



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DIÓGENES MAGRI DA SILVA

**EFEITO DE BIOCIDAS FRENTE AO COMPORTAMENTO
BIODETERIORATIVO DE FUNGOS SOBRE ARGAMASSA
DE CIMENTO PORTLAND**

Londrina
2016

DIÓGENES MAGRI DA SILVA

**EFEITO DE BIOCIDAS FRENTE AO COMPORTAMENTO
BIODETERIORATIVO DE FUNGOS SOBRE ARGAMASSA
DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina-UEL, como requisito a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Gilson Morales.

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Silva, Diógenes Magri da.

Efeito de biocidas frente ao comportamento biodeteriorativo de fungos sobre argamassa de cimento Portland. / Diógenes Magri da Silva. - Londrina, 2016.
88 f. : il.

Orientador: Gilson Morales.

Dissertação (Mestrado em Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Biodeterioração. Carbonatação. Biocida. Argamassa. - Tese. I. Morales, Gilson . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

DIÓGENES MAGRI DA SILVA

**EFEITO DE BIOCIDAS FRENTE AO COMPORTAMENTO
BIODETERIORATIVO DE FUNGOS SOBRE ARGAMASSA DE
CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina-UEL, como requisito a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Gilson Morales
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dra. Gisele Maria de Andrade Nóbrega
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a.Dra. Rosimeire M. Suzuki Rosa Lima
Universidade Norte do Paraná - UNOPAR

Londrina, 28 de novembro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo. Agradeço a Ele todas as vitórias e conquistas alcançadas durante a minha vida.

À Universidade Estadual de Londrina, instituição que viabilizou minha formação neste programa de Pós-Graduação;

Ao professor **Dr. Gilson Morales** por possibilitar-me o ingresso no programa e orientação durante a pesquisa;

Ao Professor **Dr. Luciano Dr. Luciano Aparecido Panagio**, pela inestimável ajuda ao abrir as portas do Laboratório de Micologia Médica e Microbiologia Bucal da Universidade Estadual de Londrina.

À Bióloga **Patrícia Canteri Souza** doutoranda do Laboratório de Micologia Médica e Microbiologia Bucal que me auxiliou nos processos microbiológicos;

À **LONZA QUÍMICA**, meu muito obrigado, particularmente na pessoa da Bióloga **Cleide Costa**, que acreditou na viabilidade deste projeto viabilizou o acesso aos biocidas e fungos testados, sem você não teria sido possível o pleno desenvolvimento deste trabalho.

Meus respeitosos agradecimentos pela contribuição da banca do exame de qualificação e pela participação dos membros da banca examinadora da defesa.

Agradeço especialmente a minha noiva **Aline Gaspareto Monteiro** por todo carinho, compreensão, apoio, incentivo, dedicação durante esta fase, e que sempre fará parte de cada vitória.

Por fim, agradeço em especial àqueles que sempre me apoiaram incondicionalmente, que apostaram mais do que ninguém e que seguramente são os que mais compartilham da minha alegria: minha amada família.

MAGRI, Diógenes. **Efeito de biocidas frente ao comportamento biodeteriorativo de fungos sobre argamassa de cimento Portland**. 2016. 92 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

Para atender às necessidades de durabilidade das obras, é de fundamental importância o conhecimento dos diversos mecanismos de deterioração a que o material está sujeito. Entre os diversos mecanismos de deterioração, 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. Os fungos pertencem ao Reino Fungi e suas características são que não sintetizam clorofila, sua parede celular não possui celulose e não armazenam amido como substância de reserva. Tendo em vista a importância do mecanismo e o seu impacto na durabilidade das obras, esta pesquisa foi desenvolvida com a finalidade de observar o impacto estético, microestrutural, e eficiência do uso dos biocidas comerciais Densil LE1, Zinc Omadine ZOE, Densil ZOD, Densil FAZ e Densil PB, apresentam ação inibidora face ao crescimento dos fungos *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata* e *Penicillium chrysogenum* em artefatos e estruturas de cimento Portland. O Brasil por ser um país tropical possui condições ambientais favoráveis para o desenvolvimento de fungos e bactérias, sendo necessária a utilização de biocidas eficientes. Verifica-se que os fungos se desenvolvem principalmente na argamassa. Assim, faz-se uso de bactericidas, fungicidas e algicidas, evitando a biodeterioração desses materiais. A metodologia utilizada foi constituída pela inoculação de esporos dos fungos, cujo desenvolvimento microbiológico causa a formação de manchas escuras, sobre a superfície do material. O impacto da colonização do fungo na microestrutura do material foi avaliado através da técnica clássica de análise da microestrutura: microscopia eletrônica de varredura, evidenciando o início de uma biodeterioração química do material. Os ensaios realizados possibilitaram determinar que os produtos comerciais testados, apresentam ação inibidora face ao crescimento dos fungos em artefatos de cimento Portland.

Palavras-chave: Deterioração. Carbonatação. Fungicida. Biofilme.

MAGRI, Diógenes. **Effect of biocides against fungi deteriorating behavior in Portland cement mortar**. 2016. 92 p. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016

ABSTRACT

To meet the durability needs of the works, it is of fundamental importance to know the various mechanisms of deterioration to which the material is subject. Among the several mechanisms of deterioration, biodeterioration is one of the most recently observed. The study of the mechanism is complex, multidisciplinary and involves knowledge in the areas of materials, mineralogy, chemistry and microbiology. The fungi belong to Fungi Kingdom and its characteristics are that they do not synthesize chlorophyll, its cell wall has no cellulose and does not store starch as a reserve substance. Due to the importance of the mechanism and its impact on the durability of the works, this research was developed with the purpose of observing the aesthetic, microstructural and efficiency impact of the commercial biocides Densil LE1, Zinc Omadine ZOE, Densil ZOD, Densil FAZ and Densil PB, present inhibitory action against the growth of fungi *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata* and *Penicillium chrysogenum* in Portland cement artifacts and structures. Brazil as a tropical country has favorable environmental conditions for the development of fungi and bacteria, and the use of efficient biocides is necessary. It is found that fungi develop mainly in the mortar. Thus, bactericides, fungicides and algicides are used, avoiding the biodeterioration of these materials. The methodology used was the inoculation of spores of the fungi, whose microbiological development causes the formation of dark spots on the surface of the material. The impact of fungus colonization on the microstructure of the material was evaluated through the classical technique of microstructure analysis: scanning electron microscopy, evidencing the beginning of a chemical biodeterioration of the material. The tests made it possible to determine that the commercial products tested have an inhibitory action against the growth of fungi in Portland cement artifacts.

Key words: Deterioration. Carbonation. Fungicide. Biofilm.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Ácidos normalmente envolvidos na deterioração da argamassa	27
Quadro 2 – Classificação dos quatro principais grupos	29
Quadro 3 – Biocidas e substâncias ativas utilizadas para proteção.....	52
Quadro 4 – Biocidas testados e suas composições.....	52
Quadro 5 – Resultados de pH.....	69
Quadro 6 – Resultados da análise morfológica	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Divisão dos tratamentos.....	63
Tabela 2 –	Observação do crescimento de fungos sobre o corpo de prova	67
Tabela 3 –	Valores de resistência a compressão das amostras em MPa.....	77

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Média da resistência a compressão em MPa em amostras de argamassa	78
Gráfico 2 – Média da resistência a compressão em amostras com <i>Aspergillus niger</i>	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Frente de carbonatação	25
Figura 2 – Fase preparatória das amostras	56
Figura 3 – Inóculo.....	56
Figura 4 – Avaliações.....	57
Figura 5 – Avaliação da colonização de microrganismos sobre a argamassa.	58
Figura 6 – Formas 5x10 cm com corpos de prova cilíndricos com argamassa	59
Figura 7 – Corpos de prova em cura por imersão.....	60
Figura 8 – Visão da câmara de carbonatação acelerada	61
Figura 9 – Corpo de prova cilíndrico – tamanho 5x10cm	61
Figura 10 – Corpos de prova durante de carbonatação	62
Figura 11 – Corpos de prova imerso em solução de biocida.	63
Figura 12 – Representação esquemática da câmara tropical	64
Figura 13 – Argila expandida no processo de saturação em água destilada	65
Figura 14 – Montagem da câmara tropical.....	65
Figura 15 – Preparo das amostras de argamassa para inoculação	66
Figura 16 – Amostra apresentando a formação de micélio do fungo <i>Penicillium crysogenum</i> sobre a superfície não tratada.	71
Figura 17 – Imagem de Lupa estereoscópica Nikon SMZ 800 apresentando a formação de micélio do fungo <i>Penicillium crysogenum</i> sobre a superfície da amostra não tratada.....	71
Figura 18 – Tratamento com B1.....	72
Figura 19 – Tratamento com B2.....	72
Figura 20 – Tratamento com B3.....	72
Figura 21 – Tratamento com B4.....	73
Figura 22 – Tratamento com B5.....	73
Figura 23 – Amostra de referência sem tratamento e sem inoculação com biocidas.	74
Figura 24 – Microfractografia apresentando a formação de micélio do fungo <i>Penicillium crysogenum</i> sobre a superfície das amostras.....	75

