação ecológica entre organismo e material (GUILLITTE, 1995).

O potencial bioreceptivo de um material pode ser analisado em função de suas propriedades intrínsecas, ou seja, aquelas inerentes ao próprio material, ou em relação à deposição de partículas ou substâncias estranhas à sua composição original.

Assim, quando um material é colonizado pela primeira vez e suas propriedades permanecem quase inalteradas, esse potencial é denominado de “*bioreceptividade primária*”. Na “*bioreceptividade secundária*”, essas propriedades sofrem uma alteração decorrente da colonização inicial, proporcionando a formação de um novo tipo de colônia. Quando o substrato sofre uma intervenção externa, como tratamentos com biocida e/ou polimento, o material adquire um outro potencial, denominado “*bioreceptividade terciária*” (GUILLITTE, 1995).

A deposição de partículas ou substâncias, tais como solo, poluição ou partículas orgânicas, sobre o material, pode alterar suas características iniciais de bioreceptividade, podendo resultar em um outro tipo de colonização, que pode ou não estar relacionada diretamente às propriedades do material. Assim, quando a colonização depende basicamente da natureza do material depositado, a bioreceptividade é denominada “*bioreceptividade extrínseca*”; quando depende tanto da natureza do material depositado como do próprio material, denomina-se “*bioreceptividade semi-extrínseca*” e, finalmente, quando a bioreceptividade depende unicamente da natureza do material, utiliza-se o termo “*bioreceptividade intrínseca*”(GUILLITTE, 1995).

Desse modo, o potencial bioreceptivo de um material é fundamental para o desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração, pois a suscetibilidade à colonização possibilitará a presença de microrganismos capazes de deteriorar o material.

Estudos recentes demonstram que a bioreceptividade dos materiais de construção civil é altamente variável e que é controlada, primeiramente, pela rugosidade superficial, depois pela porosidade anterior à colonização e pela natureza mineralógica do material (GUILLITTE; DREESEN, 1995), sendo mais resistentes ao ataque dos microrganismos os materiais duros, de superfície polida e de baixa porosidade (GAYLARDE; GAYLARDE, 2002).

A rugosidade superficial é responsável pela ancoragem dos microrganismos sobre o material, enquanto a porosidade, principalmente a porosidade capilar, influi diretamente na absorção e na retenção da água necessária ao metabolismo do microrganismo, tornando-se, assim, uma das principais propriedades do material a favorecer uma colonização (DUBOSC, 2000).

2.3.4 Biofilme

Os biofilmes são ecossistemas microbianos de consistência gelatinosa ou muscilagenosa, de coloração variada, apresentando-se sob a forma de uma película. São formados, necessariamente, por microrganismos vivos com atividade metabólica, na presença de água, e constituídos por substâncias extracelulares compostas de polissacarídeos e produtos ácidos. A decomposição dos microrganismos mortos também contribui para sua formação (SHIRAKAWA, *et al.*, 1998).

Os microrganismos que compõem esse ecossistema consistem em um consórcio complexo de bactérias aeróbias e anaeróbias, algas, fungos e protozoários (SHIRAKAWA, 1999).

A formação do biofilme inicia-se com a adsorção de macromoléculas de proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos, graxos, lipídeos e poluentes sobre a superfície do material. Essas substâncias modificam a superfície do material, alterando sua hidrofobicidade e sua carga elétrica superficial e proporcionam a adesão do microrganismo. Uma vez aderidos ao material, os microrganismos passam a se multiplicar e a produzir uma substância adesiva, gelatinosa, composta predominantemente de exopolissacarídeos (EPS), estabelecendo a formação do biofilme (LEWANDOWSKI; CUNNINGHAM, 1998)

Após estabelecido o biofilme, ele pode proporcionar a fixação de outros microrganismos, a adesão de outras partículas e também se destacar da superfície, criando microambientes com concentrações de pH e oxigênio diferenciadas (SHIRAKAWA, *et al* , 1998).

A seqüência de formação de um biofilme na superfície de um material está esquematizada na Figura 2.4.

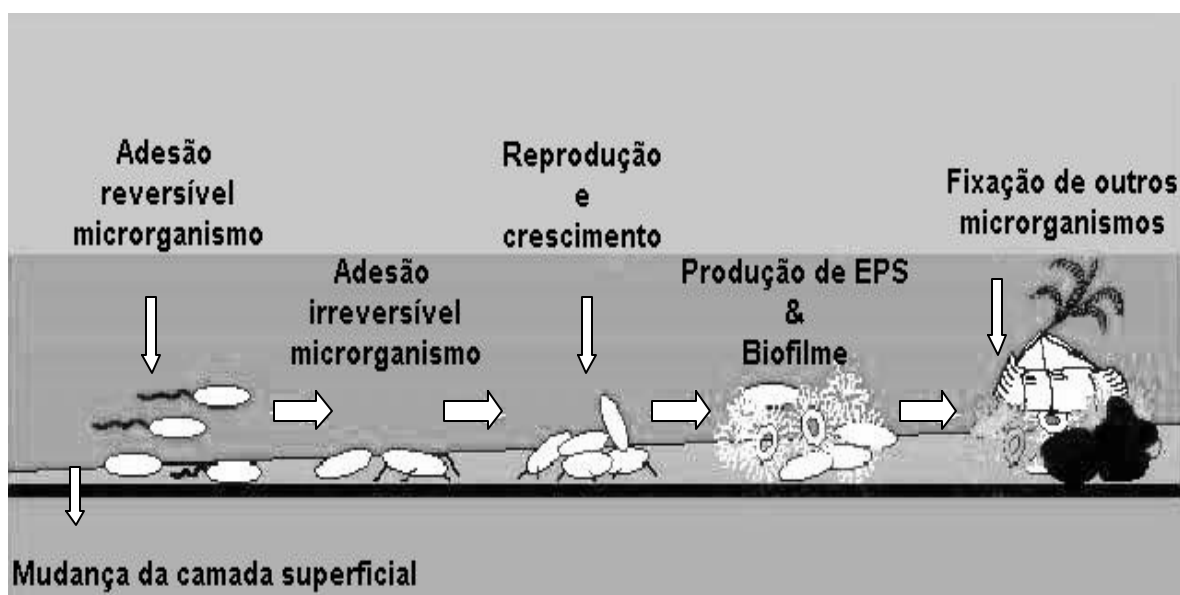


Figura 2.4: Seqüência de formação de biofilme (WIENCEK, 1998)

2.4 BIODETERIORAÇÃO DE MATERIAIS DE NATUREZA MINERAL

Os microrganismos, através do seu metabolismo, atuam de forma direta ou indireta no mecanismo de degradação de rochas, solos e outros materiais mineralogicamente semelhantes, transformando seus minerais em novos compostos químicos, com estruturas menos estáveis (BERTHELIN, 1983). Tais mecanismos envolvem a solubilização e a cristalização dos elementos que levam à degradação e às transformações primária e secundária dos minerais, formando depósito de solos e síntese de novos minerais (ROBERT; BERTHELIN, 1986).

Entre as transformações provenientes da interação química entre mineral e microrganismo, que conduzem à deterioração dos materiais de natureza mineral, encontram-se as transformações do carbonato de cálcio em sulfato de cálcio e da mica em vermiculita. Também são observadas as solubilizações do cálcio e do potássio nas rochas calcárias e nos arenitos, bem como a solubilização da sílica nos grãos de quartzo, devido à ação de bases

orgânicas produzidas durante o metabolismo dos microrganismos, entre outros (BERTHELIN, 1983; ROBERT; BERTHELIN, 1986; BERTHELIN, *et al.*, 1991; LEYVAL; BERTHELIN,1991).

2.4.1 Mecanismos de biodeterioração

Os microrganismos podem causar a deterioração de materiais minerais, através dos seguintes mecanismos: ataque ácido, tensão de sais, complexão e ação do biofilme (SAND; BOCK, 1991a; SHIRAKAWA, 1994).

Ataque ácido

Os ácidos minerais e orgânicos, produzidos pelo metabolismo dos microrganismos, constituem o ataque mais fortemente agressivo aos materiais de natureza mineral.

Entre os ácidos observados, encontram-se os ácidos de natureza inorgânica (sulfúrico e nítrico) e os de natureza orgânica (cítrico, pirúvico e láctico). Esses ácidos reagem com os elementos minerais de materiais como as rochas calcárias e o concreto, promovendo sua dissolução e, conseqüentemente, a deterioração do material.

Tensão de sais

Os ácidos excretados durante o metabolismo dos microrganismos são convertidos em sais, ao reagirem com a matriz do material. Esses sais, em condições de saturação e secagem, podem ocasionar estados de tensão e conseqüente esfoliação do material.

Complexação

Os ácidos orgânicos, excretados pelos microrganismos, podem promover a complexação¹³ de certos metais, tornando disponíveis elementos como o ferro, o potássio, o manganês e o cálcio, através da solubilização dos minerais que os contêm, formando produtos mais facilmente lixiviados pela água.(RESENDE, 2001).

¹³ **Complexação** – Também denominada quelação, é o mecanismo pelo qual certas substâncias químicas podem remover moléculas de metais de vários substratos.

Biofilme

A deterioração dos materiais minerais, devido à formação de biofilmes, está diretamente relacionada à retenção e ao fluxo de água no interior do material.

O produto extracelular excretado pelos microrganismos, durante seu metabolismo, é considerado, inicialmente, hidrofílico, retendo água em sua estrutura e, conseqüentemente, aumentando o teor de água em um material poroso (SAND; BOCK, 1991a).

Entretanto, estudos recentes mostram que, dependendo do microrganismo presente no biofilme, a hidrofobicidade superficial do material está sujeita a alterações, tornando-se hidrófila (algas) ou hidrófoba (fungos e bactérias) e podendo, em algumas situações, funcionar como uma camada impermeabilizante que protege o material. (POLSON, *et al.*, 2002).

Em uma superfície com biofilmes hidrofílicos (algas), os biofilmes funcionam como meio de transporte dos sais dissolvidos através dos poros do material, com cristalização na sua superfície. Já em uma superfície com biofilmes hidrófobos (bactéria e fungos), os biofilmes formam uma camada impermeabilizante que, se por um lado impedem a penetração da água no interior do material, por outro impedem o fluxo inverso, fazendo com que os sais sejam cristalizados no interior do material, acelerando a deterioração do material por expansão e quase sempre promovendo o deslocamento de placas desse material (POLSON, *et al.*, 2002).

Assim, a presença do biofilme na superfície dos materiais pode acelerar os mecanismos de deterioração do material, independente da alteração da hidrofobicidade da superfície colonizada.

2.4.2 Ação sobre os materiais de construção civil

Os materiais de construção civil como concretos (RIBAS SILVA, 1990), argamassas (SHIRAKAWA, 1999), pedras (KUMAR; KUMAR, 1999), tintas (GAYLARDE; MORTON, 1999; GAYLARDE; GAYLARDE, 2000, 2002; SHIRAKAWA, *et al.*, 2002), plásticos (GAYLARDE; MORTON, 1999), madeiras (SPRINGLE, 1996; BRAZOLIN, *et al.*, 2000), materiais cerâmicos (SAND; BOCK, 1991b) e materiais metálicos (STOTT, 1993; BEECH; GAYLARDE, 1999), entre outros, são suscetíveis à colonização de microrganismos capazes de acelerar o mecanismo de envelhecimento do material até a sua deterioração.

O crescimento dos microrganismos que podem causar danos aos materiais de construção civil está diretamente relacionado às condições ambientais a que estão expostos. O principal fator é a umidade ambiente que, além de proporcionar o desenvolvimento dos microrganismos, é responsável por diversos mecanismos de deterioração relacionados, quase sempre, à porosidade do material (RIBAS SILVA, 1995b).

O conhecimento do material, das condições ambientais e dos mecanismos de deterioração a que estão sujeitos durante a vida útil (entre eles a suscetibilidade à biodeterioração), são de fundamental importância para a execução de um projeto que visa a eficiência e a durabilidade da construção.

Os principais microrganismos envolvidos no mecanismo de biodeterioração desses materiais são as algas, as bactérias e os fungos (GAYLARDE; MORTON, 1999). Também estão presentes os protozoários (RIBAS SILVA, 1990) e os líquens (GEHRMANN, *et al.*, 1988; TRAVERSA, *et al.*, 1999; ROSATO; TRAVERSA, 2000; ROSATO; TRAVERSA, 2002).

2.4.2.1 Algas

As algas são microrganismos pertencentes ao reino dos *Protistas*, com estrutura celular eucariótica, sendo classificadas nutricionalmente como seres fotoautotróficos, embora algumas espécies possam crescer heterotroficamente. Quando crescem fotossinteticamente, produzem oxigênio e utilizam dióxido de carbono como a única fonte de carbono (PELCZAR, *et al.*, 1996). Podem ser unicelulares ou multicelulares, apresentando-se sob a forma de colônia ou de filamentos (BROCK; MADIGAN, 1988).

As cianobactérias, conhecidas como algas azuis, são bactérias fototróficas oxigênicas (PELCZAR, *et al.*, 1996) e frequentemente, quando o tema é biodeterioração, são tratadas como algas, sendo, por isso, incluídas neste tópico.

As algas e as cianobactérias crescem sobre as superfícies externas das construções, causando descoloração e deterioração físico-química dos materiais de construção civil. As principais conseqüências desse crescimento são o aparecimento de manchas, a retenção de água e a formação de biofilme, o que favorece o desenvolvimento de outros microrganismos mais agressivos ao material (GAYLARDE; GAYLARDE, 2000).

Devido ao efeito antiestético de seu pigmento, durante muito tempo acreditou-se que os microrganismos fototróficos, como as algas e as cianobactérias, não estivessem diretamente relacionados com a biodeterioração química dos materiais de construção civil, principalmente das rochas (URZI, 1992 *apud* WARSCHEID; BRAAMS, 2000).

Entretanto alguns pesquisadores vêm mostrando, recentemente, que os microrganismos fototróficos desempenham um importante papel na biodeterioração química do material, quer pela ação dos ácidos orgânicos e proteínas excretados durante o seu metabolismo (KUMAR; KUMAR, 1999), quer pela utilização de elementos do material como fonte de nutriente (RIBAS SILVA, 1990).

As algas estão presentes na biodeterioração das tintas que revestem as superfícies externas das edificações (GAYLARDE; MORTON, 1999; GAYLARDE; GAYLARDE, 2000, 2002), na biodeterioração de rochas de monumentos históricos, como o quartzito, as rochas calcárias e o mármore (WARSCHEID, *et al.*, 1996; WARSCHEID; BRAAMS, 2000) e participam, direta ou indiretamente, da dissolução dos minerais constituintes dos materiais de construção civil.

Observou-se a atuação das algas na biodeterioração de minerais constituintes de alguns materiais de construção civil. Sobre o feldspato, sua atuação resulta na formação de hidróxidos de alumínio, que se precipitam nos poros do material; sobre os carbonatos, ocasiona o aumento da taxa de dissolução do ferro, contribuindo para a formação de pátinas e sobre a calcita, resulta na liberação de cálcio (WELTON, *et al.*, 2002).

2.4.2.2 Bactérias

As bactérias são microrganismos pertencentes ao reino dos *Monera*, com estrutura celular procariótica, apresentando-se, morfológicamente, sob as formas esférica, de bastões ou espirais. Vivem de forma isolada, ou em colônias, e podem ser móveis ou imóveis. O tamanho varia de acordo com a espécie, mas a maioria tem aproximadamente 0,5 a 1 μm de diâmetro (PELCZAR; *et al.*, 1996; BROCK; MADIGAN, 1988).

Os principais grupos de bactérias envolvidos na biodeterioração de materiais de construção civil são: (i) bactérias quimioautotróficas sulfo-oxidantes e nitrificantes e (ii) bactérias heterotróficas, inclusive dos actinomicetos (KUMAR; KUMAR, 1999; GAYLARDE; MORTON, 1999).

As bactérias quimioautotróficas têm sua ação biodeteriogênica relacionada à produção de ácidos inorgânicos, que conduzem à deterioração de materiais como o concreto, as argamassas e as pedras.

Bactérias sulfo-oxidantes

Bactérias sulfo-oxidantes como os *Thiobacillus* são responsáveis pela produção de ácido sulfúrico, através da oxidação de sulfetos provenientes de agentes poluentes, dos agregados ou de colonizações biológicas anteriores, como os sulfetos produzidos pelas bactérias sulfo-redutoras: *Dessulfovibrias* e *Dessulfomaculum* (VIDELA, 198).

O ácido sulfúrico produzido pelas bactérias sulfo-oxidantes pode reagir com os constituintes do material formando sulfatos que se precipitam em sua superfície, sob a forma de crostas, podendo ser dissolvidos ou lixiviados. Quando esses sais são depositados no interior dos poros do material e recristalizados, podem formar produtos expansivos que ocasionam fissuras e esfoliações do material (KUMAR; KUMAR, 1999).

Esse mecanismo pode ser encontrado na deterioração de rochas calcárias e arenitos onde o carbonato de cálcio é transformado em sulfato de cálcio (BERTHELIN, 1983; KUMAR; KUMAR, 1999).

No concreto, a biodeterioração pelas bactérias sulfo-oxidantes consiste no ataque do ácido sulfúrico aos constituintes cálcicos da pasta de cimento. As reações são complexas e envolvem fenômenos, desde os induzidos pela lixiviação, até a formação de etringita expansiva no interior dos poros (FERREIRA; ALMEIDA, 1999), causando fissuração, desagregação e perda de resistência mecânica, decorrentes da falta de coesão entre a pasta de cimento e o agregado (NEVILLE, 1997).

Bactérias nitrificantes

Bactérias nitrificantes como as *Nitrossomas* e as *Nitrobacter*, através da oxidação dos compostos de amônia, óxidos e ácidos nitrosos, são responsáveis pela produção do ácido nítrico que, em contato com materiais de construção como cimento, pedras provenientes de rochas ultrabásicas, mármore ou arenitos carbonosos, são capazes de dissolver os componentes cálcicos, formando o nitrato de cálcio solúvel, o que enfraquece sua estrutura (BOCK, 1990; SAND; BOCK, 1991a, 1991b).

A deterioração resultante da ação das bactérias nitrificantes, sobre os materiais de construção civil, normalmente se apresenta sob a forma de solubilização das substâncias cálcicas e de formação de sais solúveis de nitratos e nitritos, que aparecem sob a forma de eflorescências, na superfície do material (BERTHELIN, 1983; KUMAR; KUMAR, 1999).

Em concretos, este mecanismo foi evidenciado pela grande concentração de bactérias nitrificantes encontradas em concreto deteriorado de torres de resfriamento (KIRSTEIN, 1986 *apud* SAND; BOCK, 1991a; KARAVAIKO, 1989 *apud* SHIRAKAWA, 1994). Já em ambiente de laboratório, observou-se uma perda de 3% de massa em blocos de concreto submetidos ao ataque de ácido nítrico produzido por bactérias nitrificantes (BOCK, *et al.*, 1989 *apud* SAND; BOCK, 1991a).

Bactérias heterotróficas

A presença de bactérias heterotróficas no mecanismo de biodeterioração de materiais de construção civil vem sendo detectada constantemente, embora o seu mecanismo não seja bem conhecido.

Geralmente o ataque das bactérias heterotróficas aos materiais de construção é causado pela ação dos ácidos orgânicos, que promovem a lixiviação dos materiais, e pela produção de substâncias extracelulares, modificando a porosidade e a permeabilidade do material, bem como pela descoloração da superfície do material (KUMAR; KUMAR, 1999; GAYLARDE; MORTON, 1999).

2.4.2.3 Fungos

Os fungos são organismos pertencentes ao reino *Fungi*, que obtêm seu alimento por absorção e não possuem clorofila. Podem ser unicelulares, multicelulares, micro e macroscópicos, geralmente quimioheterotróficos (PELCZAR, *et al.*, 1996). Dividem-se em três grupos principais: os fungos filamentosos, as leveduras e os cogumelos (BROCK; MADIGAN, 1988).

A biodeterioração de materiais de construção civil, pela ação dos fungos, está associada ao efeito visual antiestético, ocasionado pela modificação da superfície do material, pela ação dos ácidos orgânicos e inorgânicos, produzidos durante o seu metabolismo, e pela penetração das *hyphae* na estrutura cristalina do material, sendo encontrados até a 8,0 mm de profundidade

(GOMEZ-ALARCON; TORRE, 1994; GAYLARDE; MORTON, 1999; KUMAR; KUMAR, 1999; WARSCHEID; BRAAMS, 2000).

Os fungos presentes nesse mecanismo de deterioração são os filamentosos, caracterizados pela formação de filamentos (*hyphae* - ϕ 5 a 10 μm), formando tufo compactos denominados *mycelium*. Contudo, a presença de leveduras foi também observada em concretos deteriorados (RIBAS SILVA, 1990).

Os principais ácidos produzidos por esses fungos são os ácidos glucônico, cítrico, fumárico e oxálico, que podem solubilizar os minerais das pedras naturais e dos materiais cimentícios, como o alumínio, o cálcio, o sódio, o potássio, o manganês e o ferro, decompondo os silicatos, os feldspatos e as micas desses materiais, conforme mostrado nos Quadros 2.3 e 2.4 (GOMES-ALARCON; TORRE, 1994).

Estudos de Gomes-Alarcon e Torre (1994) mostram que as rochas calcárias são mais favoráveis ao crescimento dos fungos filamentosos, apresentando, com frequência, o carbonato de cálcio deteriorado e os elementos de Ca, Mg, Na e K solubilizados. Já os materiais provenientes de rochas, como o arenito e o granito, são mais resistentes, porém apresentam solubilização de elementos como o Fe, o Al, o Na, o Ca e o K. Entre os minerais, os silicatos, inclusive aqueles que contêm Fe e Mg como as micas biotitas e os feldspatos, são os mais suscetíveis ao ataque fúngico, sendo o quartzo um pouco mais resistente.

Quadro 2.3: Ação dos ácidos orgânicos provenientes de fungos sobre os minerais de arenitos, rochas calcárias e granito. (Adaptado de GOMES-ALARCON; TORRE, 1994)

Rocha minerais	Mecanismo de deterioração ação corrosiva dos ácidos orgânicos	Elemento deteriorado
Arenito	Glucônico Cítrico Oxálico	Solubilização do Fe e Al
Rochas calcárias	Glucônico Cítrico Oxálico	Solubilização de Ca e Mg Solubilização de Na Solubilização de K, Ca e Mg
Granito	Cítrico	Solubilização de Al, Fe e Mg
Silicato (Feldspatos)	Cítrico Oxálico	Solubilização de Al, Ca, Na e K
Silicatos (Biotitas)	Cítrico Oxálico	Dissolução de K, Mg, Fe, Al e Ca
Silicatos (outros)	Glucônico	Solubilização de Fe, Mg, K e Al

Quadro 2.4: Produtos de deterioração provenientes da ação de fungos sobre os minerais de arenitos, rochas calcárias e granito. (Adaptado de GOMES-ALARCON; TORRE, 1994)

Rocha	Mecanismo de deterioração	Elemento cristalizado
Arenito	Formação de cristais de sais que se precipitam na superfície e nos poros do material	Oxalato monohidratado de Ca Oxalato dihidratado de Ca Oxalato de Mg Oxalato Fe Citrato Ca
Rochas calcárias		Oxalato monohidratado de Ca Oxalato dihidratado de Ca Oxalato de Mg Citrato de Mg
Granito		Oxalato monohidratado de Ca Oxalato de Mg
Arenito	Oxidação de minerais	Oxidação do Mn e Fe
Rochas calcárias		Oxidação do Mn e Fe

Entre os fungos filamentosos encontrados na biodeterioração de materiais de construção civil, como as pedras naturais e os materiais cimentícios, destacam-se os gêneros *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium* e *Cladosporium*, que podem atuar associados com outras espécies de fungos, bactérias e algas (GOMES-ALARCON; TORRE, 1994; SHIRAKAWA, 1999; RESENDE, 2001).

Aspergillus

Os fungos do gênero *Aspergillus* participam do mecanismo de biodeterioração de rochas calcárias e arenitos (KUMAR; KUMAR, 1999). No Brasil, foram identificados na biodeterioração de monumentos históricos de pedra natural (RESENDE, 1996, 2001).

Durante ensaios experimentais com *Aspergillus glaucus* em concreto, foi observada a perda de massa do material e um alto nível de liberação de cálcio, indicando a deterioração do material (McCRORMACK, *et al.*, 1996).

Fusarium

Os fungos do gênero *Fusarium* foram encontrados na biodeterioração de rochas calcárias, arenitos e andesito (KUMAR; KUMAR, 1999).

Em laboratório, amostras de concreto expostas à ação do *Fusarium* apresentaram perda de massa e liberação de cálcio. Observou-se também a penetração de *hyphae* no interior da estrutura do concreto (GU, *et al.*, 1998).

Penicillium

O gênero *Penicillium* é facilmente encontrado em substratos de natureza mineral, como pedras naturais e materiais cimentícios, estando presente na biodeterioração de diversos tipos de rochas calcárias, arenitos e andesito (RESENDE, *et al.*, 1996; RESENDE, 1997, 2001; KUMAR; KUMAR, 1999).

Sua presença em concreto deteriorado e as evidências de sua participação na biodeterioração do material foram detectadas em um túnel metroviário, cuja estrutura de concreto deteriorado se encontrava em contato com solo contaminado com óleo diesel (SHIRAKAWA, 1997b).

Cladosporium

Os fungos do gênero *Cladosporium* se fazem presentes na biodeterioração de arenitos, rochas calcárias, granitos, pedra sabão, quartzitos e materiais cimentícios como argamassa e concreto (RIBAS SILVA, 1990, 1995d, 1998; GOMES-ALARCON; TORRE, 1994; SHIRAKAWA, *et al.*, 1995; RESENDE, *et al.*, 1996; KUMAR; KUMAR, 1999).

Em rochas calcárias a biodeterioração se faz presente pela dissolução da calcita, pela formação de cristais de oxalatos que se precipitam na superfície ou no interior dos poros do material e pela oxidação catiônica de minerais como o Mn e o Fe (GOMES-ALARCON; TORRE, 1994).

Nos materiais cimentícios os fungos do gênero *Cladosporium* foram identificados em concreto deteriorado de Brasília (RIBAS SILVA, 1990), sobre revestimento de argamassas utilizado em edificações na região de São Bernardo do Campo e também sobre paredes revestidas com tinta (SHIRAKAWA, *et al.*, 1995, 2002; SHIRAKAWA, 1999).

2.4.3 Impactos dos microrganismos no concreto

O concreto é considerado um material bioreceptivo ao ataque microbiológico, devido, principalmente, às suas condições de rugosidade, porosidade, umidade e composição química, as quais, combinadas com as condições ambientais, como a presença de água, temperatura e luminosidade, podem promover a biodeterioração do material (GUILLITTE, 1995).