Figura 25 – Microfractografia da superfície das amostras mostrando hifas e esporos do fungo <i>Penicillium crysogenum</i>	76
Figura 26 – Microfractografia da superfície da amostra onde observa-se que as hifas conseguiram adentrar 4,8 mm no interior da amostra não tratada.	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	JUSTIFICATIVA	15
1.2	OBJETIVO GERAL	16
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
1.4	CONTRIBUIÇÃO ESPERADA.....	16
1.5	HIPÓTESE.....	16
1.6	ESTRUTURA DO TRABALHO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	CONCRETO.....	18
2.1.1	Estrutura do Concreto	18
2.1.2	O Agregado	19
2.1.3	A Pasta de Cimento Portland	19
2.1.4	Agentes Atuantes Sobre o Concreto	22
2.2	CARBONATAÇÃO	24
2.2.1	Conceitos Gerais	24
2.2.2	Carbonatação Acelerada.....	26
2.3	DETERIORAÇÃO DO CONCRETO.....	26
2.3.1	Ataque por Ácidos	26
2.3.2	Ataque por Sulfatos	27
2.3.3	Reações com o Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) ou Potássio (K_2SO_4).....	28
2.3.4	Reações com o Sulfato de Magnésio (MgSO_4).....	28
2.3.5	Agressão por Nitratos e Nitritos.....	29
2.3.6	Classificação dos Microrganismos	29
2.3.7	Fungos.....	30
2.4	BIODETERIORAÇÃO	35
2.4.1	Tipos de Biodeterioração.....	37
2.4.2	Biodeterioração Física ou Mecânica.....	37
2.4.3	Biodeterioração Estética.....	38
2.4.4	Biodeterioração Química Assimilatória.....	38
2.4.5	Biodeterioração Química não Assimilatória.....	38
2.4.6	Fatores Ambientais.....	38

2.4.7	Água	39
2.4.8	Nutrientes e fontes Energéticas.....	39
2.4.9	Biodeterioração de Componentes de Natureza Mineral	40
2.4.10	Mecanismos de Biodeterioração	40
2.4.11	Ataque por Ácidos	41
2.4.12	Tensão de Sais.....	41
2.4.13	Complexação.....	42
2.4.14	Atuação dos Microrganismos no Concreto	43
2.4.15	Bioreceptividade do Material	44
2.4.16	Biofilme.....	45
2.5	MEDIDAS PREVENTIVAS E CORRETIVAS CONTRA A BIODETERIORAÇÃO.....	47
2.5.1	Tratamentos de Proteção Superficial	48
2.6	EMPREGO DE BIOCIDAS	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	MATERIAIS.....	54
3.1.1	Cimento	54
3.1.2	Agregado Miúdo	54
3.1.3	Meio de Cultura	54
3.1.4	Fungos.....	54
3.1.5	Biocida.....	55
3.2	MÉTODO	55
3.2.1	Argamassa	58
3.2.2	Composição da Argamassa.....	59
3.2.3	Processo de Carbonatação Acelerada	60
3.2.4	Determinação do pH.....	62
3.2.5	Tratamento dos Corpos de Prova com Biocidas	62
3.2.6	Confecção da Câmara Tropical e Preparação das Amostras.....	64
3.2.7	Inoculação e Desenvolvimento do Microrganismo	66
3.2.8	Procedimentos de Avaliação do Impacto da Colonização Microbiológica.....	67
3.2.9	Avaliação do Desempenho Mecânico	67

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	ARGAMASSA	68
4.1.1	Carbonatação da Argamassa	68
4.1.2	Análise Morfológica	69
4.1.3	Avaliação da Microestrutura	74
4.2	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO	76
4.2.1	Resistência à Compressão em MPa	76
5	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

As manifestações patológicas em edificações têm gerado várias considerações com relação à degradação dos materiais de construção civil, principalmente no que se relaciona à biodeterioração causada por microrganismos. As edificações estão expostas a diversas agressões do meio em que se encontram como ações mecânicas, mudanças de temperatura, umidade do ar e ação de agentes biológicos, que provocam a deterioração dos materiais de construção.

As estruturas de concreto são projetadas para manterem condições mínimas de segurança, estabilidade e funcionalidade por longo tempo. Isto porque, o concreto protege as armaduras da corrosão e deterioração, sendo que, quanto mais o concreto se mantiver inalterado, mais protegida estará a armadura. Entretanto, processos corrosivos das armaduras por deterioração do concreto têm ocorrido com certa frequência (PEREIRA, 2012).

O termo biodeterioração é relativamente novo para um problema muito antigo, pois foi há aproximadamente 50 anos que se estabeleceu para o termo biodeterioração uma definição científica. Hueck (1965) definiu biodeterioração como “qualquer mudança indesejável nas propriedades do material causada pelas atividades vitais dos organismos” (HUECK, 1965).

A biodeterioração é um mecanismo de deterioração provocado pela atividade vital de organismos sobre os materiais de construção, gerando alteração indesejável nas suas características. Este efeito em meios distintos inicia-se pela fixação dos microrganismos sobre o material, provendo suporte para o desenvolvimento do biofilme, proporcionando à superfície um aspecto esteticamente indesejável, além de causar danos físicos e químicos (SILVA, 2009).

Segundo Silva (2009), o processo de biodeterioração, caracterizado pelo metabolismo de microrganismos, tais como, fungos, bactérias e algas, vem sendo alvo de estudos mais intensos nos últimos anos, considerando-se os danos ocasionados em diversas regiões e países.

As primeiras menções a problemas ocasionados pelos microrganismos nas edificações são relatadas no Antigo Testamento, onde se encontram orientações de quais medidas deveriam ser adotadas e que providências necessitariam ser tomadas ao surgirem “lepras” nas residências. A palavra “lepra” é utilizada para se referir a

manchas que se verificavam nas casas e que eram consideradas “doenças”. Um dos textos bíblicos que comprovam essa citação diz o seguinte:

O sacerdote antes de entrar para examinar a mancha, mandará que tirem para fora tudo que há na casa, a fim de que não haja contaminado nada do que houver nela. E só então entrará para visitar a casa. Examinará a mancha, e se a mancha que está nas paredes da casa estiver em cavidades esverdeadas ou avermelhadas, parecendo profundas nas paredes, o sacerdote sairá da casa e, tendo passado pela soleira da porta, fechá-la-á por sete dias (LEVÍTICO 14 36:38, p. 158)

Bach e Rangel (2005) realizaram um estudo, onde foram coletadas amostras por raspagens de filmes de tintas em superfícies internas e externas em diversos ambientes residenciais com pintura de idade de oito meses. Com isso, identificaram, de acordo com a classificação dos fungos, o gênero de *Aspergillus*, que possui diversas espécies, podendo uma delas causar a aspergilose, doença que causa alergia que prejudica os pulmões, ocasiona micoses leves e até sistêmicas. Além disso, também é possível que esses fungos atuem como potentes carcinogênicos, que agem como aflatoxicoses. Estes fungos geram em grandes quantidades pequenos conídios, que inalados pelos indivíduos com predisposição, quase sempre causam reações alérgicas graves aos antígenos dos conídios. Para diminuir o problema, as paredes infectadas deverão ser repintadas com tintas que contenham biocidas, para assim, impedirem a proximidade com conídios. A incidência de contaminação por conídios vem aumentando, segundo vários autores, e o processo de cura da doença é difícil, manifestando-se no ouvido como otomicose e como alergias pulmonares

A deterioração dos materiais de construção civil tem oportunizado várias considerações com relação ao estudo das manifestações patológicas em edificações, sobretudo no que se relaciona à biodeterioração ocasionada por microrganismos.

Foi na cidade de Melbourne, na Austrália, que a deterioração do concreto foi observada pelo pesquisador Parker (1945).

Nesta pesquisa observou-se que a face interior do concreto da rede de esgoto apresentava-se deteriorada somente acima do nível das águas servidas; nesse ambiente foi detectada uma abundância considerável de gás sulfídrico, (PARKER, 1945).

Em 1972, na cidade de Honolulu, o túnel interceptor de esgoto, após 17 anos de serviço, apresentou a ocorrência de deterioração, sendo que o concreto deteriorado podia ser removido com uma colher de pedreiro.

Em 1972, na cidade de São Paulo, em escavações da Avenida Brigadeiro Luiz Antônio, verificou-se que tubulações de esgoto não mais existiam, em função da biodeterioração por ataques ácidos de microrganismos.

Na cidade de Hamburgo, em 1977, a rede de esgoto com canalização de concreto deteriorou-se por ataques ácidos de H_2SO_4 . Após verificações e pesquisas para identificarem as causas prováveis, constatou-se que a causa foi o aumento do teor de enxofre em detergentes e aumento do conteúdo de proteínas nas águas de esgoto, provocando a maior produção de compostos voláteis de enxofre, (SHIRAKAWA, 1999).

O caso mais grave ocorrido no Brasil, e que obteve grande repercussão, deu-se no final da década de 90 e foi localizado num túnel de concreto em construção na cidade de São Paulo. Com as obras paralisadas há cinco anos e, em virtude de uma infiltração de água contaminada por um vazamento de óleo diesel, ocorreu o desenvolvimento de diversos organismos como bactérias heterotróficas, bactérias redutoras de sulfato, *Thiobacillus* e fungos sobre a superfície. O concreto nesta região apresentava elevada deterioração, com aspecto gelatinoso. Em toda a sua extensão, o revestimento apresentava numerosas infiltrações, com intensos sinais de eflorescência, caracterizada pela deposição de carbonatos, formando estalactites no teto e depósitos superficiais nas paredes (SHIRAKAWA, 1999).

Silva (1990) observou em amostras de concreto, por meio de microscopia eletrônica de varredura, a presença de microrganismos com ação deterioradora, empregando microscopia eletrônica. Shirakawa (1999), realizou o isolamento de microrganismos em concreto, sendo que seu estudo teve como foco a biodeterioração do concreto a ser utilizada na confecção de *bunkers* para repositórios superficiais de rejeitos radioativos.

1.1 JUSTIFICATIVA

A pesquisa em questão visa contribuir de forma significativa para o estudo das manifestações patológicas incidentes nas edificações através da ação de microrganismos. O estudo pretende obter informações a respeito da evolução do

problema que está atingindo as amostras estudadas, fornecendo elementos para prevenção e reparação de danos.