O estudo dos mecanismos de biodeterioração no concreto ainda são raros, porém, devido à sua natureza mineral, o concreto pode ser considerado uma pedra, ainda que artificial (RIBAS SILVA, 1992), o que possibilita uma análise comparativa entre a ação dos microrganismos sobre seus constituintes e a biodeterioração de pedras naturais.

Assim, os microrganismos, através da ação deteriorante sobre a matriz (pasta de cimento) e os agregados, podem atuar sobre o concreto, diminuindo a sua durabilidade (RIBAS SILVA, 1995c). O grau de deterioração dependerá da interação de diversos fatores, podendo apenas interferir no aspecto estético do elemento, ou promover sua deterioração.

Biodeterioração da matriz (pasta de cimento)

A biodeterioração da matriz do concreto, a fase mais suscetível ao ataque microbiológico, ocorre principalmente pela extração da sílica, pela solubilização dos produtos cálcicos, pela liberação de álcalis e pela oxidação do ferro (Fe) e do magnésio (Mg), ações que podem ocorrer nos processos metabólicos dos microrganismos (RIBAS SILVA, 1995c).

A matriz da pasta de cimento é altamente sensível a soluções ácidas, que promovem a dissolução progressiva de seus constituintes, como a portlandita $-Ca(OH)_2-$, os silicatos e os aluminatos hidratados.

Entre os ácidos produzidos biologicamente encontram-se os ácidos fracos, como os ácidos orgânicos, e os ácidos fortes, como os ácidos inorgânicos, principalmente o nítrico e o sulfúrico. O ácido sulfúrico é o mais agressivo ao concreto porque, além do fenômeno de dissolução da matriz, o sulfato pode reagir com os compostos hidratados do cimento, formando compostos expansivos como a etringita ($3CaO.A_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$) e sem coesão como o gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) (BICZOK, 1972).

Biodeterioração do agregado

Em geral, os agregados constituintes do concreto são provenientes de rochas carbonáticas, arenito, granito, diorito, gabro, basalto e areia siliciosa natural. São compostos por vários minerais como: sílica (quartzo), silicatos (feldspatos), ferro-magnesianos (mica), argilominerais, carbonáticos (calcita, dolomita), sulfetos e sulfatados (pirita, marcassita) (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Os microrganismos atuam na deterioração desses materiais através do mecanismo de solubilização de seus minerais. Os principais minerais atacados por microrganismos são a mica, o feldspato e os minerais siliciosos que, ao reagirem com os ácidos provenientes do seu metabolismo, solubilizam o mineral (ROBERT; BERTHELIN, 1986).

A solubilização desses minerais vai interferir diretamente nas propriedades do agregado, transformando-o em um material menos resistente.

2.4.3.1 Estudos realizados

Ambientes de esgoto

Os primeiros estudos evidenciando a participação de microrganismos na deterioração do concreto envolvem a produção de ácido sulfúrico (H_2SO_4) por bactérias do gênero *Thiobacillus* em atmosferas de esgoto (Melbourn – Austrália, São Paulo – Brasil, Hamburgo – Alemanha, entre outros). O ácido sulfúrico, ao reagir com os compostos hidratados da pasta de cimento, favorece a sua deterioração (PARKER, 1945; ANDRADE, 1972; SAND; BOCK, 1984). Obviamente, esse mesmo mecanismo pode também ser encontrado em estações de tratamento de esgoto (RODRIGUES, 1997; ROCHA, 1999).

Atividade vital do microrganismo no interior do concreto

Em razão da alta alcalinidade do concreto e dos efeitos inibidores do íon hidroxila, sobre a atividade vital das células, presumia-se que não fosse possível o desenvolvimento de microrganismos no interior do concreto, exceto em ambientes altamente favoráveis ao seu desenvolvimento, como os ambientes de esgoto.

Porém, através de experiências de laboratório e observações microscópicas, comprovou-se o desenvolvimento de microrganismos no interior dos poros do concreto. A atividade microbiológica, neste caso, é uma inter-relação entre comunidades de bactérias amonificantes aeróbias e anaeróbias, bactérias dentrificantes, bactérias de silicato, leveduras e fungos, que criam microecossistemas favoráveis ao seu desenvolvimento. Observou-se também a reação de alguns compostos do concreto com o CO_2 , liberado pelo metabolismo dos microrganismos, carbonatando a parede dos poros e reduzindo o pH da solução no seu interior (DROZD, 1986).

Colonização do concreto por vários gêneros e espécies de microrganismos

O mecanismo de biodeterioração do concreto pode ser observado através da colonização do material por microrganismos de vários gêneros e espécies, que criam microambientes favoráveis ao desenvolvimento de espécies mais agressivas. Esse mecanismo, foi observado na deterioração do concreto de uma torre de resfriamento na Rússia, onde os microrganismos utilizavam, para seu metabolismo, os lignosulfatos empregados como aditivo para o concreto (KARAVAIKO, 1989 *apud* SHIRAKAWA, 1994) e no reservatório de água do Butantã, São Paulo, que apresentava a estrutura de concreto deteriorada (SHIRAKAWA, 1994).

Concreto armado

No concreto armado, a participação dos microrganismos também está relacionada à corrosão microbiológica de suas armaduras e pode ter sua origem na ação de dois tipos de bactérias: as bactérias aeróbicas sulfoxidantes e as bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato. Nessas circunstâncias, o sulfeto produzido biologicamente pode penetrar através do concreto, por permeabilidade ou difusão, e reagir com a superfície da armadura, causando a corrosão (MOOSAVI, *et al.*, 1985).

Esse mecanismo pode ter ocorrido em concreto deteriorado de Brasília, onde, através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, foi constatada a presença de microrganismos caracterizados morfológicamente como bactérias do gênero *Thiobacillus*, bem como de produtos de deterioração do concreto, como a etringita (RIBAS SILVA, 1995a).

Concreto em contato com solo orgânico

A diversidade dos mecanismos de biodeterioração é muito grande, principalmente devido à grande adaptabilidade dos microrganismos a diversos habitats.

O estudo do colapso de estacas de concreto de fundação, de uma edificação na costa leste do EUA, exemplifica esta afirmação. Nesse caso, o mecanismo de biodeterioração foi desencadeado pelo ataque de bactérias dos tipos *Desulfovibrio* e *Clostridium*, presentes na camada de solo orgânico, em condições de anaerobiose e baixos teores de sulfato, porém com alta atividade bacteriológica.

Neste caso, observou-se que as bactérias atacaram, de forma ativa, o ferro da pasta de cimento, utilizando-o como agente oxidante. O processo resultou na dissolução das substâncias do ferro

(Fe^{+3}), um dos quatro principais componentes do clínquer do cimento, formando um precipitado de ferro denominado siderita e aumentando assim a quantidade de sulfatos absorvidos pela pasta de cimento. Dessa forma, os sulfatos reagiram com os aluminatos de cálcio, originando produtos típicos de um ataque sulfático, deteriorando o concreto (RODRIGUES, 1999).

Biodeterioração do concreto associada à contaminação de hidrocarbonetos

Shirakawa, (1997b) relata o estudo da biodeterioração do concreto em um túnel metroviário de São Paulo, cujas obras ficaram paralisadas por cinco anos. O concreto dessa obra apresentava, em diversos pontos, material em estado de deterioração, infiltração de água subterrânea contaminada por vazamento de óleo diesel e presença de biofilmes, evidenciando a participação de microrganismos nesse mecanismo de deterioração.

Através de análises microbiológicas, técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análise química do material, constatou-se a presença quantitativa e qualitativa de alguns microrganismos como as bactérias do gênero *Thiobacillus*, bactérias redutoras de sulfato, bactérias heterotróficas e fungos, que utilizavam o hidrocarboneto presente no solo, como fonte de nutriente. O mecanismo proposto neste caso iniciou com o ataque de água ácida, lixiviando o concreto e diminuindo a sua alcalinidade, o que proporcionou a instalação de microambientes favoráveis à colonização microbiológica. A seguir, o óleo diesel foi utilizado, como fonte de nutrientes por bactérias e fungos aeróbicos, que criaram nichos anaeróbicos, onde bactérias redutoras de sulfato se desenvolveram, permitindo o aparecimento das bactérias sulfoxidantes produtoras do ácido sulfúrico, altamente agressivo à matriz do concreto, o que levou à deterioração o material (SHIRAKAWA, *et al.*, 1997b, 2000).

Presença de microrganismos em concreto deteriorado

A complexidade dos mecanismos de biodeterioração do concreto é abordada em estudos de concreto deteriorado proveniente das regiões centro-oeste, sudeste e sul do Brasil. Em condições ambientais diversas, foi registrada, na análise de sua microestrutura, a presença de microrganismos como algas, fungos, bactérias e protozoários próximos a cristais deteriorados e minerais solubilizados, evidenciando a correlação da deterioração dos constituintes do concreto com a presença de microrganismos (RIBAS SILVA, 1995d, 1996b).

Os produtos de deterioração mais freqüentemente observados nesses concretos foram a etringita, o gesso e os sulfatos alcalinos, além da solubilização dos minerais dos agregados, como o quartzo, o feldspato e a mica (RIBAS SILVA, 1997b).

Para a compreensão e a verificação da existência do mecanismo de biodeterioração em um concreto, faz-se necessário o estudo de sua microestrutura, através de diferentes técnicas, bem como o conhecimento de técnicas microbiológicas e do metabolismo dos microrganismos presentes no material.

Nesse caso, foram utilizadas técnicas de análise de microestrutura como a microscopia eletrônica de varredura, a difração de raios-X, a análise química, a termogravimetria, a análise termodiferencial e o cálculo mineralógico (RIBAS SILVA, 1998).

2.5 MEDIDAS PREVENTIVAS E CORRETIVAS CONTRA A BIODETERIORAÇÃO

A revisão de literatura mostra que as pesquisas desenvolvidas para prevenção e tratamento da biodeterioração nos materiais de construção civil têm sido concentradas na eliminação dos microrganismos, com ênfase na utilização de materiais hidrófugos e revestimentos de proteção (KUMAR; KUMAR, 1999).

Na solução dos problemas da biodeterioração de materiais de construção civil, três fatores devem ser considerados: o microrganismo, o meio ambiente e a natureza do material utilizado. A alteração de qualquer um destes fatores pode criar um impacto no desenvolvimento dos agentes de biodeterioração e, conseqüentemente, na biodeterioração do material.

Os métodos de tratamento são dirigidos para a eliminação e o controle de todos esses agentes de biodeterioração. Atualmente, são utilizados tratamentos químicos, remoção mecânica e lavagem com água a baixa e a alta pressão. A eficácia do tratamento depende do método e do produto escolhido mas, invariavelmente, há reincidência do mecanismo, caso as condições ambientais favoreçam o crescimento microbiológico, modificado ou não (KUMAR; KUMAR, 1999).

Os métodos preventivos são aqueles que visam a inibição da atividade do ataque microbiológico, modificando, onde possível, as condições ambientais e os parâmetros físico-

químicos do material, impossibilitando o crescimento microbiológico e, conseqüentemente, o desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração (KUMAR; KUMAR, 1999).

Esse mecanismo pode ser controlado e reduzido, através da utilização de materiais resistentes ao ataque microbiológico, da alteração das condições ambientais (umidade e pH), da aplicação de revestimentos de proteção (tintas e vernizes) e da utilização de substâncias químicas tóxicas aos microrganismos (biocidas) (GAYLARDE; MORTON, 1999).

Para prevenir, tratar e evitar o mecanismo de biodeterioração nos materiais de construção civil, os seguintes procedimentos têm sido adotados:

Procedimentos inerentes ao projeto arquitetônico

A prevenção do desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração em materiais de construção civil deve ser considerada durante o desenvolvimento do projeto. Deverão ser evitadas regiões de difícil acesso à limpeza, superfícies com texturas rugosas e, se possível, utilizados materiais com reduzida suscetibilidade ao crescimento microbiológico e que possuam um sistema de drenagem natural, evitando o acúmulo de umidade proveniente do meio ambiente (GAYLARDE, 1997; GAYLARDE; MORTON, 1999).

Limpeza periódica

A limpeza periódica da superfície dos materiais de construção civil é a principal medida preventiva e de controle do ataque microbiológico em ambientes naturais, consistindo na remoção periódica de sujeiras e depósitos de substâncias orgânicas, o que compõe a principal fonte de nutrientes para o desenvolvimento das colônias microbiológicas. Entretanto, esse procedimento só é eficaz no estágio inicial de fixação do microrganismo sobre o material (KUMAR; KUMAR, 1999).

Após a fixação e o estabelecimento do biofilme sobre a superfície do material de construção civil, são necessários métodos de limpeza que envolvam a remoção física e mecânica do material biológico por meios manuais, ferramentas ou lavagem com água a baixa e alta pressão. Apesar de freqüentemente utilizados, esses métodos não produzem um resultado de longa duração, sendo necessária a repetição periódica do procedimento.

A limpeza com água a alta e baixa pressão, além da remoção física do material biológico, ajuda na remoção de eflorescências e de sais solúveis depositados na superfície do material,

aliviando o material, temporariamente, das infecções microbiológicas. Entretanto o correr do tempo favorece a reincidência de novos crescimentos microbiológicos, provenientes do aumento da umidade no ambiente (WARSCHEID, 1997; WARSCHEID; BRAAMS, 2000).

Tratamentos de proteção superficial

Alguns compostos, como resinas naturais e polímeros sintéticos, estão sendo utilizados para proteger superficialmente os materiais de construção civil contra o ataque microbiológico. Entretanto, a utilização destes compostos deve ser cuidadosamente analisada, devido às mudanças criadas por eles nos microambientes.

Estudos de laboratório indicam que esses compostos, geralmente, são constituídos por organossilicatos, silicones, acrílicos, epoxi e acetatos polivinílicos que não inibem o crescimento dos microrganismos, podendo, inclusive, ser utilizados como fontes de nutrientes. Entretanto, durante a aplicação dessas substâncias, observa-se uma certa resistência ao crescimento microbiológico, provavelmente devida à ação inibitória de aditivos com características tóxicas presentes nesses compostos (KUMAR; KUMAR, 1999).

A utilização de camadas protetoras, feitas de compostos repelentes à água (hidrófagos), é sugerida, quando o crescimento microbiológico está associado à retenção de água pelo material. Esse tratamento se mostra eficaz quando associado à utilização de biocidas e à limpeza prévia da superfície do material. É importante ressaltar que a aplicação do tratamento com hidrófugos nunca deve ser feita em superfícies sujeitas à umidade interna, o que poderia resultar na cristalização de sais no interior do material, promovendo, invariavelmente, sua exfoliação (KUMAR; KUMAR, 1999).

As tintas e os vernizes fazem parte dos materiais utilizados como proteção ao ataque microbiológico aos materiais de construção civil. Entretanto os microrganismos podem penetrar no filme protetor e atacar a estrutura do material subjacente. A eficiência do sistema está associada às condições ambientais, ao tipo de tintas e vernizes empregados e à utilização prévia de biocidas na superfície a ser protegida (GAYLARDE, 1997; GAYLARDE; MORTON, 1999; GAYLARDE; GAYLARDE, 2000; PUTERMAN; BECKER, 2000).

O uso de biocidas

Os biocidas utilizados para tratar e prevenir o ataque de microrganismos aos materiais de construção civil podem ser classificados em quatro principais grupos: agentes oxidantes, proteínas desnaturantes e inativadoras enzimáticas, agentes surfactantes e inibidores da síntese de esteróides (*oxidizing agents, protein denaturants and enzyme inactivators, surfactive agents and inhibitors of sterol synthesis*).

A ação dessas substâncias pode ser simplesmente inibitória, impedindo a atividade dos microrganismos, ou eliminatória, através da morte das células microbianas. É desejável, obviamente, a eliminação das células microbianas, entretanto tal procedimento exige uma alta concentração de biocidas cujo teor é normalmente inaceitável devido à alta taxa de toxicidade ambiental.

Por outro lado, o uso constante de baixas concentrações de biocidas pode levar ao desenvolvimento de populações microbianas mais resistentes, tornando ineficiente, com o passar do tempo, o uso de determinado biocida.

Uma boa opção é a incorporação, quando possível, de altas concentrações de biocida na composição do material de construção ou nos revestimentos utilizados para sua proteção. Entretanto, devem ser analisadas a compatibilidade do biocida com o material e a taxa de substâncias ambientalmente tóxicas liberadas para o meio ambiente durante sua vida útil (GAYLARDE, 1997; GAYLARDE; MORTON, 1999).

Em geral, os biocidas devem apresentar as seguintes propriedades:

- eficácia sobre um grande número de microrganismos responsáveis pelo desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração do material;
- compatibilidade com os materiais a serem protegidos, bem como com o meio a que estão expostos, o pH e a temperatura;
- facilidade e segurança de aplicação;
- longo tempo de serviço;
- baixa toxicidade ambiental;
- biodegradabilidade;

- alta competitividade na relação custo/benefício com outros produtos.

As medidas para tratamento e prevenção dos mecanismos de biodeterioração devem ser analisadas caso a caso, evitando-se, sempre que possível, a utilização de substâncias químicas nocivas ao meio ambiente. Geralmente os melhores resultados são obtidos através da interação dos vários procedimentos apresentados, proporcionando ao material um desempenho eficiente, inócuo ao ambiente e com vida útil compatível com a sua função.

2.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE DA MICROESTUTURA DO CONCRETO

O concreto é um produto de natureza essencialmente mineral, constituído por uma mistura de cristais e géis, próprios de seus agregados e dos hidratos do cimento. Essa mistura, quando exposta a condições ambientais agressivas, pode perder suas características mecânicas e, conseqüentemente, promover a deterioração do material (DELOYE, 1997).

O primeiro passo para um perfeito diagnóstico da deterioração do concreto consiste em verificar as condições da estrutura, através de uma minuciosa observação visual e respectiva documentação fotográfica das áreas deterioradas e sãs, com coleta de amostras documentadas por croquis e fotografias, bem como, avaliar o ambiente a que está exposto o material.

Quando possível, devem ainda, ser obtidas informações sobre os tipos de cimento, agregados, aditivos e adições utilizados na fabricação do concreto, bem como sobre as condições ambientes durante a execução e a vida da estrutura (RIBAS SILVA; DELOYE, 1996).

A deterioração do concreto possui causas diferentes mas, invariavelmente, todas elas se iniciam na microestrutura do material. Evidentemente, a utilização de técnicas que permitam a avaliação da microestrutura do material se torna ferramenta imprescindível para a compreensão do mecanismo de deterioração e ajuda na indicação do melhor método de reparação da peça deteriorada (RIBAS SILVA, 1997c).

Para identificar e avaliar a sanidade da microestrutura do concreto, são utilizadas técnicas diretas e indiretas de observação e análise. Entre os métodos indiretos pode-se citar: a difração de raios X, a resistividade elétrica, a perda dielétrica, a termogravimetria, a análise térmica diferencial, as técnicas calorimétricas, a porosimetria e a análise química, entre outras. Os

métodos diretos compreendem: a microscopia ótica, a microscopia eletrônica de varredura, com suas diversas variações, e a microscopia acústica de varredura.

Para a obtenção dos resultados mais adaptados à pesquisa empreendida, a escolha das técnicas deve ser feita em função da disponibilidade dos equipamentos e da sua pertinência, (RIBAS SILVA, 1996a).

A utilização de uma única técnica normalmente não é suficiente para estudar a deterioração do concreto a partir de sua microestrutura. Geralmente mais de uma técnica, quando associadas, fornecem resultados conclusivos.

A associação de técnicas como as de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com microanálise por sistema por dispersão de energia (MEV-EDS), análises térmicas como termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD), análise química e cálculo mineralógico, têm apresentado resultados satisfatórios nas investigações dos mecanismos de deterioração do concreto (RIBAS SILVA, 1997a,1997d; RIBAS SILVA; PINHO, 1998).

2.6.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma importante ferramenta utilizada para identificar os compostos cristalinos de um dado material.

É baseada no fato de que todo material cristalizado pode ser caracterizado pelo ângulo definido pelo feixe de raios X difratado através dele.

A identificação dos diferentes componentes cristalizados é obtida através da lei de Bragg (Equação 2.16), que determina a distância interreticular do cristal em função do ângulo de difração θ , registrado por um difratômetro.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad \text{Equação 2. 16}$$

onde d = distância dos planos reticulados
 θ = ângulo de difração incidente
 n = número inteiro
 λ = comprimento de onda do feixe incidente

O difratômetro de raios X é composto por uma fonte de elétrons, proveniente de um filamento de tungstênio, e um ânodo ou cátodo de metal (cobalto, cobre, molibdênio ou ferro), que fornece o comprimento de onda (λ).

Os diagramas obtidos registram o dobro dos ângulos de difração θ e as deflexões das fases cristalinas, detectadas com o auxílio de um fichário-arquivo (ASTM, por exemplo), são identificadas, para cada material, em função da sua posição no diagrama.

O material analisado normalmente se encontra sob a forma de pó, triturado a uma granulação máxima de $80\mu\text{m}$. O tempo de ensaio é de aproximadamente duas horas e o limite de detecção de um mineral é de aproximadamente 1%.

A difração de raios-X possui vantagens como a simplicidade de execução, a rapidez, a quantidade reduzida de material e a distinção de diversos cristais de mesma natureza, como por exemplo a calcita, a vaterita e a aragonita. Entretanto, não é uma análise quantitativa, é de difícil interpretação e não detecta componentes com estruturas mal cristalizadas (DELOYE; RIBAS SILVA, 1994; RIBAS SILVA, 1996a; DELOYE, 1997).

2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura se baseia no princípio da emissão de um feixe de elétrons, obtidos pelo aquecimento de um filamento de tungstênio, incidente sobre uma amostra que emite sinais elétricos definidos por elétrons secundários, elétrons retroespalhados e fótons X, entre outros. Os sinais emitidos pela incidência desses elétrons sobre a amostra são captados por detetores apropriados, amplificados e convertidos em imagem (RIBAS SILVA, 1996a).

O feixe de raio incidente penetra na amostra distribuindo-se segundo o formato de uma pêra, denominada pêra de difusão (Figura 2.5). Os raios emitidos (secundários e retroespalhados), captados e convertidos em imagem, segundo sua distribuição na pêra de difusão, fornecem informações próprias de cada uma das emissões. Os fótons X são utilizados para analisar elementarmente, através do sistema por dispersão de energia acoplado ao MEV, o material observado.

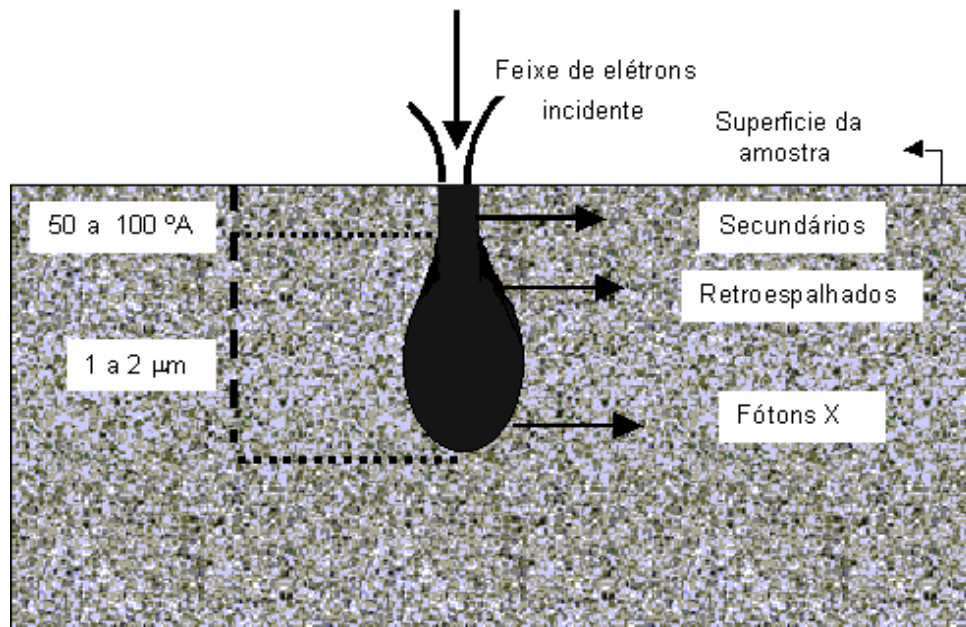


Figura 2.5: Distribuição dos feixes de elétrons secundários, retroespalhados e fótons X, segundo a Pêra de Difusão (RIBAS SILVA, 1996a).

Para melhor aplicar a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), deve-se definir, inicialmente, o tipo de informação desejada e a prioridade considerada, objetivando definir o raio a ser utilizado, bem como o tipo de preparo da superfície.

As observações, obtidas através da emissão de elétrons secundários, permitem a visualização de detalhes topográficos muito pequenos, evidências de segregações e contaminações e identificação de fases cristalinas e amorfas (com o auxílio do EDS), além da evidência de solubilização e corrosão dos componentes do material analisado.

Os elétrons retroespalhados são mais utilizados quando se faz necessária uma análise de imagem detalhada da distribuição dos elementos através do EDS.

A interpretação do espectro resultante da análise pode ser difícil, devido ao empilhamento de raios de diferentes elementos (como o alumínio com a prata e o ouro com o enxofre) e à irregularidade da superfície, pois os raios podem estar incidindo sobre os bordos da depressão, em vez de sobre o fundo, que está sendo focalizado. Para evitar esses equívocos de análise se faz necessária a presença de um operador experiente (RIBAS SILVA, 1996a).

As superfícies das amostras podem ser polidas ou fraturadas. As superfícies fraturadas permitem a observação da textura do material, importante para detectar a presença de

compostos deteriorados e microrganismos, o que poderia ser mascarado nas superfícies polidas. Uma superfície polida fornece uma imagem com pior resolução, porém uma melhor análise através do EDS (RIBAS SILVA; PINHO, 1988).

As amostras utilizadas no MEV têm dimensões bastante reduzidas, variando com o tipo de equipamento; devem suportar vácuo de 10^{-2} torr e bombardeamento de elétrons, bem como ter uma boa condutibilidade superficial para escoar as cargas (DELOYE; RIBAS SILVA, 1994).

No caso do concreto, as amostras exigem uma preparação especial: a deposição de uma camada metálica muito fina (10 a 40 nm), que torna a superfície condutora. A metalização é feita através da pulverização, sob vácuo primário, de metais como o ouro, o carbono ou uma liga de ouro e paládio (RIBAS SILVA, 1996a).

A microscopia eletrônica de varredura, associada ao sistema de dispersão de energia (MEV-EDS), é uma importante ferramenta para detectar e identificar os produtos resultantes das reações químicas anormais, em um concreto no estado endurecido. Através dela é possível o reconhecimento de diferentes elementos com morfologias similares, a identificação de produtos de deterioração, a verificação da presença de microrganismos, entre outras. Constitui-se assim, um meio indispensável para o diagnóstico das causas de deterioração do concreto (REIS; SILVA, 1995; RIBAS SILVA; PINHO, 1988).

2.6.3 Análises térmicas

As análises térmicas são fundamentadas no comportamento característico de cada sólido ao ser submetido a uma elevação de temperatura.

Durante os ensaios térmicos, o material é aquecido e, simultaneamente, são registrados os acidentes térmicos ocorridos e suas respectivas temperaturas, o que permite identificar o material.

Para o estudo do concreto, as análises térmicas mais utilizadas são a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (ATD), ambas relacionadas mais à composição química do que à natureza mineralógica do material. Pode-se também detectar a presença de matéria orgânica.

Termogravimetria

Os resultados fornecidos pela termogravimetria são constituídos de curvas que expressam a variação da massa em função da temperatura ou do tempo, através de patamares e depressões que são comparados com os obtidos na análise de substâncias puras.

A termogravimetria é executada em uma balança especial denominada termobalança, constituída pela balança propriamente dita, pelo forno responsável pelo aquecimento e por um sistema registrador, que fornece as curvas.

Nessa análise, podem ser detectadas quantitativamente algumas fases do concreto, o teor de CO₂ e a repartição da água de alta (500 a 1080 °C) e baixa (até 500 °C) temperaturas (DELOYE; RIBAS SILVA, 1994; RIBAS SILVA, 1996a).

Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial permite observar os fenômenos caloríficos ocorridos na transição de fase (fusão, ebulição, sublimação e vaporização) ou na transição cristalina (decomposição, oxidação, redução e destruição da rede cristalina).

O método consiste em comparar os fenômenos que ocorrem com a amostra, em relação a uma substância de referência, que deve ser física e quimicamente inalterável, no intervalo de temperatura estudado, e ter uma capacidade calorífica próxima à da amostra.

Os acidentes característicos das curvas são registrados por um potenciômetro ou por um sistema galvanométrico cuja análise permite a identificação de certas espécies conhecidas.

No concreto geralmente são identificadas as principais fases, como o C-S-H, a etringita, o gesso, o aluminato de cálcio, a portlandita, o quartzo, a dolomita e a calcita, entre outros (DELOYE; RIBAS SILVA, 1994; RIBAS SILVA, 1996a).

2.6.4 Análises químicas

A análise química do concreto tem como objetivo estabelecer a composição química elementar do material, cujo resultado é utilizado como dado para o cálculo mineralógico.

A análise química é efetuada sobre um grama do material triturado a 315 µm.

O preparo das amostras é realizado através de um ataque do ácido clorídrico (HCl) ou do ácido nítrico (HNO₃), numa proporção de 1:50, de modo a passar os silicatos em solução. Após o ataque, a amostra fica dividida em duas partes: o filtrado (aglomerante) e o resíduo insolúvel (agregado), que são analisados separadamente.

Diferentes técnicas são utilizadas para as análises químicas do filtrado e, entre elas, podem ser utilizadas a gravimetria, a espectrofotometria, a complexometria, o plasma, a calorimetria, a absorção atômica, a emissão de chamas e a potenciometria.

As diferentes substâncias detectadas por essas técnicas são os óxidos de silício (SiO₂), de alumínio (Al₂O₃), de titânio (TiO₂), de ferro (Fe₂O₃), de manganês (MnO), de cálcio (CaO), de magnésio (MgO), de sódio (Na₂O), de potássio (K₂O) e de enxofre (SO₃⁻), além do enxofre sob a forma de íons sulfetos (S⁻) e íons cloretos (Cl) (DELOYE; RIBAS SILVA, 1994; RIBAS SILVA, 1996a).

2.6.5 Cálculo mineralógico

O cálculo mineralógico, utilizado como auxiliar para confirmar algumas conclusões e obter outros dados sobre o concreto e suas condições mineralógicas, foi desenvolvido por F.X. Deloye em 1974 e denominado *Programme Minéraux*. É composto por um sistema indeterminado de equações, formado pela relação entre os diferentes óxidos presentes em um material de origem mineral. O cálculo é muito extenso, fazendo-se necessária a utilização de um *software* que, através de um processo interativo, fornece a composição mineralógica quantitativa do material (RIBAS SILVA; DELOYE, 1996; DELOYE, 1997; RIBAS SILVA; PINHO, 1998).

A técnica do cálculo mineralógico é baseada na utilização da análise química de espécies minerais previamente identificadas. Quando o material possui algum tipo de deterioração, o equilíbrio do cálculo é obtido pela introdução dos produtos de deterioração identificados através de outras técnicas, como a DRX, a MEV-EDS, a TG e a ATD.

O método pode ser aplicado em solo, rocha, argamassa e concreto. Para solo e rocha é necessária somente uma análise química, enquanto que para argamassa e concreto se fazem necessárias as análises químicas do cimento e do concreto/argamassa, além da análise termogravimétrica do material.

O cálculo mineralógico aplicado à argamassa e ao concreto é baseado na composição mineralógica quantitativa das fases do material.

Os compostos anidros do cimento, a calcita e a dolomita do agregado são solubilizados durante o ataque do ácido nítrico, formando o filtrado da solução, enquanto que os silicatos insolúveis ficam retidos no filtro.

As análises químicas do filtrado fornecem os teores de óxidos, de sulfetos, de cloretos e de silicatos, enquanto que as análises termogravimétricas informam os teores da água (de alta e de baixa temperatura), bem como de CO₂ (carbonatação). Esses resultados são utilizados como dados para o cálculo mineralógico (DELOYE, 1997).

O cálculo mineralógico é desenvolvido conforme o fluxograma apresentado na Figura 2.6, usando-se como dados a análise química do concreto/argamassa, a análise química do cimento (ou uma hipótese, caso ela não seja conhecida) e os resultados da termogravimetria do concreto/argamassa.

Inicialmente o cálculo se processa de forma automática, através da determinação do teor de cimento, pelos métodos da sílica solúvel e da fórmula do CETIC (*Comité d'Etudes Techniques des Industries Cimentières*), conforme Equação 2.18.

$$C = \left\{ (100 + IC) / 100 \right\} \times \left[100 - \left\{ IB + PF - D + (CO_2 - C_1 - 1,1 D) \times 56/44 \right\} \right] \quad \text{Equação 2.17}$$

onde C = teor de cimento

IC = resíduo insolúvel do cimento

IB = resíduo insolúvel do concreto/argamassa

PF = perda ao fogo

D = magnésia (dolomita)

C₁ = carbonatação

Quando não se dispõe da análise química do cimento, formula-se uma hipótese, com limites coerentes, ajustada manualmente. Inicialmente, admite-se que o teor de CO₂ da carbonatação é de 1% e o teor de MgO da dolomita é igual a 0%.

Inicia-se uma seqüência de cálculos automáticos iterativos, onde são determinadas a dolomita (MgO restante), a calcita (utilizando a cal restante), os agregados siliciosos (através do resíduo insolúvel), o cloreto de sódio e a carbonatação do cimento (CO₂ não utilizado). Os teores de

CO₂, estimado e calculado, são comparados, substituídos e reprocessados, até que a diferença entre o estimado e o calculado seja inferior a 0,1%.

O resultado obtido é formado pela composição mineralógica quantitativa virtual da amostra, pelo balanceamento das espécies, pelo equilíbrio de cada óxido e pela composição potencial do cimento.

O desequilíbrio no teor de um ou mais óxidos indica uma hipótese incorreta para o cimento e/ou a presença de elementos de deterioração no concreto/argamassa.

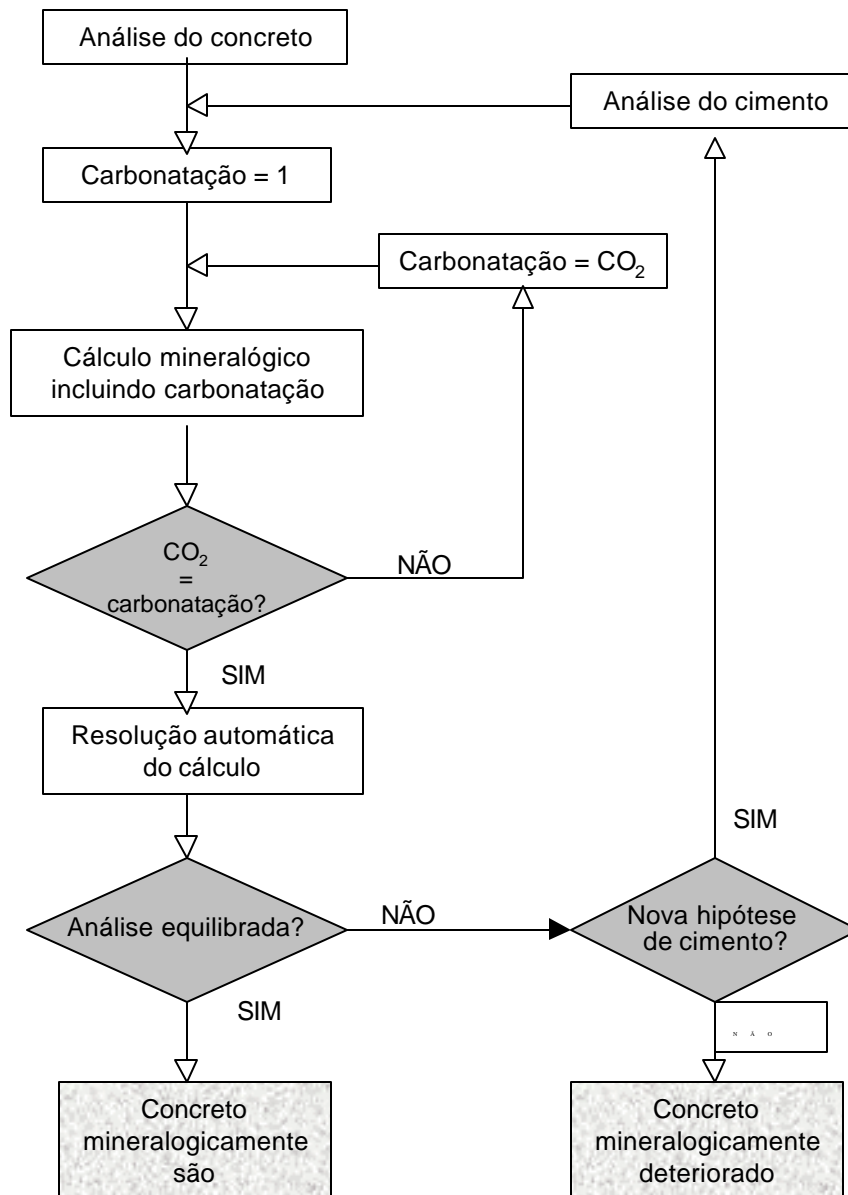


Figura 2.6: Fluxograma do programa *Minéraux* (DELOYE; RIBAS SILVA, 1994)

Quando todas as hipóteses de modificação do cimento são superadas e o desequilíbrio persiste, processa-se a inclusão de outras espécies minerais, normalmente produtos de deterioração, detectadas pelas análises complementares (DRX, MEV, ATD, TG), até que os valores restantes dos óxidos sejam iguais ou próximos a zero (RIBAS SILVA; DELOYE, 1996; DELOYE, 1997).

O controle final do cálculo leva em consideração a soma dos teores de cada espécie, que deve ser próxima de 100%, a compatibilidade entre os teores obtidos para cada espécie e os estimados por outras análises, o excesso ou a falta de óxido e a semelhança entre os teores de cimento calculados pelos dois métodos independentes.

O cálculo final fornece os seguintes resultados:

- teor de cimento do concreto;
- composição quantitativa das espécies do concreto;
- balanceamento da composição das espécies;
- equilíbrio dos óxidos;
- composição quantitativa final do cimento;
- tipo de cimento (se é Portland comum ou não);
- teor de água de hidratação do cimento.

O cálculo mineralógico permite a análise de mecanismos de deterioração, através de indicações como:

- excesso de SO_3 : pode significar a presença de reações sulfáticas, as quais são confirmadas pela presença de produtos como gesso, etringita ou outros sulfatos, detectada através das demais técnicas aplicadas;
- excesso de Cl e de Al indica a presença de cloroaluminatos;
- excesso de sílica: pode significar o desenvolvimento de uma reação álcali-sílica, se foi observado, no MEV, a presença do gel sílico-potássico;
- falta de sílica: pode significar a presença de algas diatomáceas, se elas foram observadas no MEV;
- excesso de K, Fe, Al e Si indicam a presença de uma deterioração de micas ou feldspatos, que deverá ser confirmada através das outras técnicas.

O programa experimental foi desenvolvido em três etapas diferentes, objetivando avaliar o impacto da colonização de microrganismos na superfície (biodeterioração estética) e na microestrutura (biodeterioração química) da argamassa do concreto. A Figura 3.1 apresenta as várias etapas do programa experimental.

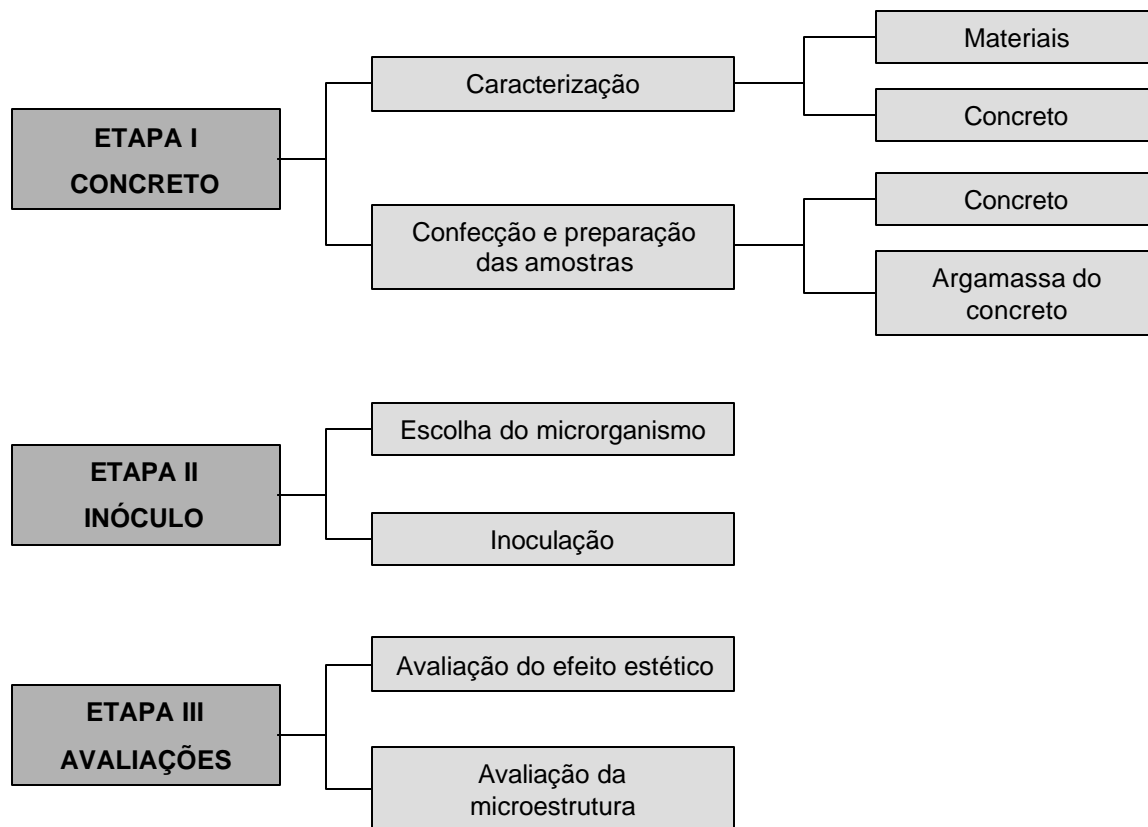


Figura 3.1: Etapas do programa experimental para avaliação do impacto da colonização de microrganismos sobre a superfície e sobre a microestrutura do concreto.

O estudo da biodeterioração é muito recente, não existindo, até o momento, uma padronização metodológica nas investigações. Normalmente, as metodologias utilizadas são adaptadas de acordo com os materiais colonizados, com os microrganismos formadores de colônias e com as condições ambientais a que estão sujeitos.

Neste trabalho, a metodologia escolhida para o preparo das amostras destinadas à avaliação do impacto da colonização microbiológica sobre o concreto foi uma adaptação das metodologias

desenvolvidas por Shirakawa (1999), para avaliar a bioreceptividade de argamassas por fungos, e por Dubosc (2000), ao estudar o desenvolvimento de detritos microbiológicos em superfície de concreto.

De uma forma simplificada, foram seguidas as seguintes etapas: (i) confecção de amostras prismáticas de 5x5x1 cm, obtidas da argamassa do concreto previamente caracterizado; (ii) envelhecimento acelerado das amostras através da carbonatação, com a finalidade de criar, sobre a superfície do material, condições naturais mais propícias ao desenvolvimento microbiológico; (iii) inoculação e incubação do fungo sobre as amostras da argamassa do concreto e (iv) avaliação dos impactos estético e microestrutural sofridos pelo material.

A Figura 3.2 mostra, de forma esquemática, as etapas de preparo das amostras.

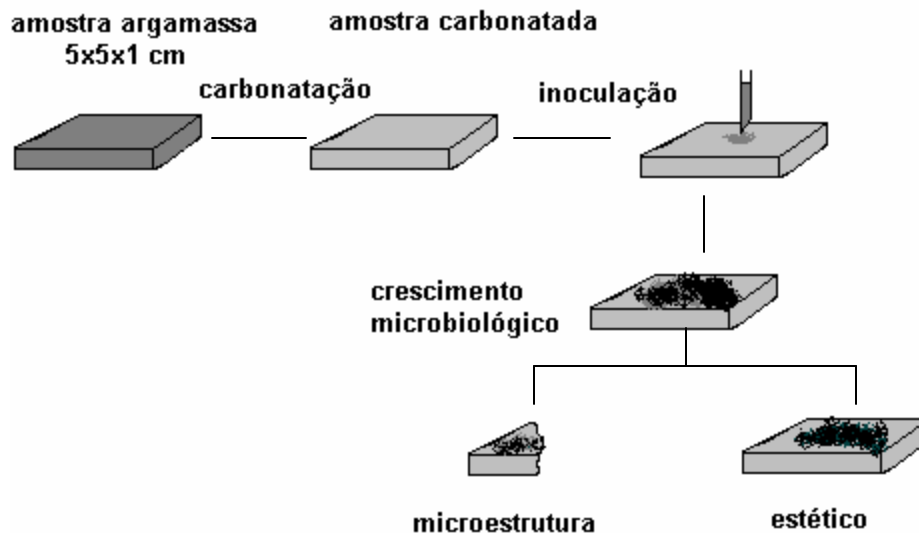


Figura 3.2: Representação esquemática da metodologia utilizada para avaliar o impacto da colonização de microrganismos sobre a argamassa do concreto.

3.1 MATERIAIS

Em vez do concreto como um todo, foi escolhida, para avaliação do impacto ocasionado pela colonização microbiológica, a argamassa do material, considerando que a biodeterioração do concreto geralmente se inicia na parte externa, constituída normalmente por esse material, rico em compostos hidratados da pasta de cimento, suscetível ao desenvolvimento do mecanismo deletério.

Convém lembrar que a argamassa ao ser separada, do agregado graúdo, terá uma relação a/c menor do que se ela estivesse contida no concreto.

3.1.1 Parâmetros referentes ao concreto

A resistência característica mínima do concreto escolhido para ser submetido ao impacto da colonização de microrganismos foi de 25 MPa, com relação água/cimento de 0,55. Os materiais constituintes foram cimento, areia, pedra britada n.º1 ($\phi_{\max}=25$ mm) e água, com traço em massa de materiais secos de 1:2,53:3,08:0,55.

As propriedades avaliadas, para melhor caracterizar física e mecanicamente o concreto e a argamassa, foram: a resistência à compressão aos 7 e 28 dias de idade (NBR 5739, 1994; NBR 7215, 1996), a absorção, o índice de vazios e a massa específica (NBR 9778, 1987).

3.1.1.1 Materiais componentes

Cimento

O cimento selecionado para estudo foi o cimento Portland Composto, tipo CII E32, não resistente a sulfatos, de modo a não mascarar eventuais ataques sulfáticos ao material, durante o desenvolvimento da pesquisa. Os resultados dos ensaios de caracterizações química e física do cimento são apresentados no Anexo A (Quadros A.1 e A.2).

Os ensaios químicos foram realizados no Laboratório de Concreto de Furnas Centrais Elétricas S.A. e os ensaios de caracterização física no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES.

A análise dos resultados dos ensaios indicaram que o cimento se encontra dentro dos limites recomendados pela NBR 11578 de 1991.

Agregado miúdo

Foi selecionada, como agregado miúdo, a areia proveniente da jazida de Jaguarussu, localizada em Vitória-ES, com dimensão máxima característica de 2,4 mm. Os resultados dos ensaios físicos de caracterização, granulometria (NBR 7217, 1987), teor de materiais pulverulentos (NBR 7219, 1987), teor de argila em torrões e materiais friáveis (NBR 7218, 1987), teor de impurezas orgânicas húmicas (NBR 7220, 1987), massa específica (NBR 9776,

1987) e massa unitária no estado solto (NBR 7251, 1982) são apresentados no Anexo A (Quadro A.3) e foram realizados no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES.

A análise dos resultados dos ensaios indicaram que a areia se encontra dentro dos limites recomendados pela NBR 7211 de 1983, e foi classificada como areia média, zona 3, apta para utilização em concreto.

Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado para a fabricação do concreto foi a pedra britada n.º1, com dimensão máxima característica de 25 mm, própria da região de Vitória-ES. Os resultados dos ensaios físicos de caracterização, granulometria (NBR 7217, 1987), teor de materiais pulverulentos (NBR 7219, 1987), massa específica (NBR 9937, 1987), massa unitária no estado solto (NBR 7251, 1982), massa unitária no estado compactado (NBR 7810, 1983) e abrasão “Los Angeles” (NBR 6465, 1984) são apresentados no Anexo A (Quadro A.4) e foram obtidos no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES.

A análise dos resultados dos ensaios indicaram que a pedra britada se encontra dentro dos limites recomendados pela NRB 7211 de 1983, classificada como pedra britada n.º1, apta à utilização em concreto.

3.1.1.2 Produção e caracterização do concreto

A metodologia de dosagem do concreto foi baseada no método do ACI (SOUZA, 1999), de forma a se obter uma resistência característica mínima de 25 MPa (usada em concreto armado em obras correntes) e um teor de argamassa maior que 50%, para melhor trabalhabilidade.

Através da dosagem experimental, foram determinados três diferentes traços de concreto, tendo-se admitido como ideal o traço em massa de materiais secos de 1:2,53:3,08:0,55 (cimento: areia: pedra britada n.º1: água), moldando-se 4 corpos-de-prova cilíndricos 15x30 cm para avaliação da resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade (NBR 5738, 1994; NBR 5739, 1994). Os resultados dos ensaios de resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade, do traço experimental do concreto, são apresentados no Anexo A (Quadro A.5).

A mistura dos materiais foi executada em betoneira de eixo inclinado, com capacidade de 320 litros e iniciada com a mistura dos materiais secos e água, até sua completa homogeneização, à temperatura ambiente de 25°C e à umidade relativa do ar de 80,13%.

Para a caracterização do concreto em estudo, foram moldados 8 corpos-de-prova cilíndricos 15x30 cm, de modo a avaliar a resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade (NBR 5738, 1994; NBR 5739, 1994) e 8 corpos-de-prova cilíndricos 10x20 cm para avaliar a absorção, o índice de vazios e a massa específica (NBR 9778, 1987). Os resultados dos ensaios são apresentados nos Anexo A (Quadros A6 e A8) e os valores médios obtidos nas Tabelas 3.1 e 3.2.

3.1.1.3 Obtenção e caracterização da argamassa do concreto

O concreto produzido foi utilizado também para gerar material, argamassa, para a confecção de corpos-de-prova cilíndricos de 5x10 cm e prismáticos de 5x5x1 cm. Os corpos-de-prova cilíndricos foram submetidos a ensaios para caracterizar fisicamente o material. Já os corpos-de-prova prismáticos de 5x5x1 cm da fase argamassada foram submetidos a um envelhecimento acelerado (carbonatação), para avaliação do impacto da colonização microbológica.

A Figura 3.3 mostra de forma esquemática a produção da fase argamassada e a destinação de cada material para a confecção de seus respectivos corpos-de-prova.

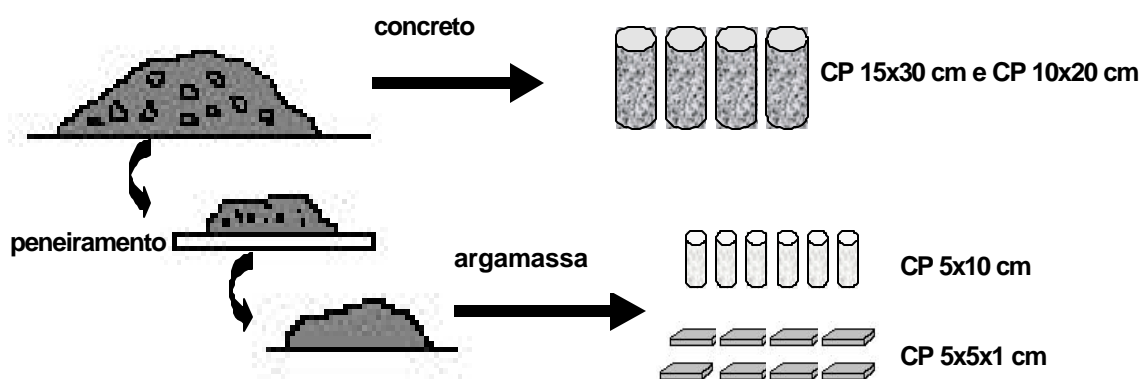


Figura 3.3: Produção da argamassa do concreto e confecção de corpos-de-prova.

A argamassa do concreto foi obtida através do peneiramento manual do concreto, utilizando-se a peneira # 4 (4,8mm) para separar a pedra britada n.º1 da massa de concreto. A Figura 3.4 mostra a obtenção do material.

Para a caracterização da argamassa do concreto foram moldados 16 corpos-de-prova cilíndricos de 5x10 cm, destinados a avaliar a resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade (NBR 7215, 1996) e 8 corpos-de-prova cilíndricos 5x10 cm para avaliar a absorção, o índice de vazios e a massa específica (NBR 9778, 1987).