Tendo em vista que os mecanismos de desenvolvimento e ação dos fungos e bactérias são, em geral, pouco conhecidos dos profissionais da área da construção civil e que uma grande parte das manifestações patológicas verificadas nas construções estão relacionadas à biodeterioração, acredita-se que o presente estudo irá contribuir muito para a prevenção de manifestações patológicas em argamassas.

Dessa forma, o estudo poderá elucidar e caracterizar os mecanismos de desenvolvimento, forma de ação, meios de prevenção e produtos recomendáveis para proteção e preservação das estruturas de argamassa de cimento Portland.

1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito de biocidas frente ao comportamento biodeteriorativo de fungos sobre argamassas de cimento Portland.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar o efeito inibidor dos biocidas testados sobre argamassa de cimento Portland, conforme NBR 14941:11;

1.4 CONTRIBUIÇÃO ESPERADA

Por meio desse trabalho, espera-se estimular pesquisas relacionadas à área de materiais de construção no que tange ao fenômeno de biodeterioração em argamassa e outros materiais e, igualmente, desenvolver trabalhos relacionados a outros mecanismos de biodeterioração de materiais de construção.

1.5 HIPÓTESE

Os produtos comerciais (biocidas), Densil LE1 (Lonza Química), Zinc Omadine ZOE (Lonza Química), Densil ZOD (Lonza Química), Densil FAZ (Arch Química) e Densil PB (Lonza Química), apresentam ação inibidora face ao

crescimento dos fungos *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata* e *Penicillium chrysogenum* em artefatos e estruturas de cimento Portland.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

A estrutura deste trabalho está dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo contextualiza o assunto a ser abordado em termos de construção civil, no que se refere à pasta de cimento e o fenômeno da biodeterioração, a importância desse estudo, os objetivos e as condições determinantes.

No segundo capítulo se encontra a revisão bibliográfica, onde se apresenta o desenvolvimento da base teórica utilizada na elaboração deste trabalho, abordando os princípios do fenômeno da biodeterioração o processo de carbonatação e a ação dos fungos sobre a pasta de cimento.

O terceiro capítulo apresenta a estrutura e os componentes utilizados no processo de experimentação, bem como os procedimentos metodológicos.

O quarto capítulo apresenta os resultados e testes realizados quanto ao desempenho do processo de carbonatação, inoculação dos microrganismos e resultados dos ensaios.

No quinto capítulo constam os tópicos de conclusão e sugestões para trabalhos futuros.

O sexto capítulo apresenta as referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor compreensão do mecanismo de biodeterioração, esta revisão bibliográfica abordará informações básicas a respeito da composição do concreto, as principais atividades metabólicas dos microrganismos e a influência mútua entre o concreto e as atividades metabólicas, fatores que proporcionarão o desencadeamento do mecanismo de biodeterioração. Igualmente, serão abordadas as ações preventivas e corretivas, assim como a exposição de técnicas de estudo da microestrutura do concreto que possibilitam a averiguação da ocorrência do mecanismo de biodeterioração.

2.1 CONCRETO

2.1.1 Estrutura do Concreto

O concreto é um material composto por uma combinação de cimento, agregado miúdo, agregado graúdo e água, podendo ainda compor essa mistura aditivos químicos e adições minerais. Contudo, é fundamental que se compreenda que as características do concreto, tais como, resistência, módulo de deformação, retração, fluência e durabilidade, estão inteiramente relacionadas com a estrutura e a microestrutura do material.

Macroscopicamente, o concreto pode ser considerado um material bifásico, composto de partículas de agregado espalhadas em uma matriz de cimento. Microscopicamente, a composição se torna mais complexa. Além da distribuição não homogênea das duas fases observadas macroscopicamente, observa-se que, em algumas áreas, a massa de pasta mostra-se tão densa quanto os agregados, enquanto que em outras é altamente porosa (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A área porosa incide, geralmente, no contorno do agregado e apresenta, uma estrutura diferente daquela da interface com o agregado. Essa interface é abordada, comumente, como a terceira fase da composição do concreto, também chamada de zona de transição.

Essa região é, na maioria das vezes, mais fraca que as outras duas fases do concreto, desempenhando uma influência muito maior sobre o desempenho mecânico e sobre a durabilidade do concreto (MONTEIRO, 1993).

Portanto, a estrutura do concreto deve ser estudada sob os seguintes aspectos:

- a presença da zona de transição, composta pela região interfacial entre as partículas de agregado e a pasta;
- a característica multifásica das fases agregado e pasta, compostas por diferentes tipos e quantidades de sólidos, poros e microfissuras;
- a proposição de estrutura não estável, já que tanto a fase pasta como a zona de transição são sujeitas a transformações, dependendo do tempo, da umidade e da temperatura ambiente (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.2 O Agregado

A fase agregado é responsável pela massa unitária, pelo módulo de deformação e equilíbrio dimensional do concreto. Essas características são decorrentes diretas da massa específica e da resistência mecânica do agregado e são estudadas mais por suas propriedades físicas do que por suas características químicas e mineralógicas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.3 A Pasta de Cimento Portland

2.1.3.1 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 totalmente hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Com composição não definida, apresentam 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 entre 3 dias e 23 anos.

Com morfologia variada de uma massa amorfa a ligamentos pouco cristalinos. Esse composto é responsável pela resistência mecânica da pasta de cimento (MONTEIRO, 1993).

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

sugeridos por Diamond, o aparecimento de outras morfologias, durante os períodos intermediário e final da hidratação da pasta de cimento, foi analisado por diferentes pesquisadores, conforme explanado por Taylor (1986).

Os tipos morfológicos de C-S-H, analisados no período intermediário da hidratação da pasta de cimento, exibem-se, algumas vezes, sob a forma de ligamentos difundidas radialmente na superfície dos grãos de cimento (Tipo I). Outras vezes se se mostram sob a forma de colmeias e reticulados (Tipo II), ou em forma de proeminências que lembram rosetas, assim como sob a forma de camadas sobre os grãos de cimento, imersos na fase AFt. A pasta de cimento em seu período final da hidratação, o C-S-H, em camadas, cresce externamente (espessuras = 8-10 μ m), para prosseguir seu crescimento internamente, de forma a completar, gradualmente, os espaços originados pela fase anidra dissolvida do grão de cimento.

Em seguida, por meio de reações topo químicas, o C-S-H se torna mais denso, aparecendo então a morfologia Tipo IV identificada por (TAYLOR, 1986).

2.1.3.2 Hidróxido de Cálcio - CaOH

Também denominadas de portlandita os cristais de hidróxido de cálcio, compõem 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Com estequiometria bem definida, é um composto, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que tende a formar cristais amplos, sob formas distintas, como por exemplo placas hexagonais. A depender do espaço disponível, da temperatura de hidratação e das impurezas, sua morfologia pode ser alterada, exibindo desde formas não definidas até pilhas de placas, ou mesmo geometricamente bem definidas, por meio de filmes amorfs, placas finas e agulhas, entre outros.

O hidróxido de cálcio tem uma área específica menor que o C-S-H, colaborando de forma limitada, para a resistência mecânica da pasta. Além disso, tem maior solubilidade em meios ácidos do que o C-S-H, tornando-se contrária a resistência química da pasta a esses meios (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A formação do CH começa no período intermediário da hidratação da pasta de cimento, comumente se apresentando sob forma de placas hexagonais, 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

amplios cristais ($>10\mu\text{m}$) ou de microcristais, dependendo do espaço disponível para sua constituição (TAYLOR, 1986).

2.1.3.3 Sulfoaluminatos de Cálcio – AFt e AFm

Ocupam cerca de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida, o trissulfoaluminato de cálcio hidratado, etringita ($\text{C}_6\text{A S}_3\text{H}_{32}$), é desenvolvido na etapa inicial da hidratação da pasta de cimento, por meio da reação do C_3A com o sulfato de cálcio e a água, transformando-se, em seguida, em monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_4\text{A SH}_{18}$) e tornando o concreto suscetível ao ataque de sulfatos (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A fase AFt da pasta de cimento se forma durante o período inicial da hidratação, apresentando-se sob configuração acicular (TAYLOR, 1986), espalhada a uma certa distância dos grãos e, com o passar do tempo, regressa 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 = 1-2 μm , podendo chegar a 10 μm) e, decorrente ao baixo agrupamento de sulfatos, dá espaço também à formação dos monossulfoaluminatos de cálcio hidratado (AFm).

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

2.1.3.4 A pasta endurecida

A fase pasta endurecida é formada, comumente, pela combinação da água com o cimento Portland, que é obtido pela mistura do clínquer, composto essencialmente pelos compostos minerais C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF_1 com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio. Ainda há a possibilidade da adição de alguns compostos, como filer calcário, pozolanas e escórias de alto forno, os quais são acrescidos ao cimento Portland com diversas finalidades (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Durante a hidratação do cimento, os compostos anidros entram em contato com a água, originando produtos hidratados, predominantemente silicatos de cálcio

hidratados (C-S-H), com propriedades de pega e endurecimento. Por meio do mecanismo de dissolução-precipitação, os elementos anidros originam íons em solução que, ao se recombinarem, desenvolvem os produtos hidratados da pasta de cimento, passando, inicialmente, por um processo de cristalização e, em seguida, por um processo de entrelaçamento, constituindo a estrutura microscópica da pasta endurecida (MONTEIRO, 1993).

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

No estágio inicial, até três horas do início da hidratação, os grãos anidros de cimento têm a tendência de flocularem na água, constituindo uma membrana gelatinosa ao redor dos grãos. É possível observar a uma certa distância dos grãos a formação do trissulfoaluminato de cálcio (etringita – AFt), externamente ao nível do gel.

O estágio intermediário refere-se ao intervalo de três a vinte horas e distingue-se pela alta reatividade entre os compostos, quando se processam cerca de 30% das reações do cimento.