Figura 3.4: Obtenção da argamassa do concreto. (a) peneiramento, (b) argamassa e agregado graúdo

A avaliação do impacto da colonização microbiológica sobre a argamassa do concreto foi feita em 120 amostras prismáticas nas dimensões 5x5x1 cm. Os resultados dos ensaios são apresentados no Anexo A (Quadros A7 e A9) e os valores médios obtidos, nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1: Resultados médios dos valores das resistências à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade do concreto em estudo e de sua argamassa.

Material	Resistência média à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
Concreto	23,7	31,7
Argamassa	25,4	34,4

Tabela 3. 2: Resultados médios dos valores de absorção, índice de vazios e massa específica do concreto em estudo e de sua argamassa.

Material	Absorção %	Índice de vazios %	Massa específica kg/dm ³
Concreto	5,53	12,60	2,61
Argamassa	9,08	18,87	2,56

3.1.2 Produção e caracterização das amostras para avaliação do impacto da colonização microbiológica

O concreto, material de natureza alcalina com pH em torno de 12,5 a 13,5 (METHA; MONTEIRO, 1994), é considerado, inicialmente, um material pouco bioreceptivo. Entretanto, durante o envelhecimento natural do concreto, o pH é reduzido, pelo mecanismo de carbonatação natural, aumentando sua bioreceptividade.

Com base nesse princípio, foram definidas as dimensões, o tipo de cura e a intensidade de carbonatação, a que deveriam ser submetidas as amostras, tendo como finalidade acelerar o envelhecimento do material e torná-lo bioreceptivo sem, contudo, alterar suas propriedades naturais.

3.1.2.1 Produção das amostras

As amostras da argamassa do concreto, com dimensões de 5x5x1 cm (DUBOSC, 2000), foram moldadas em dois tipos de fôrmas, sendo uma com superfície rugosa (AR) e a outra com superfície lisa (AL), objetivando análise posterior da influência desses tipos de superfície no impacto da colonização microbiológica.

As fôrmas utilizadas na produção das amostras de 5x5x1 cm foram fabricadas com uma peça de madeira de 35x35 cm dividida por barras metálicas removíveis, com seção de 1x1 cm, espaçadas de 5 em 5 cm.

A fôrma de superfície rugosa foi obtida com a utilização de uma peça de madeira maciça aparelhada, enquanto que a fôrma de superfície lisa contou com a aplicação de um revestimento de laminado melamínico liso. A Figura 3.5 mostra as fôrmas utilizadas para fabricação das amostras. A moldagem das amostras foi executada com a distribuição da argamassa do concreto sobre a superfície da fôrma previamente umedecida, preenchendo uniformemente todas as seções. Depois de feita a rasadura, as fôrmas foram levadas à câmara úmida e os corpos-de-prova, desmoldados após 24h, foram submetidos ao tratamento de cura. Não foi necessário adensar os corpos-de-prova, em vista da alta trabalhabilidade do material.

A distribuição, a moldagem e a desforma das amostras da argamassa do concreto são apresentadas na Figura 3.6.

Após a desforma, as amostras foram colocadas sobre suportes (para drenagem), no interior de uma bandeja plástica e levadas à câmara úmida para cura em névoa, durante 15 dias (DUBOSC, 2000). Em seguida, foram conservadas em ambiente de laboratório, com temperatura média de 25°C e umidade relativa em torno de 80% por 10 dias, tendo em vista que o alto índice de umidade interna das amostras poderia retardar o tratamento de carbonatação acelerada a que seriam submetidas (NEVILLE, 1997). A Figura 3.7 mostra o procedimento de cura, anterior ao tratamento de carbonatação das amostras.

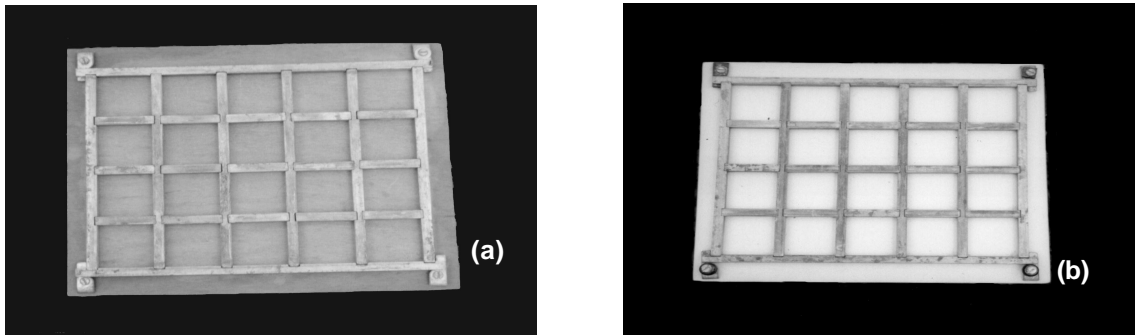


Figura 3.5: Fôrmas utilizadas na produção das amostras de 5x5x1 cm da argamassa do concreto - (a) superfície rugosa; (b) superfície lisa.

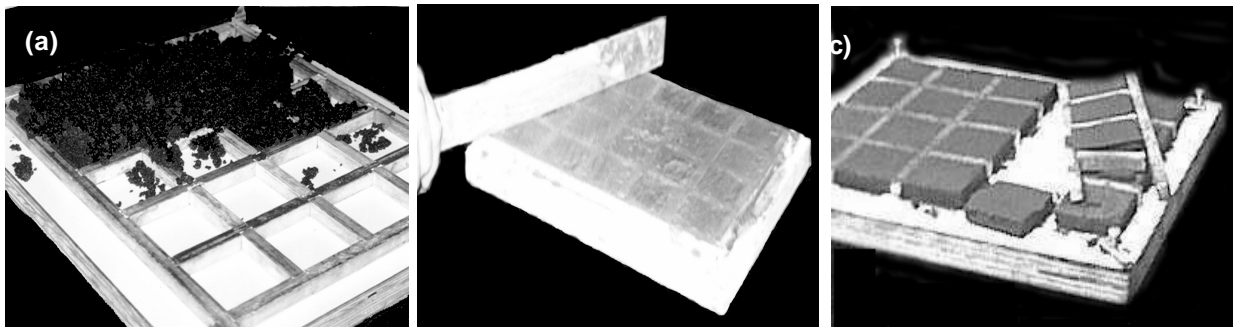


Figura 3.6: Amostras da argamassa: (a) distribuição, (b) moldagem e (c) desforma



Figura 3.7: Procedimento de cura das amostras antes de serem carbonatadas. (a) distribuição na bandeja plástica, (b) cura em névoa e (c) conservação em ambiente de laboratório.

3.1.2.2 Carbonatação acelerada

A carbonatação acelerada foi executada em câmara construída no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES, com ambiente saturado de CO₂, temperatura ambiente entre 25°C e 30°C e umidade relativa entre 65% e 70%.

A definição dos parâmetros referentes ao ambiente de carbonatação acelerada levou em consideração as condições disponíveis do equipamento, isto é, concentração de CO₂ de 100%, obtenção de velocidade máxima de carbonatação em ambientes com umidade relativa entre 50 e 70% (ILSTON, 1994; NEVILLE, 1997) e temperaturas entre 20°C e 30°C (ISAIA, *et al.*, 2001; MEDEIROS; HELENE, 2001).

Antes de serem submetidas à carbonatação acelerada, as amostras da argamassa do concreto tiveram suas arestas aparadas e lixadas.

O desenvolvimento da carbonatação das amostras foi acompanhado pela determinação do pH e pela medida da profundidade de carbonatação através da aspensão de solução de fenolftaleína, nas faces externa e de ruptura das amostras. Em cada grupo de amostras –AR e AL- foram executadas medidas nos intervalos de 0, 30, 60, 100 e 120 dias. Foi utilizada amostra única, de cada grupo e em cada idade, para controle de pH e medida da profundidade de carbonatação.

Para a determinação do pH as amostras foram colocadas em um frasco com água destilada estéril, na proporção de uma parte de amostra para nove partes de água. A medida foi realizada com o auxílio de um peagâmetro, após dois dias de equilíbrio, à temperatura ambiente (SHIRAKAWA, 1999).

A indicação da carbonatação da face externa e o avanço da frente de carbonatação no interior das amostras foram avaliados através da aspensão de uma solução de fenolftaleína a 1%, dissolvida em álcool e água, na razão 1:1 (SHIRAKAWA, 1999). Nesse tipo de determinação a região carbonatada, com pH inferior a 8,5, permanece com a cor natural do material, enquanto que a região com pH superior se apresenta na cor vermelho carmim (SHIRAKAWA, 1999).

Em cada amostra, analisada nos intervalos de 0, 30, 60, 100 e 120 dias, foram tomadas 3 medidas da profundidade de carbonatação e observada a coloração da sua superfície externa.

Adicionalmente, foi avaliada a influência da carbonatação nas propriedades de absorção, no índice de vazios e na massa específica (NBR 9778, 1987) para cada grupo de amostra (AR e AL). A análise foi executada utilizando-se 8 amostras de cada grupo, sendo 4 amostras submetidas ao ensaio antes de serem carbonatadas e 4 amostras submetidas ao ensaio após 120 dias de exposição ao CO₂.

3.1.3 Parâmetros referentes ao inóculo

As comunidades microbiológicas que se desenvolvem nas superfícies de concreto aparente e nas superfícies revestidas com argamassa são complexas e de grande diversidade, contando com a presença de vários grupos de microrganismos como fungos, algas e bactérias.

O fungo do gênero *Cladosporium* é encontrado com frequência em rochas, concreto e superfícies revestidas com argamassa (RIBAS SILVA, 1990, 1998; GOMES-ALARCON; TORRE, 1994; RESENDE, *et al.*, 1996; SUIRAKAWA, 1999). Esse fato levou a selecioná-lo como inóculo para esse experimento.

O estudo desenvolvido por Shirakawa (1999) em superfícies revestidas com argamassa, em São Bernardo do Campo e São Paulo, indicou que o fungo isolado e identificado, a nível de espécie, como *Cladosporium sphaerospermum*, presente nas manchas de bolor, era encontrado com grande frequência e foi utilizado como inóculo no desenvolvimento do teste acelerado para avaliação da bioreceptividade das argamassas por fungo.

O teste acelerado considerou o quinto dia de incubação como a idade ideal do inóculo para desenvolvimento do teste e constatou que a inoculação com concentração de 10⁵ esporos/ml proporcionava maiores índices de crescimento em amostras de argamassa (SHIRAKAWA, 1999).

Neste trabalho, foi utilizado como inóculo o fungo do gênero *Cladosporium sphaerospermum*, fornecidos pela pesquisadora Shirakawa, consideradas as condições ideais de inoculação do teste acelerado para avaliação da bioreceptividade das argamassas por fungo, proposto pela mesma pesquisadora (SHIRAKAWA, 1999).

Os experimentos relacionados à preparação do inóculo, à inoculação e ao desenvolvimento da colonização de microrganismos sobre as amostras da fase argamassada do concreto, foram

executados no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da UFES.

Preparo do caldo

O caldo Sabouraud Dextrose (MERCK) foi preparado na proporção de 6 g de caldo Sabouraud para 200 ml de água destilada e desmineralizada, homogeneizada por um agitador magnético, durante 10 minutos, com determinação do pH, conforme indicação do fabricante.

Após a homogeneização, foi colocado em frascos Erlenmeyer e submetido à esterilização em autoclave, durante 15 minutos, à temperatura de 121°C.

Crescimento do inóculo

Os esporos do fungo selecionado foram inoculados no nutriente, para crescimento, no interior de uma câmara de fluxo previamente esterilizada, em quatro frascos Erlenmeyer, 2 frascos contendo 50 ml e 2 frascos contendo 25 ml de caldo Sabouraud Dextrose. Os esporos foram recolhidos com alça de platina esterilizada por chama até a incandescência e misturados no caldo Sabouraud.

A seguir, os frascos contendo o caldo Sabouraud e os esporos foram levados à incubadora à temperatura de 24°C durante 5 dias, para crescimento do inóculo e avaliação da concentração de esporos na solução.

Determinação da concentração do inóculo

A concentração do inóculo foi avaliada através da contagem dos números de esporos na câmara de Neubauer, com o auxílio do microscópio ótico ZEISS, aumentada 40 vezes e acoplado a equipamento de aquisição de dados.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Procedimento de inoculação e desenvolvimento do fungo sobre a superfície da argamassa do concreto

Antes dos procedimentos de inoculação e desenvolvimento do *Cladosporium sphaerospermum*, sobre a superfície das amostras da argamassa do concreto, foram obtidas as

condições ambientais necessárias ao desenvolvimento do fungo, isto é, umidade relativa do ar próximo de 100% e temperatura de 25°C (SHIRAKAWA, 1999). Inicialmente, foram feitos o preparo das amostras e a confecção de câmaras climatizadas, seguindo-se a inoculação e o desenvolvimento do fungo sobre as amostras, em uma incubadora regulada de forma a fornecer uma temperatura de 25°C durante todo o experimento.

Preparo das amostras

As amostras da argamassa do concreto foram sanitizadas por imersão em solução de etanol 75%, por 30 minutos e, em seguida, submetidas a secagem em estufa, a uma temperatura de 30°C durante 72h, e conservadas na câmara climatizada, durante 6 dias (para equilíbrio), onde receberam a adição de 4ml de nutriente¹⁴. A Figura 3.8 mostra, de forma esquemática, o preparo das amostras para inoculação.

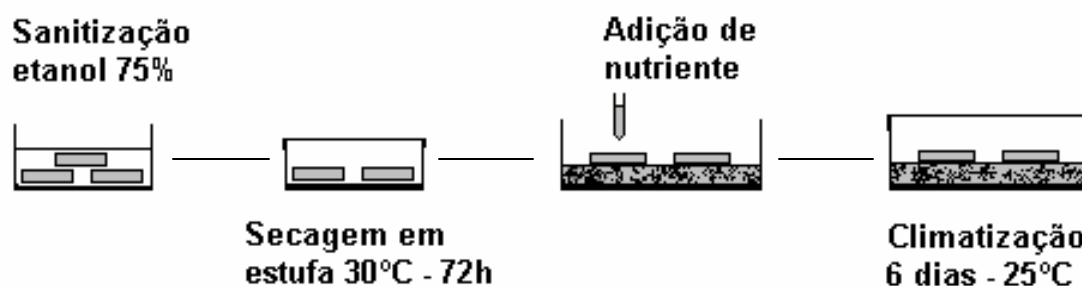


Figura 3.8: Preparo das amostras da argamassa do concreto para inoculação.

As câmaras climatizadas foram confeccionadas em recipientes plásticos com dimensões 15x22x7 cm. Para que as amostras ficassem completamente úmidas, foi utilizada uma camada de 2,5 cm de vermiculita, saturada em água destilada e desmineralizada (DUBOSC, 2000), condição verificada a cada 7 dias, durante todo o período do experimento.

A vermiculita e a água foram esterilizadas em autoclave à temperatura de 121°C, durante 20 minutos, enquanto que os recipientes plásticos foram sanitizados por imersão em solução de etanol 75%, durante 30 minutos.

¹⁴ Caldo Sabouraud Dextrose

As câmaras foram montadas com a deposição de uma camada de vermiculita no fundo do recipiente plástico, a adição da água, a vedação da parte superior com filme plástico e a conservação em ambiente a 25°C, durante 24h, para absorção da água pela vermiculita.

A Figura 3.9 mostra a representação esquemática da câmara de climatização.

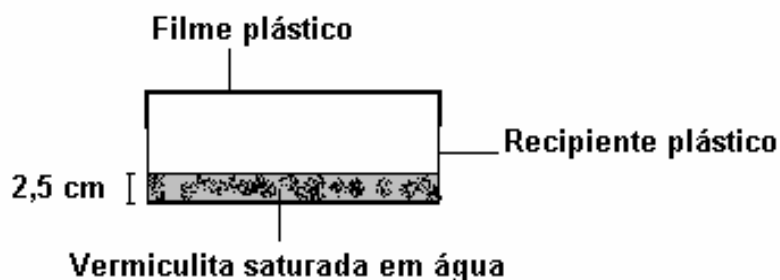


Figura 3.9: Representação esquemática da câmara de climatização

Inoculação e desenvolvimento do microrganismo

Cada amostra da argamassa do concreto, após climatização nas câmaras, foi inoculada com 250µl de caldo Sabouraud Dextrose, contendo esporos do fungo selecionado

Após a inoculação, as câmaras permaneceram na incubadora por um período de 60 dias à temperatura de 25°C.

Foram preparadas 4 câmaras de climatização para as amostras moldadas em fôrmas com superfície rugosa (AR) e 4 câmaras de climatização para as amostras moldadas em fôrmas com superfície lisa (AL), cada uma contendo 6 amostras da argamassa do concreto. Duas câmaras foram destinadas à inoculação e duas mantidas como referência.

3.2.2 Técnicas de avaliação do impacto da colonização microbiológica

3.2.2.1 Avaliação estética

O impacto estético da colonização de microrganismos sobre a superfície da argamassa do concreto foi avaliado através da observação visual do crescimento das colônias nas amostras.

Foram avaliados dois tipos de superfície colonizada, a superfície das amostras AR (superfície rugosa) e a superfície das amostras AL (superfície lisa). Para cada tipo de superfície, foram avaliadas 12 amostras.

3.2.2.2 Avaliação da microestrutura

A avaliação da microestrutura das amostras da fase argamassada do concreto objetivou verificar alterações no material, através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas (TG e ATD), análises químicas e cálculo mineralógico (RIBAS SILVA, 1990).

A avaliação da microestrutura das amostras da argamassa do concreto foi executada em amostras carbonatadas (AC), amostras moldadas em fôrmas de superfície rugosa inoculada (AR1), amostras moldadas em fôrmas de superfície rugosa não inoculada submetidas ao ambiente de incubação (AR2), amostras moldadas em fôrmas de superfície lisa inoculada (AL1) e amostras moldadas em fôrmas de superfície lisa não inoculada, submetidas ao ambiente de incubação (AL2).

Difração de raios X

As amostras destinadas ao ensaio de difração de raios X foram pulverizadas em um moinho de anéis, previamente esterilizado com etanol 100%, e conservadas, até o dia do ensaio, em recipientes cilíndricos plásticos de 3x5 cm esterilizados. Foram executadas cinco análises de DRX, sendo uma em cada tipo de amostra (AC, AR1, AR2, AL1 e AL2).

Os ensaios foram realizados no difratômetro de raios X modelo PN3710 – Philips, que usa tubo de cobre com comprimento de onda, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

Microscopia eletrônica de varredura

As amostras destinadas à observação no microscópio eletrônico de varredura foram fragmentadas em peças com área de aproximadamente 1cm^2 . As amostras AR1, AR2, AL1 e AL2 foram observadas em triplicata, enquanto que as peças carbonatadas, moldadas em fôrma de superfície rugosa (ACR) e em fôrma de superfície lisa (ACL) foram observadas em amostra única.

As faces de cada amostra em estudo foram metalizadas com uma fina camada de ouro. As imagens observadas foram obtidas através de elétrons secundários, no MEV, o qual conta com um sistema por dispersão de energia (EDS), que permite a análise química elementar da amostra.

Os equipamentos utilizados, para o preparo e a observação das amostras, foram o Metalizador DESK II – DENTON VACUUN, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, modelo JSM-5410, e o sistema por dispersão de energia (EDS) marca NORAN, utilizando o software VOYAGER.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

Análises térmicas

As amostras destinadas às análises térmicas foram pulverizadas em um moinho de anéis, previamente esterilizado, e conservadas até o dia do ensaio em recipientes cilíndricos plásticos esterilizados e fechados, de 3x5 cm. Foram executadas cinco análises termogravimétricas e cinco análises termo-diferenciais, sendo uma em cada tipo de amostra (AC, AR1, AR2, AL1 e AL2).

Os ensaios foram realizados no equipamento de análises térmicas e termo diferencial, SHIMADZU-TA-50 do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG.

Análise s químicas

As análises químicas foram executadas em material pulverizado das amostras AC, AR1, AR2, AL1 e AL2, conservadas até o dia do ensaio em recipientes cilíndricos plásticos, esterilizados, fechados e de 3x5 cm.

As substâncias detectadas nessa análise foram o óxido de sílcio (SiO_2), o óxido de alumínio (Al_2O_3), o óxido de titânio (TiO_2), o óxido de ferro (Fe_2O_3), o óxido de manganês (MnO), o óxido de cálcio (CaO), o óxido de magnésio (MgO), o óxido de sódio (Na_2O), o óxido de potássio (K_2O), o trióxido de enxofre (SO_3^-), o íon enxofre (S^-) e os íons cloretos (Cl). As amostras foram preparadas para ensaio, através de ataque de ácido nítrico, na proporção de 1:50, analisando-se o filtrado.

Os ensaios químicos foram realizados pelo Laboratório de ensaios químicos da ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland.

Cálculo mineralógico

O cálculo mineralógico utilizado foi o *Programme Minéraux* desenvolvido por Deloye em 1974 (RIBAS SILVA, 1990), cuja metodologia é apresentada no item 2.7.5. O cálculo, aplicado em todos os grupos de amostras -AC, AR1, AR2, AL1 e AL2- permitiu obter conclusões sobre as condições mineralógicas do material.

4.1 CARBONATAÇÃO DA ARGAMASSA DO CONCRETO

As amostras da argamassa do concreto, com dimensões de 5x5x1 cm, moldadas em fôrmas com superfície rugosa (AR) e superfície lisa (AL), foram submetidas à carbonatação acelerada, com a finalidade de criar, sobre a sua superfície condições propícias ao desenvolvimento microbológico.

A carbonatação foi acompanhada pela determinação do pH, pela medida da profundidade de carbonatação e pela observação da mudança de coloração da superfície das amostras, ao ser aspergida a fenolftaleína.

Os resultados de pH das amostras AR e AL, obtidos segundo item 3.1.2.2, são apresentados no Quadro 4.1 e na Figura 4.1.

Quadro 4.1: Valores do pH das amostras AR e AL da argamassa do concreto, medidos após 0, 30, 60, 100 e 120 dias de carbonatação acelerada.

Idade de carbonatação (dias)	pH	
	AR	AL
0	10,50	10,50
30	9,87	9,83
60	9,59	9,50
100	9,64	9,58
120	9,67	9,62

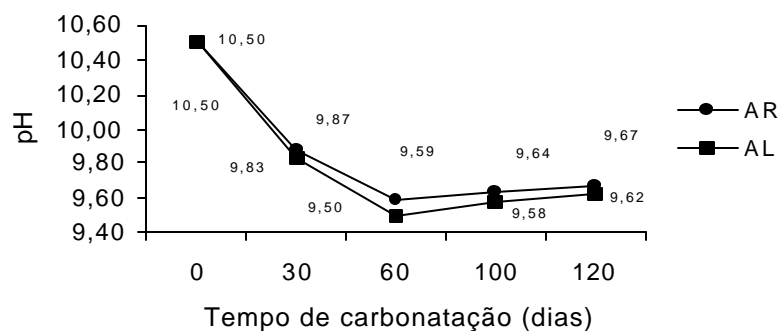


Figura 4.1: Variação do pH das amostras AR e AL da argamassa do concreto, medidos após 0, 30, 60, 100 e 120 dias de carbonatação acelerada.

A profundidade da carbonatação foi obtida após aspersão de fenolftaleína na face de ruptura das amostras, medindo-se em três pontos diferenciados, com o auxílio de um paquímetro. Já a mudança de coloração da face externa das amostras, depois da aspersão de fenolftaleína, contou unicamente com a observação visual.

Os resultados das medidas da profundidade de carbonatação e da observação da coloração das faces externas das amostras AR e AL são apresentados no Anexo B (Quadro B.5), na Tabela 4.1, e nas Figuras 4.2 e 4.3.

Tabela 4.1: Resultado médio das medidas da profundidade de carbonatação e coloração da face externa das amostras AR e AL da argamassa do concreto, medidos após 0, 30, 60, 100 e 120 dias de carbonatação acelerada.

Idade de carbonatação (dias)	Profundidade de carbonatação (mm)		Coloração da face externa	
	AR	AL	AR	AL
0	0,43	0,33	vermelho carmim	vermelho carmim
30	1,03	0,96	manchas esparsas de vermelho carmim	manchas esparsas de vermelho carmim
60	1,90	1,80	natural	natural
100	2,00	1,96	natural	natural
120	2,03	2,03	natural	natural

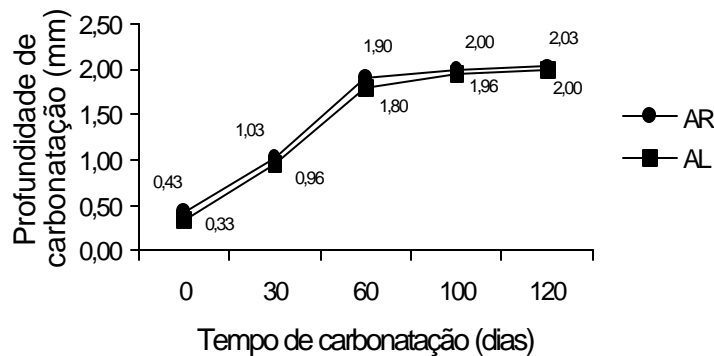


Figura 4.2: Variação média das medidas da profundidade de carbonatação das amostras AR e AL da argamassa do concreto, medidos após 0, 30, 60, 100 e 120 dias de carbonatação acelerada.

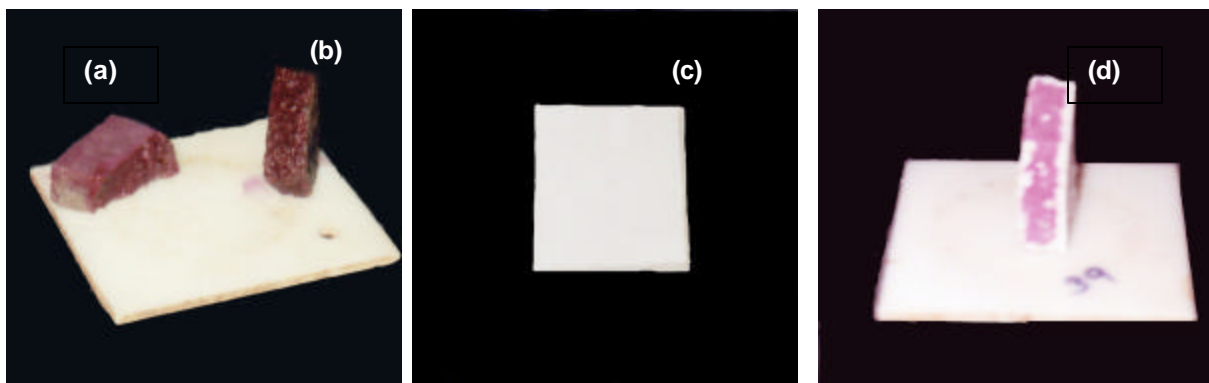


Figura 4.3: Aspecto das amostras da argamassa do concreto após aspersão de fenolftaleína nas faces externa e de ruptura: (a) face externa da amostra com 0 dias de carbonatação; (b) seção da amostra com 0 dias de carbonatação; (c) face externa da amostra com 120 dias de carbonatação e (d) seção da amostra com 120 dias de carbonatação.

Os resultados dos ensaios físicos, de absorção, do índice de vazios e da massa específica, das amostras AR e AL antes de serem carbonatadas e após 120 dias de exposição ao ambiente saturado de CO₂ são apresentados no Anexo B (Quadros B.1 a B.4) e os valores médios são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados médios dos valores de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto, antes de serem carbonatadas e após 120 dias de exposição ao ambiente saturado de CO₂:

Amostra	Absorção %		Índice de vazios %		Massa específica kg/dm ³	
	0 dias	120 dias	0 dias	120 dias	0 dias	120 dias
AR	8,91	7,01	18,77	15,37	2,59	2,56
AL	8,89	7,52	18,73	16,31	2,59	2,59

4.2 CRESCIMENTO E AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO INÓCULO

O desenvolvimento do fungo *Cladosporium sphaerospermum* foi obtido através da inoculação dos esporos em caldo Sabouraud Dextrose, considerando o quinto dia de incubação como ideal para a inoculação nas amostras de argamassa do concreto (SHIRAKAWA, 1999).

A concentração do inóculo foi determinada através da contagem dos números de esporos na câmara de Neubauer, no quarto e no quinto dias de crescimento.

O resultado da contagem do número de esporos é apresentado na Tabela 4.3. A Figura 4.4 mostra os esporos e a formação do *micelium* do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, durante a contagem dos esporos na câmara de Neubauer.

Tabela 4.3: Contagem do número de esporos do *Cladosporium sphaerospermum* no quarto e no quinto dias de incubação, com o auxílio da câmara de Neubauer.

Dia	Número de esporos/ ml
4 ^o	$2,295 \times 10^4$
5 ^o	$5,265 \times 10^4$

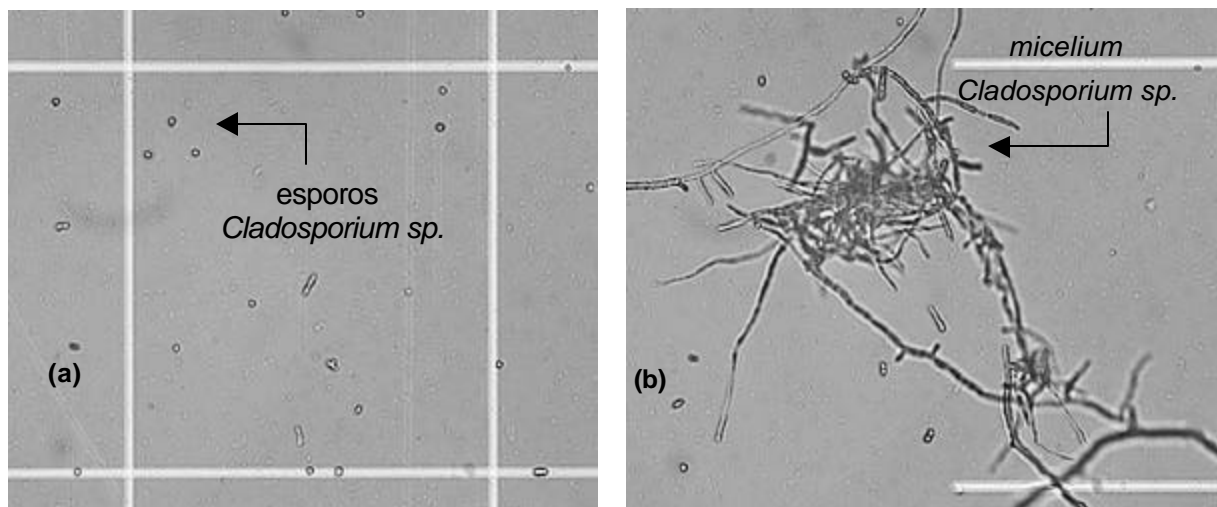


Figura 4.4: Fotografia obtida em microscópio óptico com aumento de 40 x: (a) esporos; (b) formação do micelium do *Cladosporium sp.*

4.3 AVALIAÇÃO DO IMPACTO ESTÉTICO

O desenvolvimento das colônias microbiológicas sobre a superfície do concreto forma manchas escuras, antiestéticas e, portanto, indesejáveis ao material. Esse aspecto é conhecido como biodeterioração estética.

Com a finalidade de observar o impacto estético que o fungo *Cladosporium sphaerospermum* ocasiona sobre a superfície do concreto, bem como a influência da rugosidade superficial do material no seu desenvolvimento foi incluído, nesta pesquisa, a documentação fotográfica do crescimento desse fungo após 60 dias sobre a superfície das amostras AR e AL.

O impacto estético da colonização do *Cladosporium sphaerospermum* sobre a superfície argamassada do concreto, após 60 dias, de inoculação é documentado por fotografias e mostrado na Figura 4.5.

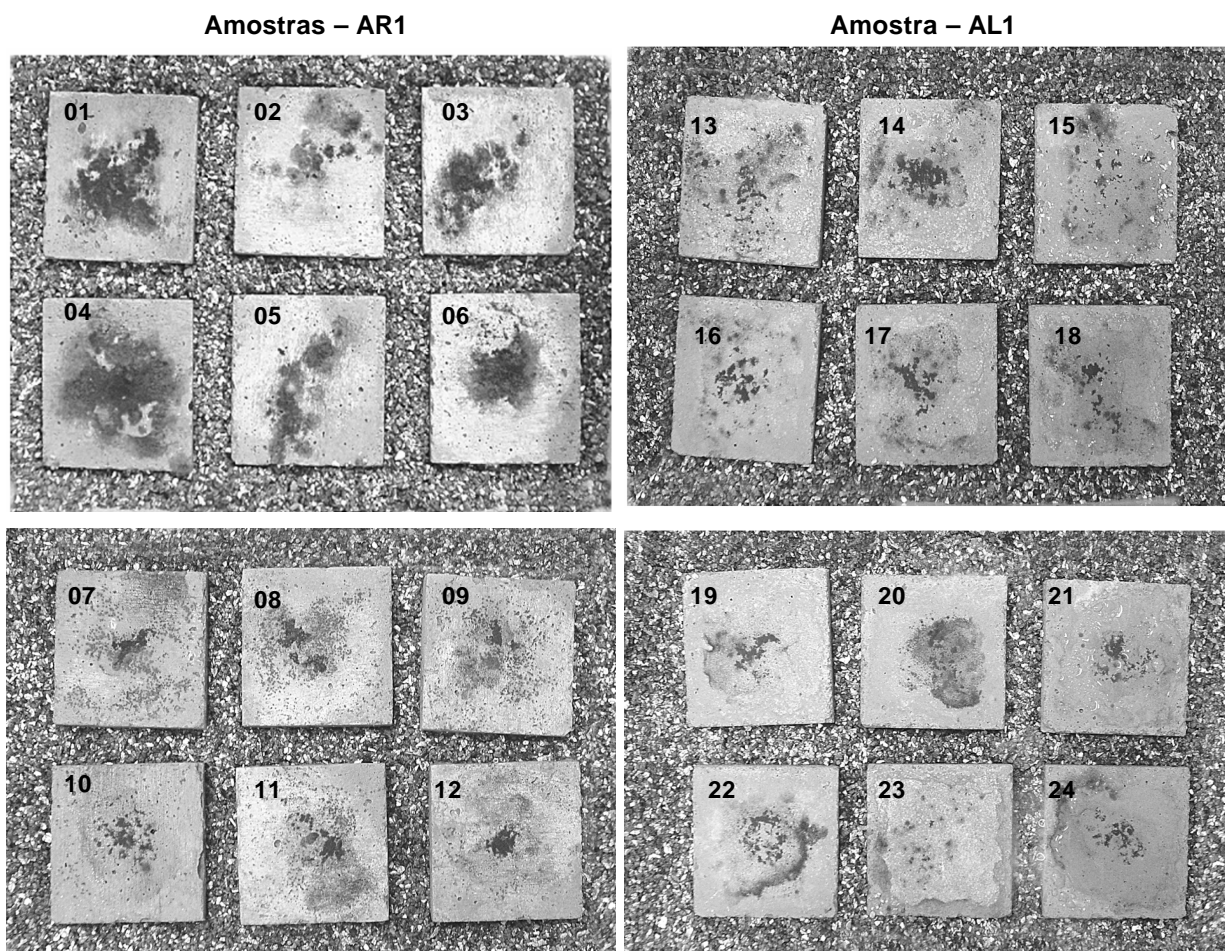


Figura 4.5: Aspecto estético das amostras da argamassa do concreto após 60 dias de inoculação com o *Cladosporium sp.*: AR1 – 1 a 12; AL1 – 13 a 24.

4.4 AVALIAÇÃO DO IMPACTO SOBRE A MICROESTRUTURA

A avaliação da microestrutura das amostras da argamassa do concreto tem como objetivo detectar alterações provenientes da reação dos componentes do material com os produtos do metabolismo dos microrganismos, e/ou a utilização desses componentes como nutrientes.

Essas alterações podem se manifestar através da solubilização dos componentes constituintes do material, bem como por meio da formação de produtos de deterioração, como o gesso e a etringita, que caracterizam um ataque sulfático ao material.

As análises realizadas para investigar estas alterações foram a difração de raios-X, as observações microscópicas complementadas pela análise do sistema por energia dispersiva, as

análises térmicas, as análises químicas e o cálculo mineralógico, aplicados todos às amostras AC¹⁵, AR1¹⁶, AR2¹⁷, AL1¹⁸ e AL2¹⁹.

4.4.1 Difração de raios X

A análise dos diagramas de difração de raios X permitiram a identificação de compostos cristalizados nas amostras da argamassa. Os minerais identificados, nos diferentes grupos de amostras analisadas (AC, AR1, AR2, AL1 e AL2), são apresentados no Quadro 4.2.

Quadro 4.2: Identificação dos compostos presentes nas amostras da argamassa do concreto através da DRX: AC; AR1; AR2; AL1 e AL2.

Compostos	Amostras				
	AC	AR1	AR2	AL1	AL2
Quartzo	x	x	x	x	x
Mica - hidromuscovita	x	x	x	x	x
Mica - biotita	x	x	x	x	x
Portlandita (hidróxido de cálcio)	x	x	x	x	x
Calcita (carbonato de cálcio)	x	x	x	x	x
Vaterita (carbonato de cálcio)	x	x	x	x	x
Sulfato básico de magnésio hidratado	x	x	x	x	x

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com micro analisador EDS

As observações no MEV permitiram comparar a microestrutura dos dois tipos de amostra -AR e AL- bem como verificar o efeito da carbonatação, a presença do fungo e as alterações microestruturais das amostras. As principais observações são mostradas nas Figuras 4.6 a 4.19.

¹⁵ AC - amostras carbonatadas.

¹⁶ AR1 - amostras moldadas em fôrmas de superfície rugosa inoculada.

¹⁷ AR2 - amostras moldadas em fôrmas de superfície rugosa não inoculada, submetidas a tratamento e no ambiente de incubação.

¹⁸ AL1 - amostras moldadas em fôrmas de superfície lisa inoculada.

¹⁹ AL2 - amostras moldadas em fôrmas de superfície lisa não inoculada, submetidas a tratamento e no ambiente de incubação.

Estrutura geral da microestrutura das amostras AR e AL

A diferença entre as estruturas superficiais das amostras AR e AL são observadas na Figura 4.6.

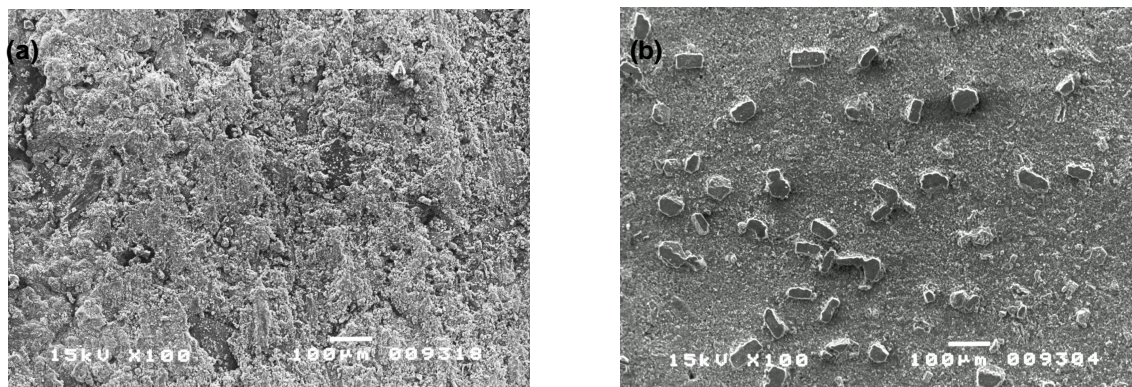


Figura 4.6: Microfractografia da microestrutura superficial da argamassa do concreto: (a) moldada em fôrma com superfície rugosa; (b) moldada em fôrma com superfície lisa.

Nota-se que a fôrma rugosa produz uma superfície na argamassa do concreto mais porosa e irregular do que a fôrma de superfície lisa, o que já era esperado. Nesta última pode-se observar também a presença de cristais, não identificados, de aproximadamente 100 μm, espalhados pela superfície.

Aspecto da microestrutura das amostras carbonatadas

Os produtos formados pela carbonatação e o efeito do seu mecanismo sobre as amostras da argamassa do concreto ACR²⁰ e ACL²¹ são apresentadas nas Figuras 4.7 a 4.10

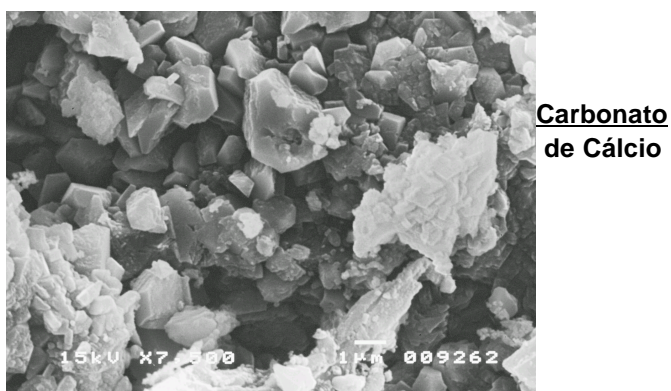


Figura 4.7: Microfractografia da superfície da amostra ACR. A análise por EDS permitiu identificar os carbonatos presentes na amostra observada.

²⁰ ACR - amostras carbonatadas, moldadas em fôrmas de superfície rugosa.

²¹ ACL - amostras carbonatadas, moldadas em fôrmas de superfície lisa.

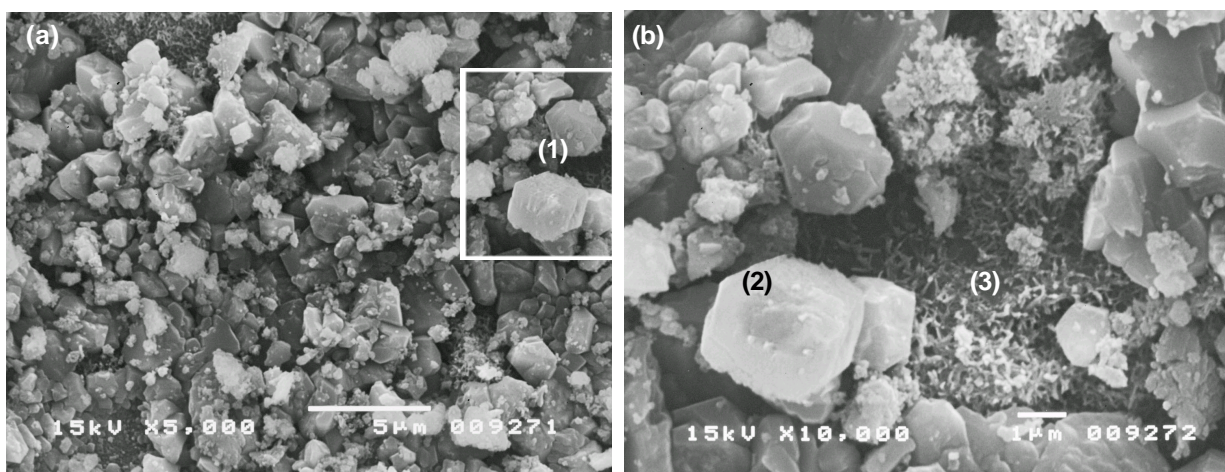


Figura 4.8: Microfractografia da superfície da amostra ACL. A análise na região por EDS indica a presença de carbonatos. A região (1) da micrografia (a) está ampliada em (b). A morfologia do cristal (2) na microfractografia (b) confirma a presença de carbonato de cálcio e a morfologia da região (3) mostra a presença de um C-S-H com estrutura reticulada.

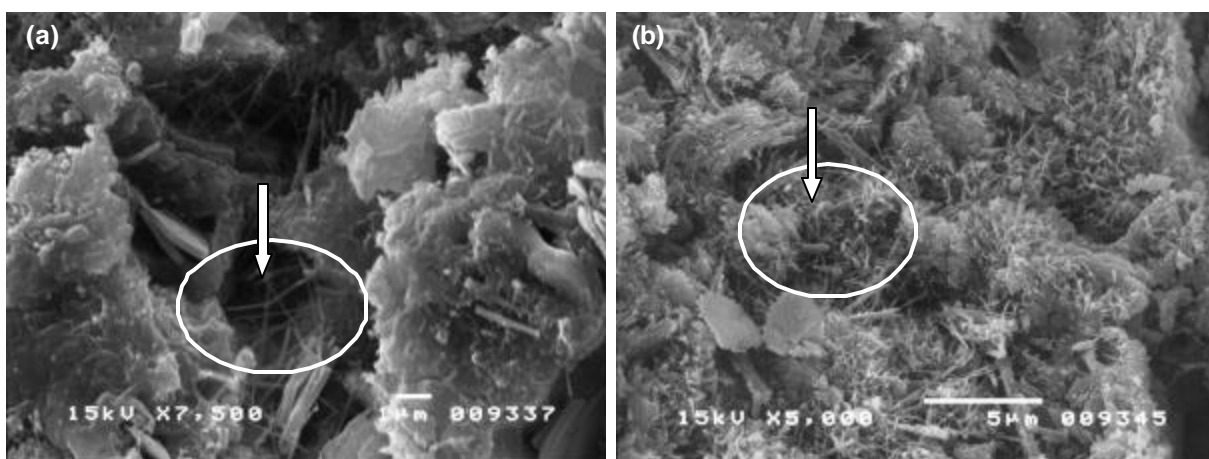


Figura 4.9: Microfractografias obtidas no interior de um poro, local não acessível à análise por EDS. São observados cristais com morfologia acicular, provavelmente de carbonato de cálcio (vateritas), detectados também por DRX. (a) amostra ACR; (b) amostra ACL.

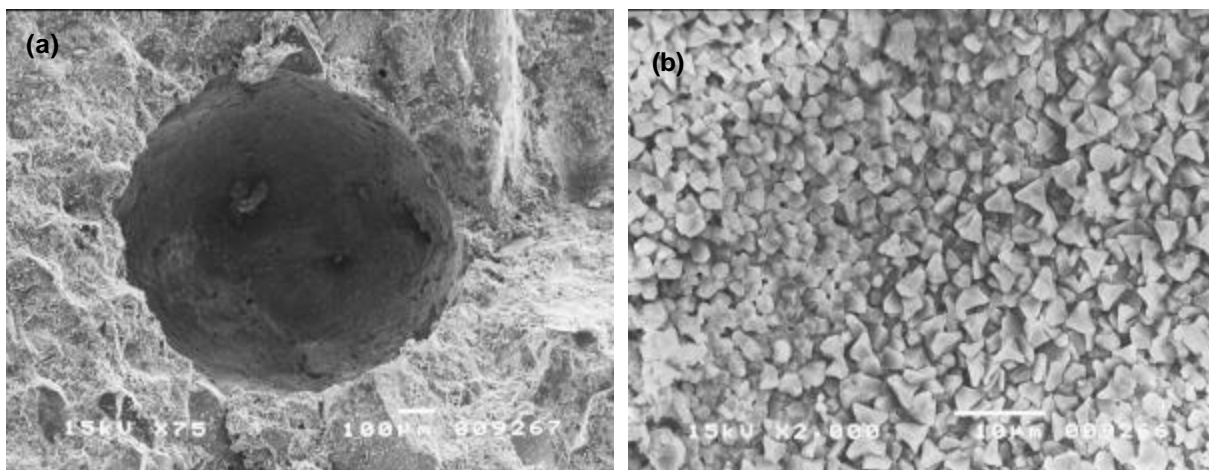


Figura 4.10: Microfractografia mostrando um poro da superfície da amostra ACR (a). Em (b) é mostrado o fundo do poro revestido por cristais de carbonato de cálcio (calcita), conforme análise da região por EDS.

A presença de carbonatos de cálcio (calcita e vaterita) também foi detectada por outras técnicas, além da análise por EDS e da observação microscópica. Trata-se de um produto normal nas amostras AC (rugosa e lisa), uma vez que elas sofreram uma carbonatação acelerada.

Aspecto da microestrutura das amostras não inoculadas submetidas ao ambiente de incubação

As superfícies das amostras não inoculadas submetidas ao ambiente de incubação são apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12.

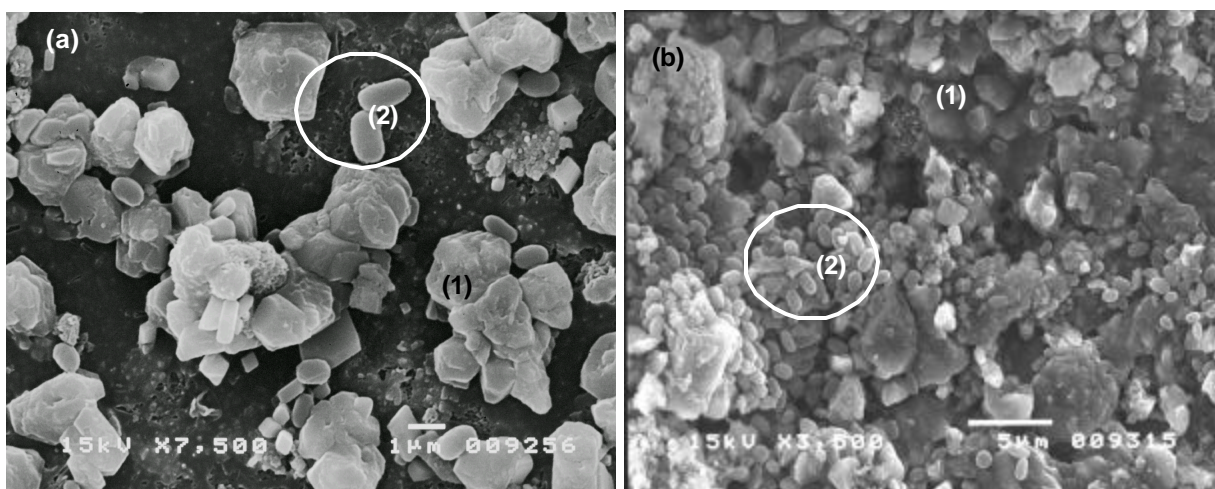


Figura 4.11: Microfractografia confirmando a presença de carbonatos (1) e provável contaminação por bactérias (2). (a) amostras AR2; (b) amostra AL2.

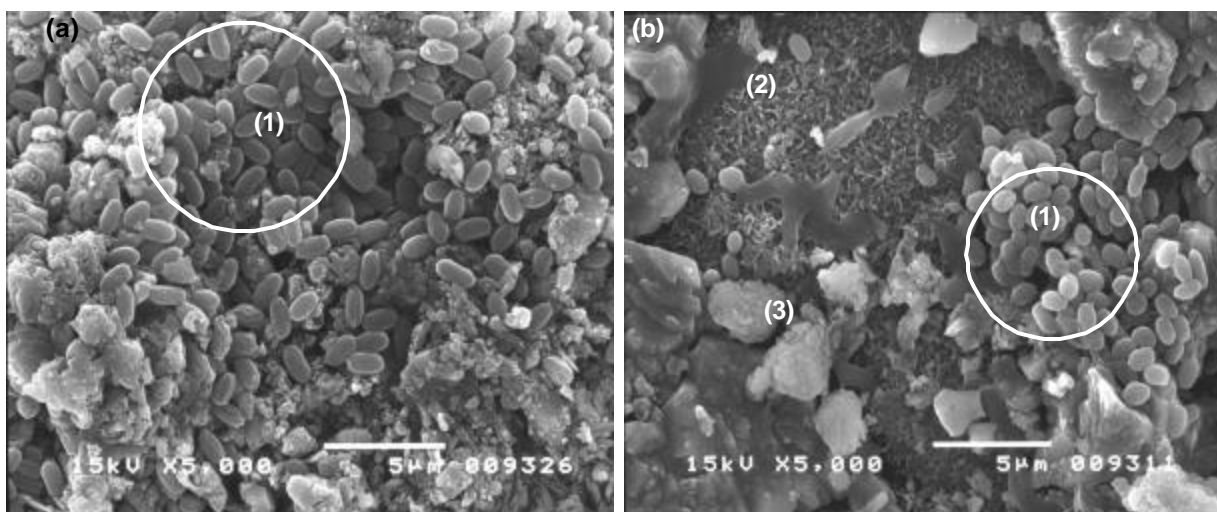


Figura 4.12: Microfractografia evidenciando a provável contaminação por bactérias (1) e a presença provável de C-S-H do tipo II com morfologia reticulada (2). Os cristais em (3) apresentam morfologia de cristais de carbonato de cálcio (calcita). (a) amostras AR2; (b) amostras AL2.

Observa-se, nas microfractografias das amostras AR2 e AL2, a presença de microrganismos, provavelmente bactérias, cuja origem é, certamente, uma contaminação, uma vez que não foi utilizado esse tipo de microrganismos no trabalho executado. A contaminação apareceu com frequência nas amostras observadas.

Aspecto das amostras submetidas à inoculação

As superfícies das amostras submetidas à inoculação são apresentadas nas Figuras 4.13 a 4.17.