Pode-se analisar, nesse momento, a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), do hidróxido de cálcio (portlandita - CH), do trissulfoaluminato de cálcio (AFt) e do monossulfoaluminato de cálcio (AFm).

Posteriormente ao período de vinte horas, dá-se início o estágio final da hidratação da pasta de cimento. Nesse estágio, 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 lugares antes preenchidos por água e a formação do AFm, consequência da reação da água com as fases aluminato e ferrita, junto com a decomposição da fase AFt.

2.1.4 Agentes Atuantes Sobre o Concreto

O concreto possui uma degradação de natureza complexa, podendo ser atribuída a fatores externos e internos ao próprio material. Na maioria das vezes, esses fatores são sinérgicos, aumentando a possibilidade de degradação do material, (DELOYE, 1997).

Entre os fatores externos podem ser relacionados: 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 adequadas ao desenvolvimento microbiológico, entre outros (BICZOK, 1972; SILVA, 1994).

Dentre os fatores que influenciam no desenvolvimento da degradação do concreto está o próprio material, como sua composição, sua forma de fabricação, sua composição, sua porosidade, sua idade, entre outros.

Os mecanismos de ação deletéria podem ser químicos, físicos ou mecânicos (NEVILLE, 1997). Os motivos de degradação mecânica podem ser explicados pelo impacto, pela abrasão, pela erosão ou pela cavitação atuando sobre o material. As causas físicas incluem os efeitos de altas temperaturas, as diferenças de coeficientes de expansão térmica entre agregado e pasta de cimento e a alternância de congelamento e degelo.

As razões químicas de degradação podem ser internas ao material ou externas, o ataque químico devido à ação de íons agressivos, como cloretos, sulfatos, dióxido de carbono, entre outros (NEVILLE, 1997).

Todas as influências, de uma forma geral, que favorecem a degradação do concreto transcorrem do transporte de fluidos no seu interior, de forma que a magnitude com que o mecanismo se confere é controlado pela maior ou menor facilidade de penetração dos agentes agressivos, comumente dissolvidos em líquidos, ou sob a forma de gases, no interior do material. O transporte, por meio da difusão e da absorção, está inteiramente relacionado com o sistema de repartição dos poros e capilares do concreto (ILLSTON, 1994).

A degradação química do concreto é resultante das interações químicas entre os seus compostos e os agentes agressivos presentes no meio externo. Os atuantes agressivos são conduzidos para o interior do concreto através do sistema de repartição dos poros e capilares, que reagem com os compostos hidratados de cálcio da pasta de cimento (C-S-H; CH; CAH_n; C-A-S-H) originando a dissolução dos produtos cimentícios do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

As decorrências físicas, resultantes destas reações químicas, são normalmente o aumento de porosidade, permeabilidade, fissuração e lascamento do concreto.

Dentre os diferentes mecanismos químicos de degradação do concreto, que desencadeiam o seu envelhecimento e diminuem a sua durabilidade, destacam-se o fenômeno da carbonatação (NEVILLE, 1997) e agressões por ácidos, sulfatos e nitratos (BICZOCK, 1972), entre outros.

2.2 CARBONATAÇÃO

2.2.1 Conceitos Gerais

Conforme Costa (2016) uma estrutura de concreto bem executada, exibe uma camada de cobrimento da armadura que provê uma proteção física, por inibir a entrada de agentes agressivos do meio, conseqüentemente uma proteção química, por elevar o pH do meio aquoso próximo de 12,5 condição esta responsável por desenvolver uma camada aderente na interface pasta aço.

O mecanismo de carbonatação do concreto é extremamente complexo e, normalmente, acontece em presença de umidade, abrangendo uma série de reações químicas entre o dióxido de carbono atmosférico (CO_2) e os produtos hidratados da pasta de cimento. É um mecanismo natural que ocorre em ambientes com diversas concentrações de CO_2 .

O gás carbônico atmosférico adentra na estrutura do concreto por difusão, por meio dos poros capilares, de uma forma lenta, gradual e relativamente uniforme. Reage com os compostos hidratados alcalinos da pasta de cimento, produzindo um produto principal, o carbonato de cálcio (CaCO_3).

O produto hidratado da pasta de cimento que reage mais rapidamente com o CO_2 , é o hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -. Contudo, as outras fases, como silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e os aluminatos de cálcio hidratados (CAH_{10} e C_3AH_6), também são suscetíveis à carbonatação, determinando, além do CaCO_3 , o gel de sílica e o gel de alumina (NEVILLE, 1997).

De acordo com Nunes, o mecanismo de carbonatação elucidado pelas reações com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode ser representado, esquematicamente, pelas seguintes etapas (NUNES, 1999):

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;

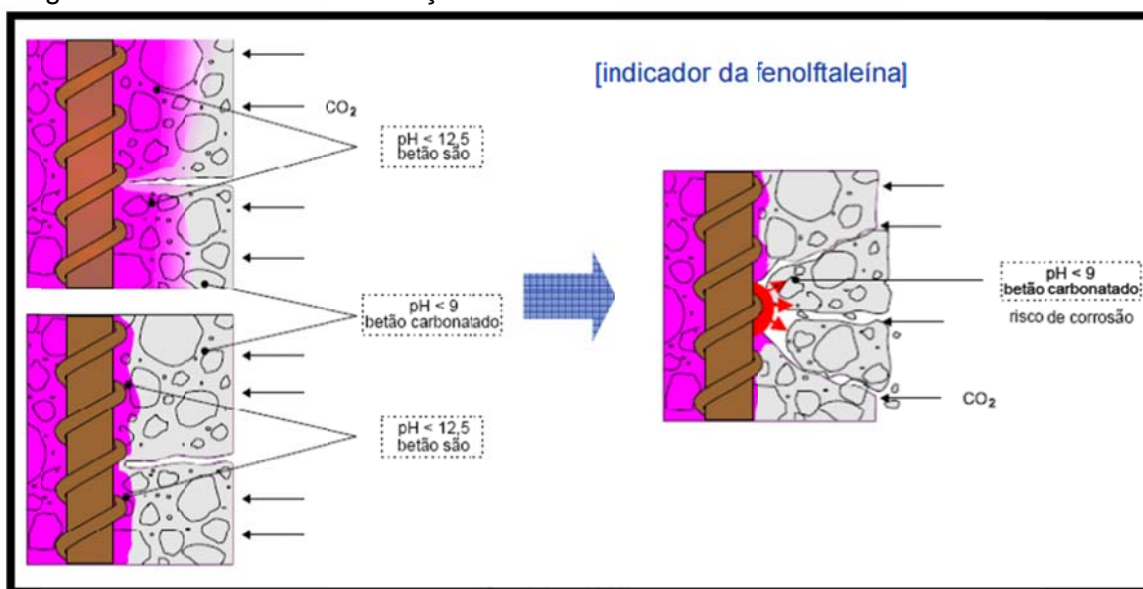
3. reação do HCO_3^- com os álcalis existentes na solução intersticial dos poros que atuam como catalizadores;
4. dissolução dos cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, devido à redução do pH ocasionada pelos produtos das reações da etapa anterior;
5. cristalização do carbonato de cálcio;

Do mesmo modo, a velocidade do processo se torna decrescente, uma vez que o dióxido de carbono tem que se difundir por meio do sistema de poros, até mesmo em regiões já carbonatadas, cujos poros já estão preenchidos por carbonato de cálcio (CaCO_3), conforme descreve Costa (2016).

O processo de carbonatação ocorre progressivamente, da superfície para o interior do concreto, pelo meio 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 adentra no concreto, separa-o em duas zonas com pH distintos (MEDEIROS; HELENE, 2001).

O limite que separa as duas zonas é denominado frente de carbonatação e está representada na Figura 1 (COUTINHO, 1998).

Figura 1 – Frente de carbonatação



Fonte: Coutinho (1998)

A atividade de propagação da frente de carbonatação é decrescente, porque o CO_2 tem que se expandir-se através do sistema de poros, compreendendo 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 forem preenchidos com

água. Se não possuir água satisfatória, não haverá reação (ILLSTON, 1994; NEVILLE, 1997).

2.2.2 Carbonatação Acelerada

Em condições normais ar atmosférico possui um teor de CO_2 em torno de 0,03% podendo atingir uma concentração de até 1% (CASCUDO, 2011).

A literatura descreve percentagens de CO_2 abaixo de 20% na verificação de ensaios acelerados, para que não ocorram modificações na microestrutura do concreto.

Igualmente, não há um ensaio padrão de avaliação da carbonatação em concretos, inclusive que contemple todos os fatores interferentes em conjunto na reação, pode-se verificar apenas recomendações pouco difundidas, conforme Pauletti (2006).

2.3 DETERIORAÇÃO DO CONCRETO

2.3.1 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 diferentes formas, sendo as mais comuns (BICZOCK, 1972):

- chuvas ácidas: aquelas que contêm ácido sulfúrico (H_2SO_4), proveniente da reação dos gases sulfurosos 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 degradação do concreto provocado por ácidos, consiste, inicialmente, na dissolução da camada de carbonatos existentes na superfície do concreto, promovendo o processo de lixiviação dos componentes internos. Em seguida, os ácidos reagem com os compostos da pasta hidratada de cimento, desenvolvendo sais solúveis que são lixiviados pela água, e/ou constituindo produtos expansivos (BICZOCK, 1972).

Os ácidos que acometem o concreto podem ser de procedência orgânica ou inorgânica, reagindo com os compostos da pasta de cimento em distintos níveis de agressividade. O Quadro 1 relaciona os diversos tipos de ácidos que normalmente participam desse processo.