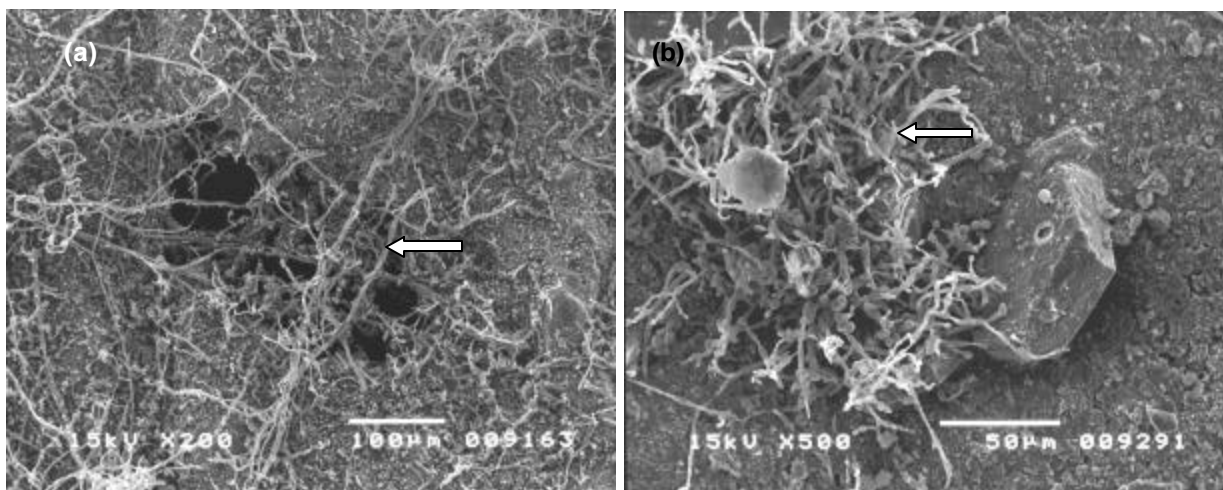


Figura 4.13: Microfractografias apresentando a formação de *micelium* do fungo *Cladosporium sphaerospermum* sobre a superfície das amostras AR1 (a) e AL1 (b). Observa-se também um grande cristal de calcita.

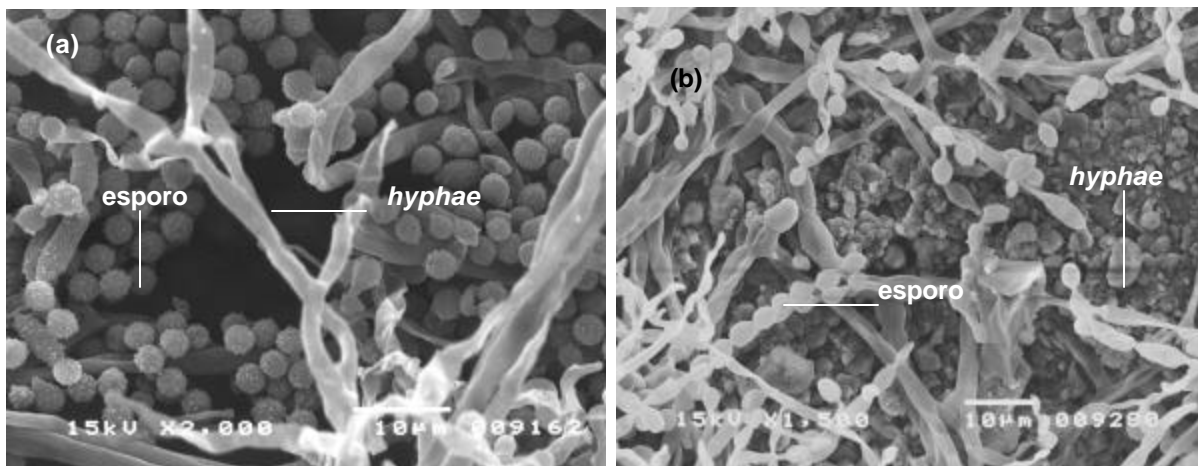


Figura 4.14: Microfractografia da superfície das amostras AR1 (a) e AL1 (b) mostrando *hyphae* e esporos do fungo *Cladosporium sphaerospermum*.

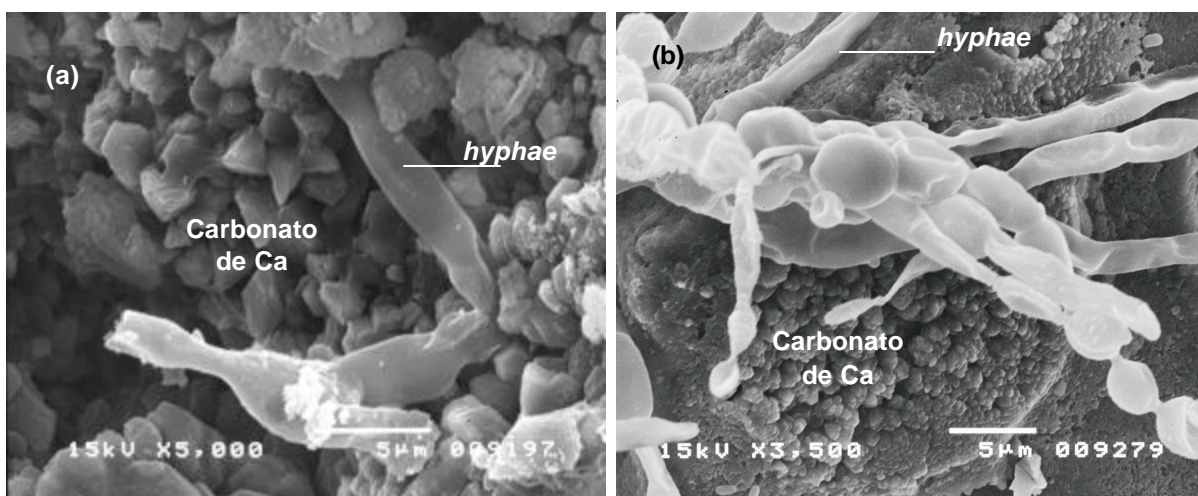


Figura 4.15: Microfractografia da superfície das amostras AR1 (a) e AL1 (b) mostrando *hyphae* do fungo *Cladosporium sphaerospermum* sobre material carbonatado, cuja presença foi confirmada pela análise da região, por EDS.

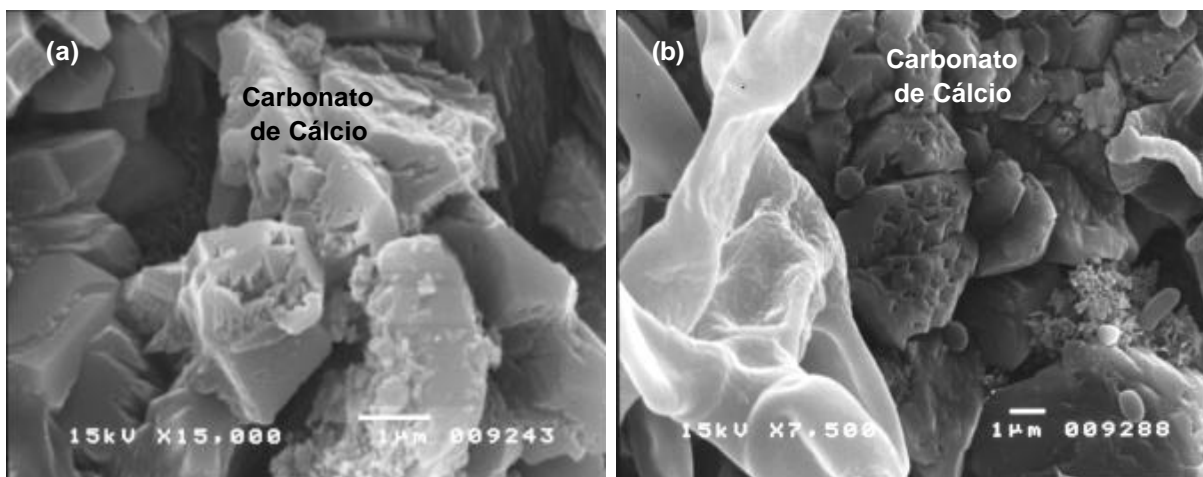


Figura 4.16: Microfractografia da superfície das amostras AR1 (a) e AL1 (b) mostrando carbonatos de cálcio solubilizados. A análise por EDS da região confirma a presença dos carbonatos.

A presença do fungo *Cladosporium sphaerospermum* é o resultado da inoculação e a solubilização do carbonato de cálcio é provavelmente devida à ação de um ácido produzido pelo metabolismo do fungo.

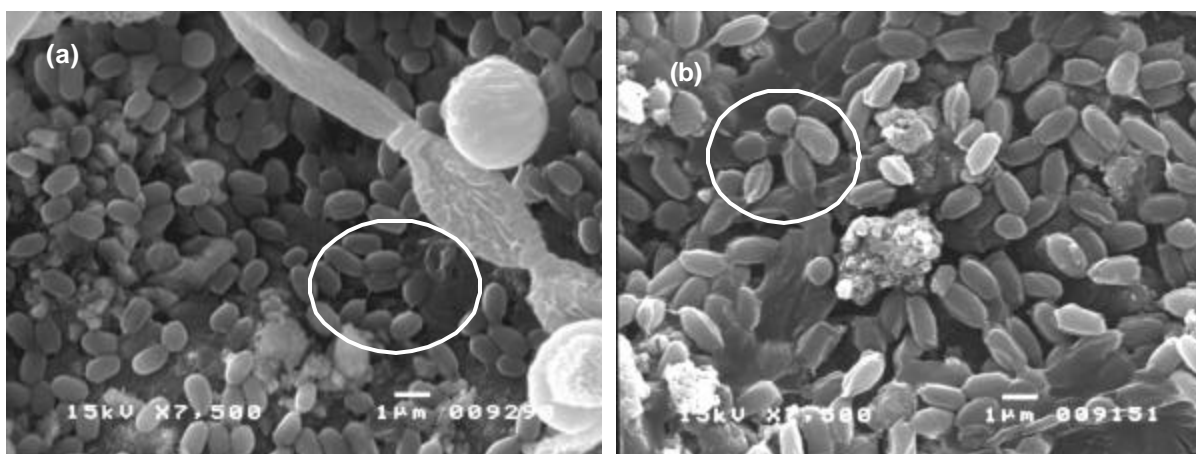


Figura 4.17: Microfractografia da superfície das amostras AR1 (a) e AL1 (b) indicando a contaminação por bactérias.

A presença desses microrganismos, provavelmente bactérias e frequentemente observadas nas amostras AR1 e AL1, evidencia uma contaminação do meio de incubação.

Outros compostos presentes nas amostras da fase argamassada do concreto

Além dos carbonatos de cálcio e dos microrganismos, outros compostos foram observados ao MEV, tais como a portlandita, a mica, o quartzo e morfologias semelhantes ao gesso (Figuras 4.18 e 4.19).

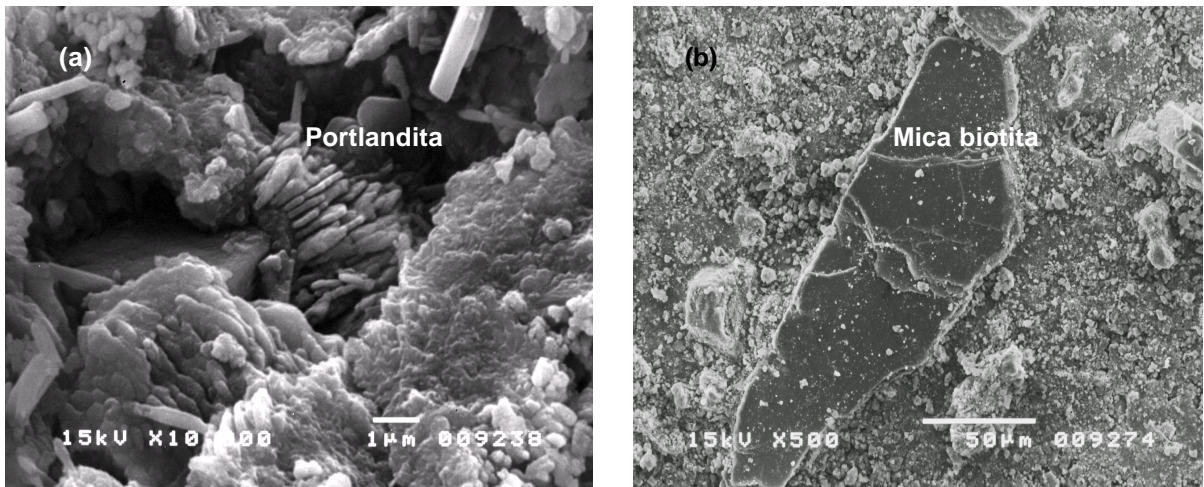


Figura 4.18: Microfractografia da superfície das amostras da fase argamassada do concreto mostrando a presença, no material, de portlandita (a) e mica (b). Confirmadas pela análise de EDS.

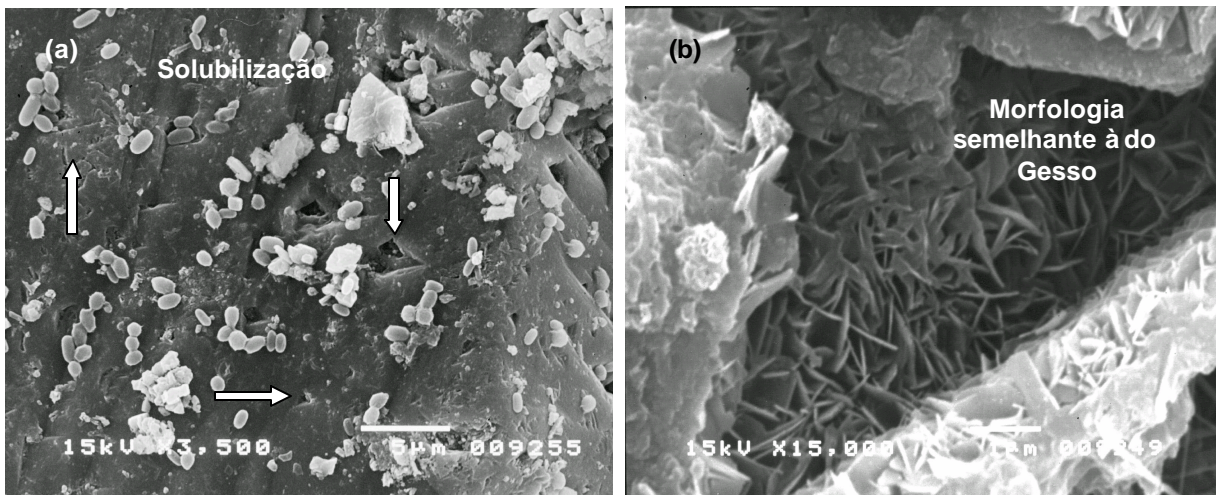


Figura 4.19: Microfractografia da superfície das amostras da fase argamassada do concreto mostrando a presença, no material, de quartzo com evidências de solubilização (a) e morfologias semelhantes à do gesso (b). A análise de EDS da micrografia (a) confirma a natureza do agregado, já a região da micrografia (b) foi inacessível à análise por EDS.

Notou-se que a presença da portlandita, da mica e do quartzo é frequente em todos os grupos de amostra da argamassa do concreto. Já, a morfologia semelhante ao gesso se faz presente somente nas amostras submetidas ao ambiente de incubação.

4.4.3 Análises térmicas

As análises térmicas TG e ATD permitiram conhecer os teores de CO₂ e de águas de baixa e alta temperatura, bem como a identificação de compostos como aluminatos, calcita, brucita e outros, nos diferentes grupos de amostras da argamassa do concreto.

Os compostos e os teores de CO₂, águas de baixa e alta temperatura, dos diferentes grupos de amostras analisadas (AC, AR1, AR2, AL1 e AL2), são apresentados nos Quadros 4.3 e 4.4.

Quadro 4.3: Identificação dos compostos presentes nas amostras da argamassa do concreto através da ATD nas amostras AC, AR1, AL1, e AL2.

Compostos	Amostras				
	AC	AR1	AR2	AL1	AL2
Aluminato	x	x	x	x	x
Brucita	x	x	x	x	x
Calcita	x	x	x	x	x
Carbonato de cálcio (Vaterita)	x	x	x	x	x
C-S-H	x	x	x	x	x
Dolomita		x	x		x
Gesso		x	x	x	x
Gotita		x	x		
Hidróxido de Alumínio	x	x	x	x	
Matéria orgânica		x	x	x	x
Portlandita	x	x	x	x	x

Quadro 4.4: Identificação dos teores de CO₂, água de baixa e alta temperatura presentes nas amostras da argamassa do concreto, detectadas pela TG nas amostras AC, AR1, AL1 e AL2.

Amostra	Água baixa temperatura	Água alta temperatura	CO ₂
AC	2,75%	0,40%	4,35%
AR1	2,00%	0,54%	4,03%
AR2	2,98%	0,74%	4,13%
AL1	3,53%	0,26%	3,63%
AL2	3,19%	0,42%	4,02%

4.4.4 Análises químicas

A análise química do cimento (Quadro A.1 - Anexo A) foi executada no Laboratório de Concreto de Furnas Centrais Elétricas S.A. e as análises químicas, dos diferentes grupos de amostras da argamassa do concreto AC, AR1, AR2, AL1 e AL2 (Quadro 4.5), foram executadas pela ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland e utilizadas como dados no desenvolvimento do cálculo mineralógico.

Quadro 4.5 : Análise química das amostras da argamassa do concreto

Composição Química		% em massa				
		AC	AR1	AR2	AL1	AL2
Dióxido de Silício	SiO ₂	4,66	4,25	4,31	4,28	4,23
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	3,43	1,78	1,62	1,67	1,68
Óxido de Titânio	TiO ₂	0,14	0,13	0,12	0,12	0,13
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	1,66	0,91	0,07	0,68	0,71
Óxido de Cálcio	CaO	12,44	11,81	11,86	11,31	11,47
Óxido de Magnésio	MgO	0,44	0,38	0,5	0,42	0,57
Óxido de Sódio	Na ₂ O	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
Óxido de Potássio	K ₂ O	0,11	0,08	0,08	0,06	0,07
Trióxido de Enxofre	SO ₃	0,26	0,23	0,29	0,26	0,25
Cloretos / íons seletivos	Cl ⁻	0,06	0,07	0,05	0,06	0,09
Enxofre	S ²⁻	-	-	-	-	-
Pentóxido de Fósforo	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
Óxido de Manganês	MnO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Óxido de Estrôncio	SrO	-	-	-	-	-
Resíduo insolúvel		71,54	72,34	72,18	73,25	72,83
Determinação da perda ao fogo	PF	7,50	7,42	7,85	7,42	7,63

4.4.5 Cálculo mineralógico

Os diferentes grupos de amostras analisadas - AC, AR1, AR2, AL1 e AL2 - foram submetidos ao cálculo mineralógico para confirmar e para obter informações sobre as condições mineralógicas das amostras.

O programa de cálculo utilizado foi o *Programme Minéraux*, desenvolvido por Deloye em 1974.

Para o processamento do cálculo mineralógico foram utilizados os seguintes dados:

- a composição química do cimento, que teve como base a análise química do material;
- a composição química das amostras da argamassa do concreto;
- os teores de CO₂, de água de baixa temperatura e de água de alta temperatura, provenientes da interpretação das curvas fornecidas pela TG de cada amostra.

O equilíbrio do cálculo foi executado com a introdução de minerais identificados nas outras análises.

Os resultados e o equilíbrio dos óxidos do cálculo mineralógico para cada grupo de amostra são apresentados nos Quadros 4.6 e 4.7.

Quadro 4.6: Resultados do cálculo mineralógico das amostras AC, AR1, AR2, AL1 e AL2

Compostos identificados Teores de cimento	Amostras				
	AC	AR1	AR2	AL1	AL2
Anatase – Rutílio (óxido de titânio)		x	x	x	x
Calcita (carbonato de cálcio)	x	x	x	x	x
Carbonato de Potássio	x				
Carbonato de Sódio	x		x	x	
Dolomita (carbonato duplo de cálcio e magnésio)	x	x	x	x	x
Gesso (sulfato de cálcio)		x	x	x	x
Gibsita (hidróxido de alumínio)	x				
Halita (cloreto de sódio)	x	x	x	x	x
Ilmenita (óxido de ferro e titânio)	x				
Quartzo (óxido de silício)		x	x	x	x
Teor de cimento – CETIC (%)	23,03	19,09	19,16	18,73	18,83
Teor de cimento – Res. Ins. (%)	22,73	20,73	21,02	20,88	21,07
Água de baixa temperatura (%)	2,66	1,99	1,96	3,60	3,17
Água de alta temperatura (%)	0,40	0,54	0,74	0,26	0,42
CO ₂ de carbonatação (%)	4,17	2,84	2,81	2,52	2,70

Quadro 4.7: Equilíbrio dos óxidos do cálculo mineralógico – programa *Minéraux*

Óxidos		Balanço das análises				
		AC	AR1	AR2	AL1	AL2
Dióxido de Silício	SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	0,00	-0,95	-1,12	-1,01	-1,01
Óxido de Titânio	TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	0,00	-0,46	-0,51	-0,67	-0,65
Óxido de Cálcio	CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Óxido de Magnésio	MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Óxido de Sódio	Na ₂ O	-0,01	0,00	0,00	-0,01	-0,01
Óxido de Potássio	K ₂ O	0,00	0,01	0,01	-0,01	0,00
Trióxido de Enxofre	SO ₃	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Cloretos / íons seletivos	Cl ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Enxofre	S ²⁻	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
Resíduo insolúvel		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Água de baixa temperatura		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Água de alta temperatura		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

4.5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As amostras da argamassa do concreto -AR e AL- foram submetidas à carbonatação por um período de 120 dias para alcançar a bioreceptividade necessária à colonização do *Cladosporium sphaerospermum*.

Durante esse período, as amostras AR alcançaram um pH de 9,67 e as amostras AL um pH de 9,62. Nesse mesmo intervalo de tempo, a profundidade de carbonatação alcançada para os dois grupos de amostras foi de 2,03 mm, enquanto que a mudança na coloração das superfícies após aspersão de fenolftaleína indicou um pH inferior a 8,5 ao final de 60 dias.

Quanto às propriedades físicas de absorção, índice de vazios e massa específica, constatou-se uma redução na absorção e no índice de vazios das amostras submetidas a 120 dias de carbonatação. Essa redução pode ser justificada pela diminuição do volume dos poros devido à sua colmatação pelo carbonato de cálcio produzido durante a reação química do CO₂ com os produtos hidratados da pasta de cimento. O reduzido avanço da frente de carbonatação (2,03

mm) e, conseqüentemente, o valor do pH (9,67 e 9,62), para as amostras AR e AL, se devem a esse fato.

Os resultados alcançados para o pH estão ligeiramente acima dos resultados previstos por Shirakawa (1999) para acelerar a bioreceptividade do material. A autora considera ideais, para o desenvolvimento do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, amostras de argamassa com carbonatação total e pH inferior a 9.

Entretanto os resultados alcançados foram satisfatórios, considerando-se que a superfície externa da amostra utilizada para a colonização microbiológica possui um pH inferior a 8,5, viabilizando o prosseguimento da pesquisa.

A concentração de esporos do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, alcançada no meio de cultura no quinto dia de crescimento foi de 10^4 esporos/ml.

O valor da concentração alcançado é ligeiramente inferior ao recomendado por Shirakawa, (1999). Assim, objetivando inocular o mesmo número de esporos recomendado pela pesquisadora, utilizaram-se 250µl de meio para inoculação dos esporos nas amostras da argamassa do concreto.

Impacto estético

O crescimento das colônias do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, sobre as amostras da argamassa do concreto, formou manchas escuras disformes, com crescimento radial, o que ocasionou ao material um aspecto antiestético (biodeterioração estética) e, portanto, indesejável.

A observação visual possibilitou concluir que as amostras moldadas em fôrmas com superfície rugosa (AR) apresentam maior suscetibilidade ao desenvolvimento do fungo *Cladosporium sphaerospermum*.

Esse resultado confirma a hipótese de Guillitte e Dreesen (1995), que consideram que a bioreceptividade dos materiais é controlada, inicialmente, pela **rugosidade superficial**, pela porosidade anterior ao crescimento microbiológico e pela natureza mineralógica do material.

A diferença das rugosidades superficiais das amostras AR e AL pode ser observada na microfractografia da Figura 4.6.

Impacto sobre a microestrutura

As técnicas microestruturais utilizadas nesta pesquisa, para avaliar o impacto da colonização do fungo *Cladosporium sphaerospermum* na microestrutura da argamassa do concreto, foram a DRX, a MEV com EDS, as análises térmicas ATD e TG, a análise química dos materiais e o cálculo mineralógico.

As amostras da argamassa do concreto AC, AR1, AR2, AL1 e AL2, quando observadas ao microscópio eletrônico de varredura, apresentaram uma microestrutura densa e bastante fina, provavelmente devido à influência da carbonatação a que foram submetidas e da metodologia utilizada para moldagem e obtenção da argamassa.

Quanto à constituição mineralógica do material, foram identificados, através da DRX e da ATD, os seguintes compostos: quartzo, mica, portlandita, sulfato básico de magnésio, C-S-H, brucita, aluminatos, hidróxido de alumínio, gotita e alguns tipos de carbonatos, identificados como calcita e vaterita. Os minerais identificados são normalmente encontrados em materiais cimentícios.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar minerais como o quartzo, a mica, a portlandita, os carbonatos e algumas morfologias do C-S-H.

Com o auxílio da ATD e da microscopia eletrônica de varredura, foi possível constatar a presença de matéria orgânica nas amostras AR1, AR2, AL1 e AL2, submetidas ao ambiente de incubação. Isso indica que, além da presença do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, inoculado nas amostras AR1 e AL1, houve contaminação das amostras por um outro microrganismo, caracterizadas morfologicamente (Figuras 4.11, 4.12 e 4.15), como prováveis bactérias.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu ainda observar algumas alterações na microestrutura, como a presença de carbonatos solubilizados, nas amostras inoculadas AR1 e AL1 (Figura 4.16), e a presença de gesso, na amostra AR1 (Figura 4.19).

O cálculo mineralógico e a ATD confirmaram a presença do gesso nas demais amostras submetidas ao ambiente de incubação.

Para confirmar algumas conclusões detectadas pelas outras técnicas e para permitir o conhecimento das condições mineralógicas do material foi realizado o cálculo mineralógico, que apresentou os seguintes resultados:

O grupo de **amostras carbonatadas** AC apresentou, inicialmente, desequilíbrio no balanceamento dos óxidos. Entretanto, houve equilíbrio entre os teores de cimento calculados pela fórmula do CETIC e os da sílica solúvel, indicando coerência na hipótese do cimento utilizada.