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

Quadro 1 – Ácidos normalmente envolvidos na deterioração da argamassa

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

Fonte: Neville (1997)

2.3.2 Ataque por Sulfatos

Os sulfatos são os sais provenientes do ânion sulfato (SO_4^{2-}), que se encontram comumente, 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):

- minerais derivados da decomposição de rochas;
- dissoluções de materiais orgânicos, abrangendo processos de oxidação por fatores biológicos;
- contaminação, por ações 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, abarcando mecanismos como lixiviação e formação de produtos expansivos (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

As decorrências do ataque por sulfatos envolvem 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 redução da adesão entre pasta e agregado (BICZOK, 1972; MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 1997).

As fases do concreto mais aptas ao ataque de sulfatos são o hidróxido de cálcio e as fases portadoras de alumina. Porém, 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, 2014).

2.3.3 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, primeiramente, 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 o desenvolvimento da etringita acarreta a expansão e fissuração do material (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.3.4 Reações com o Sulfato de Magnésio (MgSO_4)

As reações das fases aluminato (C_3AH_n) e da fase hidróxido de cálcio $-\text{Ca}(\text{OH})_2-$ da pasta de cimento Portland com o sulfato de magnésio (MgSO_4) constituem produtos parecidos aos produzidos pela reação com o sulfato de sódio (Na_2SO_4). São acompanhadas, contudo, da produção de hidróxido de magnésio $-\text{Mg}(\text{OH})_2-$, relativamente insolúvel e pouco alcalino, que afeta a estabilidade da fase C-S-H (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

2.3.5 Agressão 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).

2.3.6 Classificação dos Microrganismos

A classificação dos microrganismos pode ser nutricional e por tipo de respiração. Dependendo da natureza das fontes de energia, carbono e doadores de elétrons empregados no seu metabolismo, os microrganismos podem ser agrupados em seres fototróficos e quimiotróficos, autotróficos e heterotróficos, organotróficos e litotróficos (COOKSON, 1995).

Através da combinação destes termos pode-se nominar os diferentes grupos de microrganismos, conforme suas preferências nutricionais, com termos como: fotoautotrófico, fotolitotrófico, quimioautotrófico, quimioorganotrófico, entre outros.

Em linhas gerais, costuma-se classificá-los em quatro principais grupos: quimioautotrófico, quimioheterotrófico, fotoautotrófico e fotoheterotrófico, conforme o Quadro 2.

Quadro 2 – Classificação dos quatro principais grupos

Fonte de energia	Fonte de carbono	Denominação utilizada
Luz	Inorgânica (CO_2)	Fotoautotrófico
Luz	Orgânica (CH_2O) _n	Fotoheterotrófico
Compostos inorgânicos	Inorgânica (CO_2)	Quimioautotrófico
Compostos orgânicos	Orgânica (CH_2O) _n	Quimioheterotrófico

Fonte: Cookson (1995)

Outro fator importante no processo metabólico é o acceptor de elétron empregado, que origina o tipo de respiração do microrganismo. Bem como se utiliza o oxigênio molecular como acceptor de elétrons, o microrganismo tem uma respiração aeróbia, sendo chamado aeróbio e, quando o acceptor de elétron utilizado é um

composto inorgânico (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2), o microrganismo tem uma respiração anaeróbia, sendo chamado anaeróbio (BROCK; MADIGAN, 1988).

Por apresentarem uma grande diversidade no seu processo metabólico os microrganismos, é 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, 1983).

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

Essa biotransferência de materiais na natureza é uma estrutura natural e necessário, que propicia a manutenção e o desenvolvimento da vida no planeta e está direta ou indiretamente relacionado com o envelhecimento e o desgaste de todos os tipos de materiais existentes (BERTHELIN, 1988).

A atividade química do procedimento 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. No procedimento metabólico são empregadas 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 derivados de compostos químicos orgânicos e inorgânicos.

Durante o procedimento metabólico, os microrganismos produzem, além de uma nova estrutura celular, formas gasosas, líquidas, sólidas, alcalinas, ácidos, quelatos e outros compostos que são diminuídos e excretados para fora das células, sendo chamados produtos metabólicos intermediários e finais (TORTORA, 2005).

2.3.7 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 quimioheterotrófico (PELCZAR et

al., 1996). Dividem-se em três grupos principais: os fungos filamentosos, as leveduras e os cogumelos (BROCK; MADIGAN, 1988). Os fungos unicelulares são geralmente chamados de bolores, os quais produzem estruturas filamentosas microscópicas. Já os pluricelulares são denominados leveduras e se apresentam sob diferentes formas: de esférica a ovóide, de elipsoide a filamentosa (PELCZAR, 1996). Tanto os bolores quanto as leveduras podem ser benéficos ou prejudiciais. Os bolores são empregados na fabricação de alguns produtos alimentícios, como molho de soja e queijo Camembert; por outro lado, são causadores de doenças em humanos, animais e plantas, além de promoverem deterioração de materiais. As leveduras, por sua vez, apresentam importante papel na produção de bebidas alcoólicas fermentadas uma vez que conseguem produzir álcool; em contrapartida, promovem deterioração de alimentos e algumas doenças (PELCZAR, 1996). Esses microrganismos complexos geram estruturas ramificadas ao se reproduzirem e obtêm nutrientes para alimentação absorvendo os mesmos pelas hifas, o que provoca a danificação da película de tinta em superfície. Podem crescer tanto em pinturas interiores como em exteriores (FAZENDA, 2009).

Os fungos fazem parte do ecossistema aero biológico e apresentam-se em grandes quantidades, tendo em vista sua grande capacidade de colonizar diferentes substratos e crescer em condições ambientais extremas. Os esporos de fungos estão distribuídos em grande quantidade na atmosfera e, alguns deles, apresentam capacidade de causar doenças em seres humanos, animais e vegetais.

Dentre os inúmeros gêneros de fungos encontradas no meio ambiente, destacam-se os gêneros que se desenvolvem nos materiais de construção, ou sejam, *Aspergillus sp.*, *Alternaria sp.*, e *Penicillium sp.*

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 hifas 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, formando tufo compactos

denominados *mycelium*. Contudo, a presença de leveduras foi também observada em concretos deteriorados (SILVA, 1990).

Dependendo da espécie do fungo, o nitrogênio pode ser obtido nas formas de nitrato, nitrito, amônia ou nitrogênio orgânico. A maioria dos fungos usa nitrato que é reduzido a nitrito com mediação da enzima nitrato redutase e depois a amônia. A determinação da fonte de nitrogênio é essencial, pois o nitrogênio está intimamente relacionado ao metabolismo dos microrganismos. Das várias formas de nitrogênio encontradas na natureza, os microrganismos assimilam mais facilmente a amônia. Porém, microrganismos que possuem enzimas nitrato redutase e nitrito redutase apresentam a capacidade de assimilar, respectivamente, nitrato ou nitrito, reduzindo nitrato à nitrito, e nitrito à amônia (PUTZKE, 2002).

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 (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.

2.3.7.1 *Aspergillus niger*.

Aspergillus foi catalogado pela primeira vez pelo biólogo italiano, Pietro Micheli em 1729. Os fungos do género *Aspergillus* pertencem à família das Aspergillaceae, à classe Ascomycetos e à subclasse Euecomycetae.

Os fungos do género *Aspergillus* apresentam um talo filamentoso constituído por hifas septadas, com ramificações dicotómicas fazendo ângulos de 45°, mostrando estruturas de reprodução assexuada situadas no cimo de uma vesícula terminal com forma variável e que é o prolongamento do conidióforo. A forma da

vesícula (esférica, hemisférica, alongada ou elíptica) constitui uma característica de identificação da respectiva espécie. Quanto à cor, esta estrutura apresenta-se igual ao conidióforo ou incolor. O conjunto da vesícula, das células conidiogêneas também denominadas por fiálides, e, das cadeias de conídios, é designado por cabeça aspergilar. Esta é suportada por um conidióforo que é em regra perpendicular à célula pé. As fiálides, que formam cadeias basípetas de esporos, designados de fialoconídios, inserem-se na vesícula e podem constituir uma ou mais séries (MINAMI, 2003; MURRAY et al., 2006). Relativamente ao aspeto macroscópico, as colónias conforme figura 2, apresentam uma superfície de cor branca, na fase inicial de maturação. Dependendo das espécies, a sua cor pode evoluir para verde, amarelo, castanho ou preto. A textura da colónia surge algodoada, tornando-se pulverulenta com a produção de esporos, os quais, podem apresentar rugosidade da parede, característica igualmente importante na identificação de espécie (MURRAY et al., 2006).

Os fungos do género *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 (McCORMACK et al., 1996).

Segundo Eggen e Majcherczyk (1998), os fungos filamentosos são os mais eficientes na produção de enzimas extracelulares oxidativas (proteases, celulasas, ligninases, lactases, entre outras). Dentre eles, o *Aspergillus niger* tem eficiência comprovada para degradação de compostos recalcitrantes.

O *Aspergillus niger* necessita de fonte de nitrogênio para a produção de ácido cítrico (HAQ et al., 2002) e, se houver NH_4NO_3 , ele utilizará preferencialmente o íon amônio em relação ao nitrato (GRIFFIN, 1994). Contudo, pode ocorrer inibição na utilização de nitrato de amônio se o nitrito intracelular for convertido a nitrato (HAQ et al., 2005). De acordo com Espósito e Azevedo (2004), os fungos podem utilizar amônia (NH_3) por difusão simples através da membrana celular, mas íons amônio (NH_4^+) não atravessam a parede celular. Porém, Roukas e Harvey (1988) explicaram que no interior da célula, nitrato é convertido a nitrito e este ao íon amônio que então é utilizado pelo fungo.

2.3.7.2 *Alternaria alternata*.

A *Alternaria sp.* é um fungo prejudicial à saúde humana, pois é um alérgeno comum nos seres humanos, causando a chamada febre dos fenos ou reações de hipersensibilidade que às vezes levam à asma. Prontamente podendo causar ainda, infecções oportunistas em pessoas imunodeprimidas, como doentes de AIDS (WORLDINGO, 2010).

As espécies de *Alternaria* malélicas ao homem, lembradas como agentes de micoses descritas em literatura são: *Alternaria alternata*, *A. chartarum*, *A. dianthicola*. Em todo o mundo, as alternarioses, estão entre as mais comuns doenças fúngicas em hortaliças.

A produção de conídios é em cadeias que variam entre 2 e 11. Cadeias normalmente são simples, podendo ser ramificadas. O conídio pode ser longo ou curto, polimorfo, variando entre as cores marrom para preto. O formato varia entre oval e cilíndrico. Possui até 8 septos transversais e vários outros longitudinais ou oblíquos. Comprimento de 20-63 µm e largura de 9-18 µm na parte mais larga, com o bico pálido com 2-5 µm de espessura.

2.3.7.3 *Penicillium crysogenum*.

O gênero *Penicillium* possui forma anamórfica (fases assexuadas ou mitótica) de ascomicetos classificados na família Trichomaceae, Ordem Eurotiales, grupo dos fungos mitospóricos, subgrupo hifomicetos.

Conhecido como o fungo dos bolores, bolor verde ou azul é uma característica específica dos gêneros *Penicillium* e *Aspergillus*, essa e a única estrutura que pode ser vista a olho nu. Alguns gêneros de *Penicillium sp.*, têm grande valor econômico sendo utilizados na produção de queijos e vinhos.

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, 1996, 2001; KUMAR; KUMAR, 1999).

Este gênero, também considerado universal dentre os fungos, tem a maioria das espécies como saprófitas habitantes do solo, material vegetal em decomposição, (DONATI, 2008).

Os fungos deste gênero são encontrados no solo, na vegetação em decomposição e compostagem ou em madeira, alimentos secos, especiarias, cereais secos, frutas e vegetais frescos, crescendo em materiais de construção em ambientes de água danificadas, bem como no ar interior e pó da casa.

São fungos mesófilos que necessitam crescer em temperatura entre 5 e 37°C (ótima, 20 - 30°C) a um pH de 3-4,5. O crescimento máximo é obtido in vitro a 23°C a pH 3 a 4,5 (MYCOLOGY ONLINE, 2001). Algumas espécies podem contaminar alimentos em baixas temperaturas, pois estas espécies têm capacidade de crescer em temperatura próxima ou igual a 0°C (DONATI, 2008).

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, 2002).

2.3.7.4 Patogenicidade fúngica humanas mais frequentes.

Os fungos são onipresentes no ar, no solo e em material em decomposição. Como resultado estão constantemente a ser inalados, sendo assim, o trato respiratório o portal de entrada. Várias espécies de *Aspergillus*, *Penicillium* podem causar doenças em humanos.

A exposição aos fungos no meio ambiente pode provocar reações alérgicas em doentes hipersensíveis ou então doenças disseminadas em doentes com graves problemas de imunodepressão. Um exemplo é a aspergilose invasiva que ocorre numa ampla variedade de cenários clínicos, é variável nas suas manifestações, e ainda está associado com uma taxa de mortalidade muito elevada. A prevenção da aspergilose em doentes de alto risco é fundamental.

2.4 BIODETERIORAÇÃO

A primeira definição para biodeterioração foi apresentada por HUECK (1965), como sendo "qualquer mudança indesejável nas propriedades do material causada pelas atividades vitais dos organismos". Trata-se de um termo novo,

existente há cerca de 40 anos, que define a ação de organismos vivos sobre materiais, ocasionando danos a estes (SILVA, 2009).

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 (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.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) e sem coesão como a gipsita (CaSO₄.2H₂O) (BICZOK, 1972).

O envelhecimento e o desgaste natural, que acontecem 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).

Assim como as biotransformações dos materiais são desejáveis, colaborando beneficemente para o homem e para o meio ambiente, são chamadas de *biodegradação* e, quando são deletérias, de *biodeterioração* (ALLSOPP; GAYLARD, 2004). As biotransformações deletérias, favorecidas por microrganismos, em materiais metálicos de natureza eletroquímica são denominadas de *corrosão microbiológica* (VIDELA, 1981) ou *MIC (microbiologically influenced corrosion)* (WAGNER; LITTLE, 1992).

Os termos biodegradação e biodeterioração foram tratados e adotados, conforme definido anteriormente, no I Simpósio Latino-Americano de Biodeterioração, em 1992 (SHIRAKAWA, 1994).

De tal modo, a biodeterioração - transformação indesejável nas características de um material – é motivada pela atividade vital de um organismo

(HUECK, 1965 apud ALLSOPP; SEAL, 2004), atividade está decorrente da biotransferência de materiais durante os ciclos bioquímicos.

Sua ocorrência não é de uma forma isolada, porém depende da interação das condições ambientais, da natureza do material utilizado e da comunidade microbiológica presente (KUMAR; KUMAR, 1999).

2.4.1 Tipos de Biodeterioração

A biodeterioração pode ser considerada, de uma forma geral, em quatro grupos: biodeterioração física ou mecânica, biodeterioração estética, biodeterioração química assimilatória e biodeterioração química não assimilatória. Observa-se, todavia, que, devido à grande variedade de microrganismos, de materiais e de condições ambientais, esses mecanismos podem ocorrer independente ou simultaneamente (ALLSOPP; SEAL, 1986; KUMAR; KUMAR, 1999).

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 e no reservatório de água do Butantã, São Paulo, que apresentava a estrutura de concreto deteriorada (SHIRAKAWA, 1994).

2.4.2 Biodeterioração Física ou Mecânica

É conhecida como biodeterioração física ou mecânica aquela que ocasiona rompimento do material, devido à pressão desempenhada na sua superfície pelo organismo, durante o seu crescimento ou locomoção. Nesse tipo de biodeterioração, o material não é aproveitado como nutriente.

Esse tipo de biodeterioração, normalmente, é ocasionado por organismos macroscópicos e, como exemplos, podem ser mencionadas a destruição de estruturas enterradas, pelas raízes de árvores, e a destruição de cabos elétricos por roedores, entre outros. Exemplos pertinentes à participação dos microrganismos não são relatados (KUMAR; KUMAR, 1999).

2.4.3 Biodeterioração Estética

A presença de organismos, sobre certos materiais, é intolerável, pois o crescimento de uma população microbiológica, sobre a superfície de um material, pode alterar seu aspecto por meio da mudança de coloração ou do aparecimento de pátinas biológicas que desvalorizam o material. Essa mudança indesejável é chamada biodeterioração estética.

O desenvolvimento de manchas escuras é um exemplo clássico de biodeterioração estética é motivada por microrganismos como as algas, os fungos e as bactérias sobre superfícies de edificações (KUMAR; KUMAR, 1999).

2.4.4 Biodeterioração Química Assimilatória

Muitas vezes o material é composto por substâncias que servem de nutrientes para os microrganismos. Do mesmo modo, os microrganismos danificam o material, utilizando essas substâncias no seu metabolismo. Esse tipo de degradação é chamado biodeterioração química assimilatória (KUMAR; KUMAR, 1999).

2.4.5 Biodeterioração Química não Assimilatória

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

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

2.4.6 Fatores Ambientais

Para o desenvolvimento dos microrganismos são necessários meios específicos, sendo naturalmente selecionados, segundo a disponibilidade ambiental de água, nutrientes e fontes de energia. A temperatura e a concentração de

oxigênio, o pH e outras condições fisiológicas indispensáveis ao seu desenvolvimento são determinantes no desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração.

2.4.7 Água

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

A atividade da água definirá o tipo de microrganismo. Portanto, 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., 1998). A influência do teor de água livre na biodeterioração de materiais é comprovada pelo desenvolvimento de manchas escuras sobre revestimentos internos ou externos de edificações, acarretado pelo crescimento de algas (DUBOSC, 2000) e fungos em regiões submetidas a infiltrações e acúmulo de água (SHIRAKAWA et al., 1998).

2.4.8 Nutrientes e Fontes Energéticas

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

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

São ao mesmo tempo utilizados, como nutrientes, diferentes tipos de matéria orgânica, como os hidrocarbonetos constituintes dos derivados de petróleo (SHIRAKAWA et al., 1998), alguns aditivos utilizados no concreto e a sílica constituinte do concreto, que pode ser empregada no metabolismo das algas

diatomáceas (SILVA, 1990). Distintas fontes de nutrientes são os poluentes atmosféricos, ricos em ácidos graxos e hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e policíclicos que, ao serem assentados sobre a superfície dos materiais, são utilizados por microrganismos heterotróficos capazes de causar danos ao material (SILVA, 1990).

2.4.9 Biodeterioração de Componentes 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. 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 argila expandida.

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 (ROBERT; BERTHELIN, 1986).

2.4.10 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).

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

Assim, são denominados microrganismos psicrófilos os que se crescem 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) (SHIRAKAWA et al., 1998).

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

Outro fator importante é tempo, pois nem sempre o meio ambiente é favorável ao desenvolvimento do microrganismo que operará no processo de deterioração do material, sendo indispensável que outros microrganismos interajam de forma a criar microambientes adequados ao seu desenvolvimento.

2.4.11 Ataque por Ácidos

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.

2.4.12 Tensão de Sais

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

2.4.13 Complexação

Os ácidos orgânicos, excretados pelos microrganismos, podem promover a complexação 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).