O equilíbrio do cálculo nessa amostra foi possível, com a introdução de minerais como a ilmenita, freqüentemente encontrada nos agregados, os carbonatos e a gibsita, detectados pelas outras técnicas de análise.

O resultado do cálculo mineralógico da amostra AC indica a presença de carbonatos inerentes a esse tipo de material, quando submetido à carbonatação.

Já as **amostras submetidas ao ambiente de incubação, inoculadas ou não** - AR1, AR2, AL1 e AL2 - apresentaram, inicialmente, um desequilíbrio dos óxidos e dos teores de cimento calculados pela fórmula do CETIC e da sílica solúvel, que persistiram até a finalização do cálculo.

Nas tentativas de equilíbrio manual do cálculo mineralógico, foram introduzidos minerais, freqüentemente encontrados nesse tipo de material, como anatase (rutílio) e quartzo, encontrados nos agregados. Também foram incluídos os carbonatos e o gesso, detectados pelas outras técnicas de análise. Apesar disso, não foi possível equilibrar os teores de cimento calculados pela fórmula do CETIC (diferenças de 1,22 a 2,24%) e da sílica solúvel. Entretanto os valores calculados pela fórmula do CETIC permaneceram idênticos aos calculados pelo método do cimento anidro. O balanceamento dos óxidos permaneceu com um déficit de óxido de alumínio e de óxido de ferro, o que indica uma alteração mineralógica comum a todas essas amostras.

A diferença entre os teores de cimento calculados pela fórmula do CETIC e pela sílica solúvel sugere a utilização de uma hipótese incorreta do cimento, provavelmente proveniente dos teores dos óxidos fornecidos pela análise química da amostra carbonatada, que totalizou um percentual de óxidos maior que 100%. Entretanto, devido à idoneidade dos laboratórios que executaram as análises químicas, atribuiu-se a falta de equilíbrio no cálculo mineralógico, das

amostras AR1, AR2, AL1 e AL2, à alterações mineralógicas não detectadas, ocorridas, provavelmente, devido à ação do microrganismo contaminante sobre os elementos constituintes do material, ocasionando déficit de alumínio e ferro.

Outra alteração na composição mineralógica das amostras AR1, AR2, AL1 e AL2 é a presença de gesso, o que, neste tipo de material, é considerado um produto de deterioração, evidenciando, geralmente, um ataque sulfático cuja origem pode ser a ação do metabolismo de microrganismos. A única alteração microestrutural diferenciada observada entre as amostras inoculadas (AR1 e AL1) e as amostras não inoculadas (AR2 e AL2), foi a solubilização dos carbonatos, que evidencia a participação direta do fungo *Cladosporium sphaerospermum* nesse mecanismo.

5.1 QUANTO À METODOLOGIA UTILIZADA

Durante o desenvolvimento do programa experimental da pesquisa, foi possível constatar os seguintes pontos relevantes:

- A argamassa do concreto apresentou um índice de volume de vazios maior do que o do concreto (Tabela 3.2), evidenciando uma maior suscetibilidade ao desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração, já que a porosidade inicial do material está diretamente relacionada com o início do desenvolvimento do mecanismo.
- Os resultados de pH e profundidade de carbonatação obtidos (Quadro 4.1 e Tabela 4.1) mostram que a redução do pH e o aumento da profundidade de carbonatação foram significativos durante os primeiros 60 dias de ensaio, mantendo-se praticamente constantes até o final do experimento. Esse comportamento evidencia uma colmatagem inicial acelerada dos poros, dificultando a continuidade da difusão do gás para o interior do material, o que impediu o alcance da carbonatação e do pH considerados ideais para o desenvolvimento do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, conforme especificado por Shirakawa (1999).

Entretanto o valor do pH indicado pela aspensão de fenolftaleína, na superfície das amostras foi inferior a 8,5, permitiu o prosseguimento da pesquisa, considerando que a colonização do microrganismo se inicia na face externa do material.

- Durante o desenvolvimento do fungo *Cladosporium sphaerospermum* sobre a fase argamassada do concreto não foi observado qualquer tipo de contaminação; entretanto, quando as amostras foram observadas através do MEV, a presença de bactérias, nas amostras submetidas ao ambiente de incubação, indicou uma contaminação involuntária proveniente do meio.

A contaminação não interferiu nos resultados observados, pois o desenvolvimento da pesquisa foi executado através de uma comparação entre as amostras inoculadas com o fungo *Cladosporium sphaerospermum* e as amostras não inoculadas.

5.2 QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO ESTÉTICO

- A observação visual das amostras da fase argamassada do concreto, decorridos 60 dias da inoculação, permitiu observar que elas estavam colonizadas e apresentavam manchas escuras que evidenciavam o desenvolvimento da biodeterioração estética sobre o material.
- As amostras moldadas em fôrmas com superfície rugosa (AR) apresentaram maior suscetibilidade ao desenvolvimento do fungo *Cladosporium sphaerospermum*, confirmando a hipótese de que a bioreceptividade do material é influenciada, também, pela sua rugosidade superficial, sendo tanto maior quanto menos uniforme for a sua superfície.

5.3 QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO NA MICROESTRUTURA

- As técnicas de análise da microestrutura utilizadas (DRX, MEV acompanhadas de análise por EDS, análises térmicas ATD e TG, análise química e cálculo mineralógico), permitiram identificar, nas amostras AC, AR1, AR2, AL1 e AL2, vários compostos inerentes ao material, como o quartzo, a mica, a portlandita, o C-S-H e outros. Foram ainda identificados os produtos carbonatados provenientes do processo de envelhecimento acelerado (carbonatação) aplicado ao material.
- As amostras submetidas ao ambiente de incubação, inoculadas ou não, acusaram a presença de gesso em sua constituição mineralógica (ATD e cálculo mineralógico), evidenciando um provável ataque sulfático supostamente ocasionado pela ação do microrganismo contaminante, caracterizado como bactéria, em função da sua morfologia e das suas dimensões.
- O déficit de alumínio e ferro, detectado pelo cálculo mineralógico, indica uma provável utilização desses elementos pelos microrganismos contaminantes, ou uma reação entre os metabólitos e os componentes do material, gerando um produto não identificado através dos métodos de microanálise utilizados.
- As amostras inoculadas com o fungo *Cladosporium sphaerospermum* - AR1 e AL1 - apresentaram, na sua microestrutura analisadas através do MEV, compostos carbonatados em processo de solubilização, evidenciando um provável início de biodeterioração química, fato não observado nos demais grupos de amostras.

O estudo bibliográfico indica que o desenvolvimento desse mecanismo depende do tempo de ação da comunidade microbiana sobre o material.

No caso da colonização exclusivamente pelo fungo *Cladosporium sphaerospermum*, o fator tempo é fundamental no aumento da concentração de ácidos metabólicos, pois, ao reagirem, inicialmente com os compostos carbonatados, esses ácidos promoveriam a solubilização e a conseqüente deterioração do material.

CAPÍTULO 6 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que este trabalho é apenas o início de uma pesquisa ainda mais ampla do mecanismo de biodeterioração do concreto, faz-se necessário que estudos adicionais preencham as lacunas inexploradas, inclusive as relacionadas à metodologia aplicada.

6.1 QUANTO À METODOLOGIA APLICADA

Durante o desenvolvimento do programa experimental, observou-se que a metodologia usada para a separação da fase argamassada do concreto, o procedimento para envelhecimento acelerado das amostras e a esterilização dos materiais devem ser melhor explorados.

A fase argamassada, separada do concreto através de peneiramento, apresentou-se mais suscetível ao desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração do que o concreto que lhe deu origem, apresentando maiores índices de vazios.

Entretanto, considerando o concreto como um todo, esses índices podem apresentar valores diferentes, sendo necessário que os próximos estudos sejam feitos diretamente sobre o concreto, já que o material que servirá de suporte ou substrato para a colonização microbiológica é o próprio concreto. O problema a ser resolvido, nesse caso, são as dimensões dos corpos-de-prova, que deverão ser maiores do que as usadas nesta pesquisa.

Quanto ao procedimento utilizado para acelerar o envelhecimento do material, sugere-se que o concreto seja submetido a taxas com menores concentrações de CO₂, de forma a evitar a colmatação acelerada dos poros superficiais, que impedem a continuidade da difusão do gás para o interior do material.

A esterilidade dos componentes durante o procedimento de inoculação e incubação é imprescindível. Entretanto os métodos utilizados não podem, de forma alguma, alterar a microestrutura do material a ser estudado. Assim, faz-se necessário um estreito relacionamento entre os profissionais das áreas de microbiologia e materiais, a fim de evitar contaminações como as detectadas neste trabalho.

6.2 QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO ESTÉTICO

Nesta pesquisa, a avaliação do impacto estético se deu somente através da observação visual, através do crescimento dos fungos sobre as amostras, sem entretanto, a aplicação de um método que permitisse uma avaliação quantitativa desse impacto. Deve-se portanto incluir, em estudos futuros, a aplicação desses métodos.

A determinação quantitativa da rugosidade superficial do material colonizado também se faz necessária, por ser uma propriedade intrínseca ao material e determinante no desenvolvimento inicial da colonização microbiológica.

Além da análise quantitativa do impacto estético e da determinação da rugosidade superficial do material, cuidados adicionais como a influência do nutriente e a manutenção da umidade ambiente, devem ser tomados na escolha da metodologia utilizada para acelerar o desenvolvimento do microrganismo.

A bioreceptividade inicial do material pode ser influenciada pela presença do nutriente e não pelas características do material, podendo ocorrer interrupção no crescimento dos microrganismos, bem como a sua morte, ao esgotar-se o nutriente.

A manutenção da umidade ambiente através da adição periódica de água na camada de vermiculita pode, por ascensão capilar, carrear material alcalino da amostra para a superfície, alterando o pH ambiente e ocasionando a interrupção do crescimento dos microrganismos, bem como sua morte, em vista da alcalinização do meio.

6.3 QUANTO À AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA MICROESTRUTURA

As técnicas utilizadas para avaliação do impacto microbiológico sobre a microestrutura da argamassa do concreto se mostraram satisfatórias, detectando as alterações ocorridas na microestrutura do material que levariam à sua deterioração.

Entretanto faz-se necessário avaliar o impacto da colonização microbiológica, no concreto ou em materiais similares, considerando os fatores intervenientes no desenvolvimento desse mecanismo, como o tempo, a comunidade microbiológica presente e o tipo de nutriente disponível.

Assim, recomenda-se que, dando continuidade a este estudo, seja considerada, nas próximas pesquisas, a utilização de uma comunidade microbiológica diversificada, com condições ambientais e adição de nutrientes similares ao ambiente natural a que o material estaria exposto, bem como a manutenção de um intervalo de tempo suficiente, que permita o desenvolvimento completo do mecanismo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLSOPP, D.; SEAL, K.J. **Introduction to biodeterioration**. 1ed. London – UK: Edward Arnold, 1986.

ANDRADE, R.D. Corrosão de condutos de descarga livre para esgotos. In: COLÓQUIO DURABILIDADE DO CONCRETO. 1972 São Paulo. **Anais...**São Paulo: IBRACON-IPT, junho de 1972.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Peneiras para ensaio: EB 22**, Rio de Janeiro, 1988.

____. **Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto: NBR 5738**, Rio de Janeiro, 1994.

____. **Concreto – ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos: NBR 5739**, Rio de Janeiro, 1994.

____. **Agregados - determinação da abrasão “Los Angeles”**: NBR 6465, Rio de Janeiro, 1984.

____. **Agregados para concreto: NBR 7211**, Rio de Janeiro, 1983.

____. **Cimento Portland – determinação da resistência à compressão: NBR 7215**, Rio de Janeiro, 1996.

____. **Agregados - determinação da composição granulométrica: NBR 7217**, Rio de Janeiro, 1987.

____. **Agregados- determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis: NBR 7218**, Rio de Janeiro, 1987.

____. **Agregados - determinação do teor de materiais pulverulentos: NBR 7219**, Rio de Janeiro, 1987.

____. **Agregados - determinação de impurezas orgânicas húmicas em agregado miúdo: NBR 7220**, Rio de Janeiro, 1987.

____. **Agregado em estado solto – determinação da massa unitária: NBR 7251**, Rio de Janeiro, 1982.

____. **Agregado no estado compactado - determinação da massa unitária: NBR 7810**, Rio de Janeiro, 1983.

____. **Agregados- determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman: NBR 9776**, Rio de Janeiro, 1987.

____. **Argamassa e concreto endurecido - determinação da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica: NBR 9778**, Rio de Janeiro, 1987.

____. **Agregados - determinação da absorção e da massa específica do agregado graúdo: NBR 9937**, Rio de Janeiro, 1987.

- ____. **Cimento Portland composto**: NBR 11578, Rio de Janeiro, 1991.
- ____. **Cimento Portland – determinação da finura por meio da peneira 75 mm (n.º200)**: NBR 11579, Rio de Janeiro, 1991.
- ____. **Cimento Portland – determinação da água da pasta de consistência normal**: NBR 11580, Rio de Janeiro, 1991.
- ____. **Cimento Portland – determinação dos tempos de pega**: NBR 11581, Rio de Janeiro, 1991.
- ____. **Cimento Portland – determinação da expansibilidade de “Le Chatelier”**: NBR 11582, Rio de Janeiro, 1991.
- ____. **Cimento Portland – determinação de massa específica (frasco de “Le Chatelier”)**: NBR NM 23, Rio de Janeiro, 1998.
- ____. **Cimento Portland – determinação da finura pelo método de permeabilidade do ar (método de Blaine)**: NBR NM 76, Rio de Janeiro, 1998.
- BAÍA, L.L.M.; SABBATINI, F.H. **Projeto e execução de revestimento de argamassa**. 1ed. São Paulo: O Nome da Rosa. 2000. p.77.
- BARON, J.; SAUTEREY, R. **Le beton hydraulique – connaissance et pratique**. 1ed. Paris – France: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 1982. p.516-517.
- BEECH, I.B.; GAYLARD, C.C. Recent advances in the study of biocorrosion – an overview. **Revista de microbiologia**, v.30, p.177-190, 1999.
- BERTHELIN, J. Microbial weathering process. **Microbial Geochemistry**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1983. Chapter 8. p. 223-262.
- BERTHELIN, J. Microbial weathering process in natural environments. **Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles** : Kluwer Academic Publishers, 1988. p. 33-59, 1988.
- BERTHELIN, J. *et al.* Involvement of roots and rhizosphere microflora in the chemical weathering of soil minerals. **Plant Root Growth – an Ecological Perspective**, Oxford. Special publication n.10. p. 187-199. 1991.
- BICZOK, I. **Corrosion y Protección del Hormigón**. Trad. Emílio D’Ocion Asensi. Bilbao. España: URMO, 1972. p. 198-318.
- BOCK, E. Corrosion biologique des pierres: forte attaque par des nitrifiants (Biologisch Induziert Korrosion von Naturstein – starker Beifall mit Nitrifikanten). In: ATTAQUES BIOLOGIQUES DES PIERRES. Trad. 90T2. Trasl. S. Proeschell. Paris: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. 1990, p. 10-18.
- BRAZOLIN, S. *et al.* Biodeterioration of *Tabebuia sp.* wood used in water cooling tower. In: INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON MICROBIAL IMPACTS ON BUILDING MATERIALS, I, 2000, Brazil. **Proceedings ... [CD-ROM]** France: RILEM, 2000. 6p.
- BROCK, T.D., MADIGAN, M.T. **Biology of Microorganisms**.5.ed. New Jersey – EUA: Prentice-Hall, 1988. 835p.

COOKSON, J.T.Jr. **Bioremediation engineering design and application**: Microbial Systems of bioremediation. Chapter 3. 1 ed. New York, USA: Mc. Graw Hill, Inc., 1995. p.51-93.

DIAMOND, S. The microstructures of cement paste in concrete In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY CEMENT, 8th, 1986, Rio de Janeiro-Brazil. **Proceedings ...** Rio de Janeiro-Brazil, 1986, p. 122-147.

DELOYE, F.X. Study of concrete and stones through their mineralogy and texture: Applied techniques In: INTERNATIONAL SEMINAR – DETERIORATION OF CONCRETE AND NATURAL STONE OF HISTORICAL MONUMENTS, 1997, Brazil. **Proceedings...** Brazil: Departamento de Engenharia Civil da UnB, 1997.p 20-32.

DELOYE, F.X., RIBAS SILVA, M. O uso do programa “Mineraux” como ferramenta auxiliar no estudo da degradação do concreto. In: CONGRESSO IBERO LATINO-AMERICANO SOBRE MÉTODOS COMPUTACIONAIS PARA ENGENHARIA, 15, 1994, Belo Horizonte. **Anais ...** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, AMC - Associação para Métodos Computacionais em Engenharia, 1994. p. 997-1004.

DROZD, G.Ya. Activity of microorganisms in pores of concrete. **Applied Biochemical Microbiology**, v.22, p. 697-701, 1986.

DUBOSC, A. **Étude du développement de salissures biologiques sur les parements en béton: mise au point d’essais accélérés de vieillissement**. Toulouse: Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions. INSA – UPS, Complexe Scientifique de Rangueil, 2000. 249p.

FERREIRA, O.P.; ALMEIDA, A. Revestimentos poliméricos para proteção à corrosão bacteriológica do concreto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 41, 1999, Salvador. **Anais... [CD-ROM]** Salvador: Instituto Brasileiro do Concreto, 1999. 16p.

GAYLARDE, C.C. Use of biocides in constructional materials – a critical view. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE DURABILIDADE DE MATERIAIS, COMPONENTES E ESTRUTURAS, III, 1997, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: Departamento de Engenharia Civil – PCC-USP, 1997. p. 9-16.

GAYLARDE, C.C; GAYLARDE, P.M. Biodeterioration of painted walls and its control. In: INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON MICROBIAL IMPACTS ON BUILDING MATERIALS, I, 2000, Brazil. **Proceedings ... [CD-ROM]** France: RILEM, 2000.6p.

GAYLARDE, C.C; GAYLARDE, P.M. Biodeterioration of historic buildings in Latin America In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF MATERIALS AND COMPONENTS, 9, 2002, Austrália. **Proceedings ... [CD-ROM]** Australia: VCSIRO, BCE, 2002. paper 171, 9p.

GAYLARDE,C.C; MORTON, G.L.H. Deteriogenic biofilms on building and their control: a review. **Biofouling**, v.14, p.59-74, 1999.

GEHRMANN,C.K.; PETERSEN, K.; KRUMBEIN, W.E. Silicole and calcicole lichens on jewish tombstones – interactions with the enviroment and biocorrosion. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON DETERIORATION AND CONSERVATION OF STONE, VI, 1988, Torun. **Proceedings ...** Torun: Nicholas Copernicus University – Institute of Conservation and Restoration of Cultural Property, 1988. p.33-38.

GOMEZ-ALARCON, G.; TORRE, M.A. The effect of filamentous fungi on stone monuments: the Spanish experience. In: **Building Micology**, London: Chapman & Hall, 1994. p. 295-309.

GU, J.D. *et al.* Biodeterioration of concrete by fungus *Fusarium*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 41, p. 101-109, 1998.

GUILLETTE, O. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 215-220, 1995.

GUILLETTE, O.; DREESEN, R. Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials. **The Science of the Total Environment**, v.167, p. 365-374, 1995.

ISAIA, G.C.; VAGHETTI, M.A.; GASTALDINI, A.L. Carbonatação acelerada e natural de concreto com alto teor de pozolanas: um estudo preliminar. In: REUNIÃO DO NACIONAL DO INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43º, 2001, Foz do Iguaçu - Brasil. **Anais...** Foz do Iguaçu - Brasil: IBRACON, 2001. 16 p.

ILLSTON, J.M.. **Construction Materials – Their nature and behaviour**. 2ºed. London - UK: Chapman & Hall, 1994. p.169-194.

KRUMBEIN, W.E. Microbial interaction with mineral materials. In: INTERNATIONAL BIODETERIORATION SYMPOSIUM, 7, 1987, Cambridge – UK. **Proceedings ...** London: Elsevier Applied Science, 1987. p.79-100.

KUMAR, R.; KUMAR, A.V. **Biodeterioration of stone in tropical environments – an overview**. 1ed. E.U.A.: J. Paul Getty Trust, 1999. 85 p.

LECLERC, H. *et al.* **Microbiologie Générale**. 2.ed. Paris: Doin, 1983. 369 p.

LEWANDOWSKI, Z.; CUNNINGHAM, A.B. **Bioremediation: principles and practice - fundamental and application**. Pennsylvania – U.S.A.: Technomic Publishing, 1998. v.I, p. 511-546.

LEYVAL, C.; BERTHELIN, J. Weathering of a mica by roots and rhizospheric microorganisms of pine. **Soil Science Society of American Journal**, U.S.A., v.55, n.4, July-August 1991.

MARTINS, A.R.; MONTICELLI, I.; CAMARINI, G. Carbonatação em concretos submetidos a diferentes procedimentos de cura: um estudo preliminar. In: REUNIÃO DO NACIONAL DO INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43º, 2001, Foz do Iguaçu - Brasil. **Anais...** Foz do Iguaçu - Brasil: IBRACON, 2001. 13 p.

McCRORMACK, K. *et al.* A preliminary assessment of concrete biodeterioration by microorganisms In: BIODEGRADATION AND BIODETERIORATION IN LATIN AMERICA, 2, 1996, Porto Alegre - Brazil. **Proceedings ...** Porto Alegre - Brazil: MIRCEN, UNEPE/UNESCO/ICRO, FEPAGRO, Departamento de Solos da UFRGS, 1996. p. 68-70.

MEDEIROS, M.H.F.; HELENE, P. Estudo da carbonatação em concretos e argamassas. **Revista Engenharia, Ciência e Tecnologia**, Vitória, v.4, n.5, p. 3-12, 2001.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais**. 1ed. São Paulo: PINI, 1994. p.239-272.

MONTEIRO, P.J.M. **Controle da microestrutura para o desenvolvimento de concretos de alto desempenho**. In: Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP – BT IPCC/86, 1993, São Paulo: Departamento de Engenharia de Construção Civil – USP, 1993. 9p.

MITCHELL, R.; GU, J.D. Changes in the biofilm microflora of limestone caused by atmospheric pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.46, p.299-303, 2000.

MOOSAVI, A.N.; DAWSON, J.L.; KING, R.A. The effect of sulphate-reducing bacteria on the corrosion of reinforced concrete. In: BIOLOGICALLY INDUCED CORROSION – INTERNATIONAL CONFERENCE, june/1985, Gaithersburg - M.D: **Proceedings...** Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1985. p. 291-308. (International Corrosion Conference Series; NACE-8).

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. 2 ed. São Paulo: PINI, 1997. p.503-510.

NUNES, F.L. **Influência da dosagem na carbonatação dos concretos**. São Paulo: Dissertação de mestrado – EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999.

PARKER, C.D. The corrosion of concrete. **The Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science**, v.23, p. 81-98, 1945.

PELCZAR, M.J.Jr.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia – conceitos e aplicações**. 2.ed. São Paulo: MAKRON Books, 1996. I v. 524p.

POLSON, E.J. *et al.* Biofilms on Porous building materials: friend or foe. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF MATERIALS AND COMPONENTS, 9, 2002, Austrália. **Proceedings... [CD-ROM]** Austrália: VCSIRO, BCE, 2002.paper 114, 9p.

PUTERMAN, M.; BECKER, R. Development of patterned stains on building façades: investigation of the phenomenon and its prevention In: INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON MICROBIAL IMPACTS ON BUILDING MATERIALS, I , 2000, Brazil. **Proceedings ... [CD-ROM]** France: RILEM, 2000.6p.

REIS, M.O.B.; SILVA, A.S. The importance of scanning electron microscopy and X-ray microanalysis in diagnosis of the causes of concrete deterioration. In: EURO SEMINAR ON MICROSCOPY APPLIED TO BUILDING MATERIALS, V, 1995, Leuven – Belgium. **Proceedings ...** Brussel – Belgium: Belgian Building Research Institute, Sept-1995. p.136-143.

RESENDE, M.A. *et al.* Acid production by fungi isolated from historic monuments in the Brazilian states of Minas Gerais. In: BIODEGRADATION AND BIODETERIORATION IN LATIN AMERICA, 2, 1996, Porto Alegre - Brazil. **Proceedings...** Porto Alegre - Brazil: MIRCEN, UNEPE/UNESCO/ICRO, FEPAGRO, Departamento de Solos da UFRGS, 1996. p.65-67.

RESENDE, M.A. **Microbiologia Ambiental: Biodeterioração de Monumentos Históricos**. 1º ed. São Paulo: EMBRAPA, 1997. Cap.15, p.335-365.

RESENDE, M.A. Fungos deteriorogênicos em prédios históricos de pedra. In: JORNADA CIENTÍFICO TECNOLÓGICA SOBRE PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL IBEROAMERICANO DE LOS EFECTOS DEL

BIODETERIORO AMBIENTAL, 2001, La Plata - Argentina. **Anais...** Argentina: Universidad Nacional de La Plata, 2001. p. 79-103.

RIBAS SILVA, M. **Étude de la microstructure du béton sous l'influence variations hygrométriques importantes**. Paris: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Série Ouvrages d'Art OA10, 1990. 220p.

RIBAS SILVA, M. Conhecimento da causa da degradação do concreto, primeiro passo para a correta recuperação do concreto. In: REUNIÃO DO NACIONAL DO INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO, 34^o, 1992, Curitiba - Brasil. **Anais...** Curitiba - Brasil: IBRACON, 1992. p. 435-445

RIBAS SILVA, M. La diversification climatique et la dégradation du béton par les microorganismes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DEALING WITH DEFCTS IN BUILDINGS. International Concil for Building Research Studies Document, 1994, Varenna - Italy. **Proceedings ...** Varenna – Italy, 1994. p.471- 479.

RIBAS SILVA, M. Biodeterioração do concreto armado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROÇÃO, 18, 1995, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1995a.

RIBAS SILVA, M. Humity, an important factor on concrete deterioration. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MOISTURE PROBLEMS IN BUILDING WALLS, 1995, Porto – Portugal. **Proceedings...** Porto - Portugal: International Concil for Building Studies and Documentation – W40-Heat and Mass Transfer, 1995b. p.109-117.

RIBAS SILVA, M. Study of biological degradation applied to concrete. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL REACTOR TECNOLOGY, 13, 1995, Porto Alegre – Brazil. **Proceedings...** Porto Alegre – Brazil: IASMIRT- UFRGS, August-1995c. p. 327-332.

RIBAS SILVA, M. The microscopy study of biodegradation of concrete submitted to cold and humid climate. In: EURO SEMINAR ON MICROSCOPY APPLIED TO BUILDING MATERIALS, V, 1995, Leuven – Belgium. **Proceedings...** Brussel – Belgium: Belgian Building Research Institute, Sept-1995d. p.162-169.

RIBAS SILVA, M. **Técnicas de Observação e Análise**. Trad. Paulo Cesar Ribas Silva. Brasília: Departamento de Engenharia Civil, Mestrado de Estruturas da UnB. 1996a. 21p.

RIBAS SILVA, M. Climates and biodeterioration of concrete. In: DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS, 7, 1996, Stockholm - Sweden. **Proceedings ...** Sweden: Division of Materials Tcnhnology, Departament of Built Enviroment, Royal Institute of Technology, 1996b. p.191-200.

RIBAS SILVA, M. Microbial identification of microorganisms responsible for degradation of concrete. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10, 1997, Gothenburg - Sweden. **Proceedings...** Trondheim - Norway: Dr. Harald Justnes, SINTEF Cical and Enviromental Engineering, Cement and Concrete, 1997a. v. 4, 4 p.

RIBAS SILVA, M. Microbiological identification of microorganisms responsible for degradation of concrete. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10 , 1997, Gothenburg - Sweden. **Proceedings...** Norway: SINTEF Civil and Environmental Engineering, Cemente and concrete, 1997b. 4 p.

RIBAS SILVA, M. The role of scanning electronic microscopy on the study of concrete biodegradation. In: EUROSEMINAR ON MICROSCOPY APPLIED TO BUILDING MATERIALS, 6, 1997, Reykjavik - Iceland. **Proceedings...** Iceland: Edda Lilja Sveinsdóttir, 1997c. p. 325-334

RIBAS SILVA, M. The use of scanning electronic microscopy on the study of the degradation of concrete. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON MICROSCOPY OF MATERIALS-MICROMAT, 5, 1996, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro, 1997d. p. 116-117.

RIBAS SILVA, M. Estudo da degradação do concreto localizado próximo à saída de águas pluviais. **Revista Engenharia, Ciência e Tecnologia**, Vitória, n.2, p. 1-17, 1998.

RIBAS SILVA, M.; DELOYE, F.X. Diagnostic method for deterioration of concrete structure. In: RILEM INTERNATIONAL CONFERENCE DIAGNOSIS OF CONCRETE STRUCTURES, 2, 1996, Strbské Pleso- Slovakia. **Proceedings...** Slovakia: T.Jávor, 1996. p. 123-128.

RIBAS SILVA, M.; PINHO, R.M. Application of mineralogical calculation to the study of concrete deterioration by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY, 20, 1998, Guadalajara - Mexico. **Proceedings...** Duncanville – Texas - USA: International Cement Microscopy Association, 1998. p. 175-186.

ROBERT, M.; BERTHELIN, J. Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. **Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes**, U.S.A., v.17, p. 453-495, 1986.

ROCHA, C.C. Corrosão bacteriológica no concreto de ETE's. **RECUPERAR**, Rio de Janeiro, n°.32, p.28-34, nov./dez. 1999.

RODRIGUES, J. O Tratamento da Corrosão Bacteriológica – Concreto armado e esgoto: prevenção e tratamento. **RECUPERAR**, Rio de Janeiro, n°.17, p.28-33, maio./jun. 1997.

RODRIGUES, J. Corrosão bacteriológica destrói o concreto de fundação. **RECUPERAR**, Rio de Janeiro, n°.32, p.4-9, nov./dez. 1999.

ROSATO, V.G.; TRAVERSA, L.P. Lichen growth on a concrete dam in rural environment In: INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON MICROBIAL IMPACTS ON BUILDING MATERIALS, I, 2000, Brazil. **Proceedings...** [CD-ROM] France: RILEM, 2000. 6p.

ROSATO, V.G.; TRAVERSA, L.P. The action of the lichen *Bacidia sp.* on white cementitious mortar in urban environment In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF MATERIALS AND COMPONENTS, 9, 2002, Austrália. **Proceedings...** [CD-ROM] Austrália: VCSIRO, BCE, 2002.paper 082, 4p.

SAND, W.; BOCK, E. Concrete corrosion in the Hamburg sewer system. **Environmental Technology Letters**, v.5, p. 517-525, 1984.

SAND, W.; BOCK, E. Biodeterioration of mineral materials by microorganisms – biogenic sulfuric and nitric acid corrosion of concrete and natural stone. **Geomicrobiology Journal**, UK, v.9, p. 129-138, 1991a.

SAND, W.; BOCK, E. Biodeterioration of ceramic materials by biogenic acids. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.27, p.175-183, 1991b.

SCRIVENER, K.L. **Materials science of concrete: The Microstructure of Concrete**. 1º ed. USA: The American Ceramic Society, 1989. v.I, p.127-162.

SHIRAKAWA, M.A.. **Estudo da biodeterioração do concreto por *Thiobacillus***. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 1994. 121p.

SHIRAKAWA, M.A. *et al.* Identificação de fungos em revestimento de argamassa com bolor evidente. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, I, 1994, Goiânia. **Anais...** Goiânia: Escola de Engenharia Civil – UFG - ANTAC, 1995. p. 403-410.

SHIRAKAWA, M.A. *et al.* Atividade de água e biodeterioração de argamassas por fungos filamentosos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, II, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, 1997a. p. 373-384

SHIRAKAWA, M.A. *et al.* Biodeterioração do concreto de estruturas subterrâneas In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE DURABILIDADE DE MATERIAIS, COMPONENTES E ESTRUTURAS, III, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997b. p. 52-62.

SHIRAKAWA, M.A.; CINCOTTO, M.A.; RZYSKI, B.M. Biodeterioração do concreto: um estudo multidisciplinar. **Revista Ibracon**, São Paulo, v.6, n.18, p. 16-22, julho/agosto 1997c.

SHIRAKAWA, M.A. *et al.* A biodeterioração de materiais de construção civil. **Téchne – Revista de tecnologia da construção**, São Paulo, v.5, n.33, p. 36-39, março/abril 1998.

SHIRAKAWA, M.A. **Biodeterioração de argamassas por fungos – desenvolvimento de teste acelerado para avaliação da bio-receptividade**. São Paulo: Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, 1999. 131p.

SHIRAKAWA, M.A. *et al.* Concrete biodeterioration associated to diesel fuel oil contamination and selecting test attempt for repairing material In: INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP MICROBIAL IMPACTS ON BUILDING MATERIALS, I , 2000, Brazil. **Proceedings...** [CD-ROM] France: RILEM, 2000. 6p.

SHIRAKAWA, M.A. *et al.* Fungal colonization in paint interfaces of building façade. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF MATERIALS AND COMPONENTS, 9, 2002, Austrália. **Proceedings...** [CD-ROM] Austrália: VCSIRO, BCE, 2002. paper 110, 6 p.

SILVA, R. C., *et al.* Carbonation-related microstructural changes in long-term–durability concrete. **Materials Research**. v.5, n.3, july-septmber 2002.

SPRINGLE, R. Biodeterioration of wood coatings. In: BIODEGRADATION AND BIODETERIORATION IN LATIN AMERICA, 2, 1996, Porto Alegre - Brazil. **Proceedings ...** Porto Alegre - Brazil: MIRCEN, UNEPE/UNESCO/ICRO, FEPAGRO, Departamento de Solos da UFRGS, 1996. p.47-50.

SOUZA, F.L.S. **Laboratório de materiais de construção civil: concreto**. Vitória: Departamento de Estruturas e Edificações da Universidade Federal do Espírito Santo. 1999. 42p.

STOTT, D.F.J. What progress in the understanding of microbially induced corrosion has been made in the last 25 years? A personal viewpoint. **Corrosion Science**, v.35, nº. 1-4, p.667-673, 1993.

TAYLOR, H.F.W. Chemistry of cement hydration In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY CEMENT, 8th, 1986, Rio de Janeiro-Brazil. **Proceedings...** Rio de Janeiro-Brazil, 1986, p. 82-110.

TRAVERSA, L.P.; ROSATO, V.; VITALONE, C. Colonización biológica em construções de valor histórico In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGÍAS DE LAS CONSTRUCCIONES - CONPAT, V, 1999, Montevideo. **Anais...** Montevideo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999. p. 1575-1580.

VENQUIARUTO, S.D.; ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L.G. A influência do teor e a quantidade de adições minerais na carbonatação do concreto. In: REUNIÃO DO NACIONAL DO INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43º, 2001, Foz do Iguaçu - Brasil. **Anais...** Foz do Iguaçu - Brasil: IBRACON, 2001. 14 p..

VIDELA, H.A. **Biotecnologia – corrosão microbiológica**. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1981. v. 4, 65 p.

WAGNER, P.; LITTLE, B. Impact of alloying on microbiologically influenced corrosion – a review. **Materials Selection & Design**, U.S.A., p. 65-68, september 1993.

WARSCHEID, T; BECKER, T.W.; RESENDE, M.A. Biodeterioration of stone: a comparison of tropical and moderate climate zones In: BIODEGRADATION AND BIODETERIORATION IN LATIN AMERICA, 2, 1996, Porto Alegre - Brazil. **Proceedings ...** Porto Alegre - Brazil: MIRCEN, UNEPE/UNESCO/ICRO, FEPAGRO, Departamento de Solos da UFRGS, 1996. p.63-67.

WARSCHEID, T. Biodeterioration mechanisms on historical monuments. In: INTERNATIONAL SEMINAR DETERIORATION OF CONCRETE AND NATURAL STONE OF HISTORICAL MONUMENT, 1997, Brasília -Brazil. **Proceedings ...** Brasília - Brazil: Departamento de Engenharia Civil – UnB, 1997.p. 12-19.

WARSCHEID, T.; BRAAMS, J. Biodeterioration of stone: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.46, p.343-368, 2000.

WELTON, R.G. The effect of algae on mineral powder dissolution rates In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF MATERIALS AND COMPONENTS, 9, 2002, Austrália. **Proceedings ... [CD-ROM]** Austrália: VCSIRO, BCE, 2002.paper 098, 8p.

WIENCEK, M. **Illustration of aquatic biofilm formation sequence** [on line]. may 7,1998. Disponível: <http://www.asmsusa.org.html> , American Society for Microbiology [capturado em 26 novembro 2001].

ZANARDINI, E. *et al.* Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.46, p.35-42, 2000.

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DO CONCRETO

Cimento

Quadro A. 1: Ensaio de caracterização química do cimento Portland Composto – CPII E-32.

Item	Composição Química	% em massa
1	Óxido de Sódio Na ₂ O	0,19
2	Óxido de Potássio K ₂ O	0,73
3	Óxido de Magnésio MgO	2,48
4	Óxido de Alumínio Al ₂ O ₃	8,49
5	Dióxido de Silício SiO ₂	23,23
6	Trióxido de Enxofre SO ₃	1,40
7	Óxido de Cálcio CaO	56,04
8	Óxido de Titânio TiO ₂	0,24
9	Oxido de Manganês MnO	0,05
10	Óxido de ferro Fe ₂ O ₃	2,72
11	Enxofre S ²⁻	0,26
12	Cloretos / ions seletivos Cl ⁻	0,09
13	Cloreto solúvel em água	0,02
14	Óxido de Cálcio livre	0,80
15	Determinação da perda ao fogo PF	4,68
16	Resíduo insolúvel RI	0,05

Análises realizadas no Laboratório de Concreto de Furnas Centrais Elétricas S.A.

Quadro A. 2: Ensaio de caracterização física do cimento Portland Composto – CPII E-32.

Item	Ensaio	Resultado
1	Finura por meio da peneira 0,075µm (nº200) (NBR 11579, 1991)	3,3%
2	Tempos de pega (NBR 11581,1991)	Início 2:45 h fim 4 :05h
3	Expansibilidade de “Le Chatelier” (NBR 11582,1991)	1mm
4	Superfície específica(método de Blaine) (NBR NM 76, 1998)	333 m ² /kg
5	Água da pasta de consistência normal (NBR 11580, 1991)	144 g
6	Massa específica (NBR NM 23, 1998)	3,015 kg/m ³
7	Resistência à compressão axial (NBR 7215,1996)	3 dias 19,41 MPa 7 dias 25,39 MPa 28 dias 35,28 MPa

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES

ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CARBONATAÇÃO NA ARGAMASSA DO CONCRETO CP 5X5X1 CM

Absorção, índice de vazios e massa específica

Quadro B. 1: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto em corpos-de-prova prismáticos 5x5x1 cm, moldados em forma com superfície rugosa, antes de serem submetido à carbonatação.

CP 5x5X1cm	ms - t24 (g)	ms - t48(g)	ms - t72 (g)	msat -t72 (g)	mi - t72 (g)	massa específica kg/dm ³	absorção %	índice de vazios%
AA-R61	55,69	55,64	55,64	60,60	34,18	2,59	8,91	18,77
AA-R62	54,42	64,36	54,36	59,14	33,46	2,60	8,79	18,61
AA-R63	54,73	54,66	54,66	59,35	33,60	2,60	8,58	18,21
AA-R64	55,47	55,40	55,40	60,21	34,17	2,61	8,68	18,47
valor médio						2,60	8,74	18,52

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

AA-R - corpo-de-prova da a argamassaa do concreto, cilíndrico, 5x5x1 cm, moldado em fôrma com superfície rugosa, para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica

ms - massa seca

msat - massa saturada

mi - massa imersa

tx - horas

Quadro B. 2: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto em corpos-de-prova prismáticos 5x5x1 cm, moldados em forma com superfície rugosa, após 120 dias de carbonatação.

CP 5x5X1cm	ms - t24 (g)	ms - t48(g)	ms - t72 (g)	msat -t72 (g)	mi - t72 (g)	massa específica kg/dm ³	absorção %	índice de vazios%
AA-R65	57,28	57,24	57,24	61,24	35,14	2,59	6,99	15,33
AA-R66	59,43	59,37	59,37	63,55	36,37	2,58	7,04	15,38
AA-R67	55,96	55,93	55,93	59,87	34,39	2,60	7,04	15,46
AA-R68	61,51	61,45	61,45	65,74	37,73	2,59	6,98	15,32
valor médio						2,59	7,01	15,37

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

AA-R - corpo-de-prova da argamassa do concreto, cilíndrico, 5x5x1 cm, moldado em fôrma com superfície rugosa, para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica

ms - massa seca

msat - massa saturada

mi - massa imersa

tx - horas

Quadro B. 3: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto em corpos-de-prova prismáticos 5x5x1 cm, moldados em forma com superfície lisa, antes de serem submetido à carbonatação.

CP 5x5X1cm	ms - t24 (g)	ms - t48 (g)	ms - t72 (g)	msat -t72 (g)	mi - t72 (g)	massa específica kg/dm ³	absorção %	índice de vazios%
AA-L1	54,60	54,58	54,58	59,29	33,60	2,60	8,63	18,33
AA-L2	53,80	53,76	53,76	58,52	32,97	2,59	8,85	18,63
AA-L3	53,87	53,84	53,84	58,73	33,11	2,60	9,08	19,09
AA-L4	53,01	52,98	52,97	57,73	32,51	2,59	8,99	18,87
valor médio						2,59	8,89	18,73

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

AA-L - corpo-de-prova da argamassa do concreto,prismático, 5x5x1 cm, moldado em fôrma com superfície lisa, para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica

ms - massa seca

msat - massa saturada

mi - massa imersa

tx - horas

Quadro B. 4: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto em corpos-de-prova prismáticos 5x5x1 cm, moldados em forma com superfície lisa, após 120 dias de carbonatação.

CP 5x5X1cm	ms - t24 (g)	ms - t48 (g)	ms - t72 (g)	msat -t72 (g)	mi - t72 (g)	massa específica kg/dm ³	absorção %	índice de vazios%
AA-L5	56,55	56,52	56,52	60,74	34,70	2,59	7,47	16,21
AA-L6	57,57	57,55	57,53	61,78	35,25	2,58	7,39	16,02
AA-L7	54,85	54,81	54,81	58,83	33,63	2,59	7,33	15,95
AA-L8	56,29	56,22	56,22	60,67	34,58	2,60	7,92	17,06
valor médio						2,59	7,53	16,31

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

AA-L - corpo-de-prova da argamassa do concreto,prismático, 5x5x1 cm, moldado em fôrma com superfície lisa, para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica

ms - massa seca

msat - massa saturada

mi - massa imersa

tx - horas

Profundidade de carbonatação

Quadro B. 5: Resultados das medidas da profundidade de carbonatação das amostras submetidas à carbonatação durante 0, 30, 60, 100 e 120 dias.

Amostra	Idade de carbonatação (dias)	Profundidade de carbonatação (mm)			
		1º	2º	3º	média
AR – fôrma superfície rugosa	0	0	0,5	0,8	0,43
	30	0,9	1,0	1,2	1,03
	60	1,9	2,1	1,7	1,90
	100	2,4	1,6	2,0	2,00
	120	2,0	2,3	1,8	2,03
AL – fôrma superfície Lisa	0	0	0,3	0,7	0,33
	30	1,0	1,0	0,9	0,96
	60	1,2	2,4	1,8	1,80
	100	1,5	2,4	2,0	1,96
	120	2,2	1,9	2,0	2,03

Ensaios realizados no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

Areia

Quadro A. 3: Ensaio de caracterização da areia.

Item	Caracterização da areia				
1	Granulometria (NBR 7217, 1987)				
	Peneiras (EB 22, 1988)			Médias	
	malha (mm)	malha (µm)	malha (n.º)	% Retida	% Retida acumulada
	4,75	-	4	0	0
	2,36	-	8	4	4
	1,18	-	16	14	18
	-	600	30	25	44
	-	300	50	15	59
	-	150	100	35	94
	-	<150		6	100
	Totais			100	100
Dimensão máxima característica				2,4 mm	
Módulo de finura				2,19	
2	Teor de materiais pulverulentos (NBR 7219, 1987)				0,485%
3	Teor de argila em torrões e materiais friáveis (NBR7218, 1987)				0,013%
4	Teor de impurezas orgânicas húmicas (NBR 7220, 1987)				> 30 ppm
5	Massa específica pelo método de Chapman (NBR 9776, 1987)				2,642 g/cm³
6	Massa unitária no estado solto (NBR 7251, 1982)				1,616 g/cm³

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES

Pedra britada n.º 1

Quadro A. 4: Ensaio de caracterização da pedra britada n.º 1.

Item	Caracterização da pedra britada n.º 1			
1	Granulometria (NBR 7217, 1987)			
	Peneiras (EB 22, 1988)		Médias	
	malha (mm)	malha (n.º)	% Retida	% Retida acumulada
	19,00	-	11	11
	12,50	-	73	84
	9,50	-	14	98
	6,30	-	2	100
	<4,75	4	0	100
	Totais		100	100
	Dimensão máxima característica			25 mm
	Módulo de finura			7,09
2	Teor de materiais pulverulentos (NBR 7219, 1987)			0,37%
3	Teor de argila em torrões e materiais friáveis (NBR7218, 1987)			0,18%
4	Massa específica (NBR 9937, 1987)			2,642g/cm³
5	Massa unitária no estado solto (NBR 7251, 1982)			1,430 g/cm³
6	Massa unitária no estado compactado (NBR 7810, 1983)			1,551 g/cm³
7	Abrasão "Los Angeles" (NBR 6465, 1984)			49,30%

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES

CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO E DA ARGAMASSA DO CONCRETO

Resistência à compressão aos 7 e 28 dias de idade

Quadro A. 5: Resultados do ensaio de resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade do concreto - traço experimental selecionado.

CP 15x30 cm	data de moldagem	cura	abatimento	idade de ruptura	diâmetro (cm)			carga (Kgf)	resistência (MPa)
					1º	2º	3º		
CR-1	29/10/01	névoa	50 mm	7 dias	14,90	14,85	14,54	44.800	25,67
CR-2	29/10/01	névoa	50 mm	7 dias	14,98	15,05	14,94	44.500	24,74
valor médio									25,21
CR-3	29/10/01	névoa	50 mm	28 dias	15,00	14,96	14,89	57.000	31,85
CR-4	29/10/01	névoa	50 mm	28 dias	14,97	14,91	14,90	59.100	33,13
valor médio									32,49

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

CR- corpo-de-prova de concreto, cilíndrico, 15x30 cm, para ensaio de resistência

Quadro A. 6: Resultados do ensaio de resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade do concreto – traço adotado para estudo.

CP 15x30 cm	data de moldagem	cura	abatimento	idade de ruptura	diâmetro (cm)			carga (Kgf)	resistência (MPa)
					1º	2º	3º		
CR-5	26/12/01	névoa	45 mm	7 dias	15,01	14,81	14,91	43.600	24,50
CR-6	26/12/01	névoa	45 mm	7 dias	14,93	14,93	14,86	43.600	24,51
valor médio									24,5
CR-7	27/12/01	névoa	50 mm	7 dias	15,02	14,89	14,94	41.000	22,91
CR-8	27/12/01	névoa	50 mm	7 dias	15,07	14,81	15,00	41.300	23,05
valor médio									23,0
CR-9	26/12/01	névoa	45 mm	28 dias	14,92	14,84	14,98	57.600	32,35
CR-10	26/12/01	névoa	45 mm	28 dias	15,03	14,85	14,99	57.200	31,94
valor médio									32,1
CR-11	27/12/01	névoa	50 mm	28 dias	14,98	14,95	14,91	56.900	31,81
CR-12	27/12/01	névoa	50 mm	28 dias	14,85	14,98	14,79	54.400	30,72
valor médio									31,3

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

CR- corpo-de-prova de concreto, cilíndrico, 15x30 cm, para ensaio de resistência

Quadro A. 7: Resultados do ensaio de resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade da argamassa do concreto.

CP 5x10 cm	data de moldagem	cura	idade de ruptura	diâmetro (cm)			carga (Kgf)	resistência (MPa)	desvio relativo máximo (%)
				1º	2º	3º			
AR-1	26/12/01	névoa	7 dias	5,00	4,98	5,00	4.800	24,05	1,89
AR-2	26/12/01	névoa	7 dias	4,98	5,01	5,01	5.160	25,78	-5,18
AR-3	26/12/01	névoa	7 dias	4,97	4,99	4,98	4.860	24,48	0,13
AR-4	26/12/01	névoa	7 dias	5,00	5,01	4,96	4.730	23,73	3,20
valor médio								24,5	
AR-5	27/12/01	névoa	7 dias	4,98	5,01	4,95	5.430	27,35	-4,34
AR-6	27/12/01	névoa	7 dias	5,00	5,01	4,99	5.100	25,48	2,78
AR-7	27/12/01	névoa	7 dias	5,01	5,00	4,98	5.130	25,66	2,08
AR-8	27/12/01	névoa	7 dias	5,02	5,00	5,00	5.290	26,36	-0,57
valor médio								26,2	
AR-9	26/12/01	névoa	28 dias	5,01	5,01	5,00	6.530	32,54	2,81
AR-10	26/12/01	névoa	28 dias	5,00	5,00	5,01	6.540	32,63	2,53
AR-11	26/12/01	névoa	28 dias	4,98	5,01	5,01	6.990	34,92	-4,31
AR-12	26/12/01	névoa	28 dias	5,00	5,00	5,01	6.780	33,83	-1,04
valor médio								33,5	
AR-13	27/12/01	névoa	28 dias	4,98	4,97	5,01	7.440	37,37	-5,78
AR-14	27/12/01	névoa	28 dias	4,99	4,98	5,00	6.910	34,66	1,89
AR-15	27/12/01	névoa	28 dias	5,00	5,01	4,97	6.940	34,77	1,60
AR-16	27/12/01	névoa	28 dias	5,00	5,00	4,91	6.830	34,54	2,24
valor médio								35,3	

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

AR- corpo-de-prova da argamassa do concreto, cilíndrico, 5x10 cm, para ensaio de resistência

Absorção, índice de vazios e massa específica

Quadro A. 8: Resultado dos ensaios de absorção, índice de vazios e massa específica do concreto - traço em estudo.

CP 10X20cm	ms - t24 (g)	ms - t48 (g)	ms - t72 (g)	msat -t72 (g)	mi - t72 (g)	massa específica kg/dm³	absorção %	índice de vazios %
CA-1	3.580,2	3.548,1	3.533,7	3.736,6	2.180,7	2,61	5,74	13,04
CA-2	3.563,2	3.536,0	3.524,2	3.722,4	2.174,5	2,61	5,62	12,80
CA-3	3.578,9	3.543,2	3.527,1	3.725,9	2.176,4	2,61	5,64	12,83
CA-4	3.592,0	3.556,4	3.540,1	3.740,1	2.181,7	2,61	5,65	12,83
valor médio						2,61	5,66	12,88
CA-5	3.597,6	3.559,0	3.543,5	3.737,4	2.185,1	2,61	5,47	12,49
CA-6	3.609,7	3.575,4	3.548,2	3.741,8	2.185,0	2,60	5,46	12,44
CA-7	3.613,5	3.569,1	3.557,1	3.745,9	2.190,9	2,60	5,31	12,14
CA-8	3.591,5	3.555,5	3.538,2	3.728,3	2.176,3	2,60	5,37	12,25
valor médio						2,60	5,40	12,33

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

CA - corpo-de-prova de concreto, cilíndrico, 10x20 cm, para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica

ms - massa seca

msat - massa saturada

mi - massa imersa

tx - horas

Quadro A. 9: Resultados dos ensaios de absorção, de índice de vazios e de massa específica da argamassa do concreto em corpos-de-prova 5x10 cm.

CP 5x10cm	ms - t24 (g)	ms - t48 (g)	ms - t72 (g)	msat -t72 (g)	mi - t72 (g)	massa específica kg/dm³	absorção %	índice de vazios%
AA-17	404,83	401,42	401,11	437,84	244,60	2,56	9,16	19,01
AA-18	400,90	398,28	397,00	434,64	243,10	2,58	9,48	19,65
AA-19	403,75	400,34	399,92	436,60	243,84	2,56	9,17	19,03
AA-20	401,06	398,35	398,04	434,92	242,53	2,56	9,27	19,17
valor médio						2,57	9,27	19,21
AA-21	407,34	401,62	401,07	437,15	244,58	2,56	9,00	18,74
AA-22	410,19	404,47	403,83	439,15	246,41	2,57	8,75	18,33
AA-23	407,13	401,14	400,52	435,42	243,85	2,56	8,71	18,22
AA-24	405,81	399,96	399,33	435,37	244,16	2,57	9,03	18,85
valor médio						2,56	8,87	18,53

Ensaio realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

AA - corpo-de-prova da argamassa do concreto, cilíndrico, 5x10 cm, para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica

ms - massa seca

msat - massa saturada

mi - massa imersa

tx - horas