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

Dependendo do gênero do fungo, o nitrogênio pode ser obtido nas formas de nitrato, nitrito, amônia ou nitrogênio orgânico. A maioria dos fungos usa nitrato que é reduzido a nitrito com mediação da enzima nitrato redutase e depois a amônia. A determinação da fonte de nitrogênio é essencial, pois o nitrogênio está intimamente relacionado ao metabolismo dos microrganismos. Das várias formas de nitrogênio encontradas na natureza, os microrganismos assimilam mais facilmente a amônia. Porém, microrganismos que possuem enzimas nitrato redutase e nitrito redutase apresentam a capacidade de assimilar, respectivamente, nitrato ou nitrito, reduzindo nitrato à nitrito, e nitrito à amônia (PUTZKE, 2002).

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 (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.

2.4.14 Atuação dos Microrganismos no Concreto

Os estudos dos mecanismos de biodeterioração no concreto ainda são raros, porém, devido a sua natureza mineral, o concreto pode ser considerado uma pedra, ainda que artificial (SILVA, 1990), 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 (SILVA, 1995c). O grau de deterioração dependerá da interação de diversos fatores, podendo apenas interferir no aspecto estético do elemento, ou promover sua deterioração.

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.

Contudo, através de experiências de laboratório e observações microscópicas, observou-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 micro ecossistemas favoráveis ao seu desenvolvimento.

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 e no reservatório de água do Butantã, São Paulo, que apresentava a estrutura de concreto deteriorada (SHIRAKAWA, 1994).

2.4.15 Bioreceptividade do Material

A aptidão oferecida por um material é definida como de bioreceptividade, por meio 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.

Portanto, quando um material é colonizado pela primeira vez e suas propriedades permanecem quase inalteradas, 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, 1995), sendo mais resistentes ao ataque dos microrganismos os materiais duros, de superfície polida e de baixa porosidade (GAYLARDE; GAYLARDE, 2005).

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).

2.4.16 Biofilme

Os biofilmes são ecossistemas microbianos de consistência gelatinosa ou mucilaginoso, 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).

O desenvolvimento desses organismos se dá em forma de biofilmes, ou seja, comunidades complexas de microrganismos juntamente com substâncias poliméricas extracelulares e água em grande quantidade, originando uma composição densa e espessa (KIEL, 2005). Além de promover a biodeterioração das superfícies nas quais está aderida, essa comunidade provoca também danos estéticos: certos organismos podem gerar biofilmes pigmentados. Sua presença física e também os metabólitos gerados pela comunidade são responsáveis pelos danos ocasionados ao material que recebe o filme seco (KIEL, 2005).

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 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, por conseguinte, acrescentando o teor de água em um material poroso (SAND; BOCK, 1991a).

Todavia, 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.

Existem vários tipos de biodeterioração, sendo a biodeterioração induzida por micro-organismo, tendo como principais agentes as bactérias, tais como as BRS e as BANHT. Esses microrganismos tendem a colonizar as superfícies sólidas, formando assim o biofilme, que é um encadeamento complexo de microrganismos,

contendo aproximadamente 95% de água em uma matriz de expolissacarídeos (EPS), que facilita a adesão de novas bactérias.

A presença das células microbianas e dos compostos formados através de ações metabólicas acelera as reações eletroquímicas. As células absorvidas crescem na superfície da pasta de cimento, reproduzem-se e formam colônias que modificam fisicamente a superfície da pasta. A ação conjunta dos microrganismos que estão aderidos à superfície, proporciona a ocorrência de processos combinados, que não ocorreriam pela ação apenas de um grupo microbiano. Dentre os parâmetros que influenciam a biocorrosão estão: tempo de exposição, velocidade de escoamento, concentração de oxigênio dissolvido, disponibilidade de nutrientes, temperatura, características físicas da pasta de cimento, produtos da biocorrosão e composição da pasta de cimento.

Por exemplo, áreas que possuam muitas emissões de poluentes industriais apresentarão uma menor penetração da luz solar, o que também interferirá na temperatura do local. Assim, por exemplo, o desenvolvimento de organismos autotróficos pode ser afetado (GAYLARDE, 2011). Os fungos são os principais formadores de biofilmes. Promovem a biodeterioração ao produzirem principalmente ácidos orgânicos, os quais enfraquecem o filme seco e permitem a inserção das hifas. Além de provocar a deterioração do substrato, a entrada de deteriorantes químicos ou outros agentes biológicos acaba sendo permitida, comprometendo ainda mais toda a estrutura colonizada (GAYLARDE, 2011). Para que ela seja evitada, um dos meios mais eficazes é a utilização de biocidas eficientes nas formulações das tintas, os quais não permitirão o crescimento de colônias de microrganismos (FAZENDA, 2009).

Devido a todos estes problemas apresentados, surge a necessidade de se buscar alternativas que propiciem uma maior resistência aos processos de deterioração e conseqüentemente uma maior durabilidade das estruturas. Na pesquisa por materiais mais resistentes.

2.5 MEDIDAS PREVENTIVAS E CORRETIVAS CONTRA A BIODETERIOÇÃO

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 hidrófobos 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, 2005).

2.5.1 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, 2005; GAYLARDE, 2011).

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, 2005; GAYLARDE).

2.6 EMPREGO DE BIOCIDAS

A palavra biocida é um termo para substâncias ativas que exterminam, neutralizam, previnem ou impedem a ação de microrganismos vivos indesejados,

como fungos e bactérias. Este conceito é aplicado em desinfetantes, esterilizantes químicos, antissépticos e conservantes.

Os biocidas são muito utilizados para agentes de inibição de microrganismos patogênicos em geral.

Biocidas de conservação possuem ação biocida na embalagem de seu produto, por exemplo, de detergentes, limpadores, ceras, amaciantes, Shampoos, Cremes, tintas entre outros, fazendo com que o produto se conserve e aumentem o “shelf life” (tempo de prateleira ou tempo de vida útil), sem alterar suas características físico-químicas e desempenho de aplicação.

Existe uma ampla literatura sobre biocidas, em que algumas ciências como a Química, Biologia, Medicina, Geografia, Economia, Ecologia, Agronomia, entre outras discutem a inserção desses produtos na vida dos seres humanos, no meio ambiente e na economia, nos mais diferentes níveis e complexidades.

Compostos organoestânicos são substâncias que têm sido utilizadas como biocidas. 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.

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 esteroides.

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, 2005).

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.

Para controlar a biodeterioração da argamassa por fungos e bactérias são empregadas várias substâncias químicas. Publicações científicas do país e do exterior sugerem uma série de produtos adequados a essa finalidade, como enzimas, biocidas (bactericidas, fungicidas, algicidas), tensoativos, sabões, taninos, fenóis e gases (óxido de etileno, por exemplo).

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.

Um dos meios mais eficazes para impedir a ocorrência de biodeterioração é o emprego de biocidas nas formulações, um aditivo que impede a proliferação de microrganismos ou ocasiona a morte dos mesmos (SANTOMAURO, 2011).

Os biocidas testados neste trabalho possuem uma dispersão em poliésteres de compostos heterocíclicos com isotiazolinonas e benzimidazol-derivados, conforme demonstrado no quadro 3.

Quadro 3 – Biocidas e substâncias ativas utilizadas para proteção

Biocida	Substância ativa
Formaldeído	Formalina
Liberação de formaldeído	1(3-cloro) -3,5-1-cloreto de azoniadamantano
Organomercurais	Acetato de fenilmercurio
Oleato de fenilmercurio	Di(fenilmercurio) dodecil succinato
Ciano butano	1,2-dibromo-2,4-dicianobutano
Isotiazolinonas	MIT, CMIT, BIT, OIT, DCOIT

Fonte: do autor

Para proteção destacam-se como biocidas o carbendazim, derivados de herbicidas agrícolas e as isotioazolinonas que se apresentam como os biocidas mais empregados.

O modo de ação básica dos produtos testados são a inibição da Síntese Proteica, ou seja, ele interrompe a produção de proteínas que são uma característica comum a todas as células, acarretando a morte do fungo.

Outra ação é a Inibição da Síntese de Ácidos Nucléicos, compostos conforme elencados no quadro 4, que se ligam à RNA polimerase dependente de DNA e inibem a iniciação da síntese de RNA, conseqüentemente a Síntese de Metabólitos essenciais para sobrevivência do microrganismo.

Quadro 4 – Biocidas testados e suas composições

Biocida	Substância ativa
Densil ZOD	Isotiazolinonas, Derivados de ureia + Piritionato de Zinco.
Densil FAZ	Isotiazolinonas + derivados de ureia + Piritionato de Zinco
Densil PB Densil LE1	Haleto orgânico + Benzimethyl amide Carbamato + Isotiazolinonas
Zinc Omadine ZOE	Piritionato de Zinco

Fonte: do autor

Do ponto de vista toxicológico os biocidas (formalina, piridina, cloreto de azoniadamantano e Acetato de fenilmercurio) são reconhecidos como uns potentes inibidores da cadeia respiratória. Conseqüentemente, esse composto é capaz de bloquear a produção de trifosfato de adenosina (ATP) a nível mitocondrial, levando morte celular.

Poucos trabalhos relatam metodologias analíticas para determinação da Piridina em amostras ambientais (CASTRO, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Cimento

O tipo de cimento utilizado foi o cimento Portland CP II-F 32.

3.1.2 Agregado Miúdo

Foi utilizada a areia normal da ABNT composta das frações retidas nas peneiras da Série Normal, segundo a norma ABNT NBR 7215:1996 - Versão Corrigida:1997 Cimento Portland. Este material é composto das seguintes frações granulométricas: grossa (#16 – 1,20mm), média grossa (#30 – 0,60mm), média fina (#50 – 0,30mm) e fina (#100 – 0,15mm).

3.1.3 Meio de Cultura

Foi utilizado o meio Sabouraud, rico em concentração de carboidratos recomendado para o crescimento de fungos filamentosos.

O meio de cultura foi preparado no volume de 6 g de agar Sabouraud dextrose para 200 ml de água destilada e desmineralizada, homogeneizada por um agitador magnético, durante 10 minutos, com determinação do pH, segundo recomendação do fabricante. Posteriormente a homogeneização, foi vertido em placas de Petri e submetidas à esterilização em autoclave, durante 15 minutos, à temperatura de 121°C.

3.1.4 Fungos

Os microrganismos utilizados neste estudo foram os seguintes fungos filamentosos: *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata* e *Penicillium chrysogenum* isolados de pacientes do Hospital Universitário de Londrina, PR, Brasil. As cepas foram cultivadas em placas contendo Sabouraud-Dextrose agar (4% dextrose, 1%

peptona, 2% agar, pH 5.6), ficaram incubadas por até 14 dias a 30° C na estufa para seu crescimento.

Foi utilizada a técnica de repique contínuo, também chamado de subjuntivo ou repicagem periódica, por ser um método simples e tradicional de manutenção de culturas em laboratório (ROMEIRO, 2006).

Após o cultivo, as cepas foram armazenadas em glicerol 40%, e estocadas a -20° C.

O fungo do gênero *Aspergillus niger* (F117) foi cedido pela empresa Lonza Química e os fungos do gênero *Alternaria alternata* e *Penicillium chrysogenum* foram cedidos pelo Laboratório de Micologia Médica e Microbiologia Bucal da UEL isolados de pacientes do Hospital Universitário de Londrina, PR, Brasil.

O inóculo foi ajustado para 5×10^5 de esporos em 2 litros de Tampão fosfato-salino (PBS), solução salina, contendo cloreto de sódio, fosfato de sódio, de modo que proporcionasse a imersão do corpo de prova sem que ocorresse a desidratação dos esporos.

3.1.5 Biocida

Os biocidas Densil LE1 (Lonza Química), Zinc Omadine ZOE (Lonza Química), Densil ZOD (Lonza Química), Densil FAZ (Arch Química) e Densil PB (Lonza Química) foram cedidos pela Empresa Lonza Química.

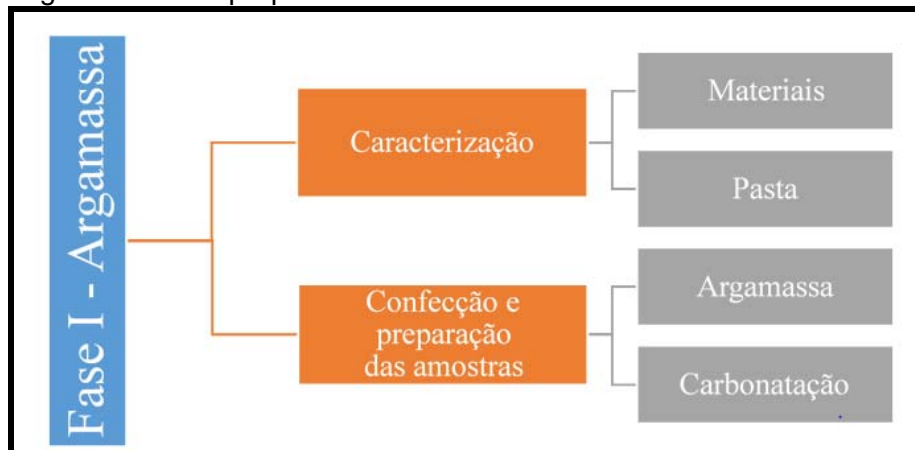
Segundo Castro (2011), o TCMS Piridina (DENSIL) (2,3,3,6-tetracloro-4-metilsulfonil - piridina) passou a ser utilizado em formulações recentemente, porém esse composto era anteriormente empregado como fungicida na indústria têxtil e de couros. Poucas informações sobre a físico-química do TCMS Piridina estão disponíveis na literatura especializada, entretanto, é sabido que sua solubilidade em água é extremamente baixa (0,025 mg/L).

3.2 MÉTODO

O trabalho experimental foi desenvolvido em três fases distintas, objetivando avaliar o impacto da colonização de microrganismos na superfície (biodeterioração estética), na microestrutura (biodeterioração química) da argamassa e o efeito de biocidas frente ao desempenho biodeteriorativo de fungos sobre elementos de

cimento Portland. As Figuras 02, 03 e 04 apresentam as fases do trabalho experimental.

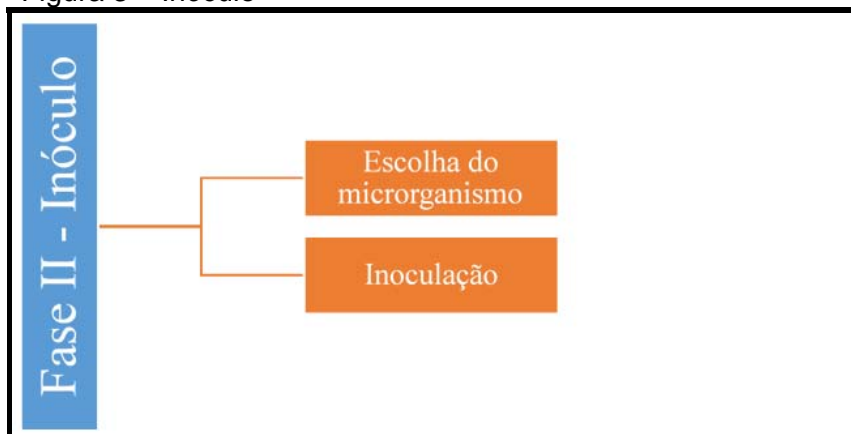
Figura 2 – Fase preparatória das amostras



Fonte: do autor

Nesta primeira fase efetuou-se a escolha dos materiais a serem utilizados na fase experimental. Ocorreu a preparação da argamassa, com posterior moldagem dos corpos de prova, onde após cura úmida, os exemplares foram alocados na câmara de carbonatação onde permaneceram por 40 dias.

Figura 3 – Inóculo



Fonte: do autor

Na segunda fase denominada de Inóculo, foram efetuados os procedimentos de preparação dos microrganismos para posterior inoculação. Nesta fase ocorreu a manutenção das cepas, bem como ajustes na concentração do inóculo.

Figura 4 – Avaliações

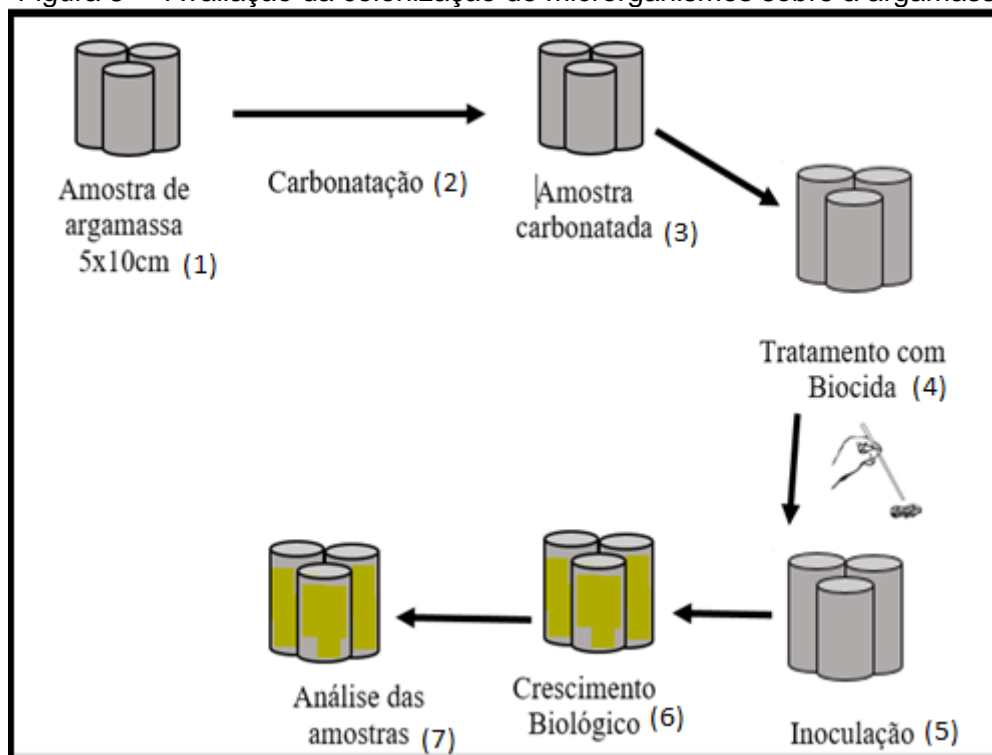


Fonte: do autor

Na terceira fase denominada de avaliações, foram efetuadas as avaliações visuais nos corpos de prova de modo a verificar o crescimento dos fungos nas amostras. Igualmente foram avaliados o efeito positivo ou negativo dos biocidas utilizados bem como o ensaio de resistência mecânica.

Para o presente trabalho, a metodologia escolhida para a organização das amostras destinadas à avaliação do impacto da colonização microbológica sobre a argamassa foi uma adaptação das metodologias desenvolvidas por Shirakawa (1999), de forma a avaliar a bioreceptividade de argamassas por fungos, conforme figura 5.

Figura 5 – Avaliação da colonização de microrganismos sobre a argamassa.



Fonte: do autor

De uma forma simplificada, foram seguidas as seguintes fases:

- Fase 1: confecção de amostras cilíndricas de 5x10 cm, obtidas da argamassa;
- Fase 2: envelhecimento acelerado em câmara de carbonatação das amostras com a intenção de criar, sobre o material, condições mais favoráveis ao crescimento microbiológico;
- Fase 3: amostras carbonatadas são encaminhadas para inoculação.
- Fase 4: inoculação dos fungos sobre as amostras da argamassa;
- Fase 5: amostras são tratadas com os biocidas.
- Fase 6: crescimento biológico.
- Fase 7: avaliação visual e mecânica dos impactos apresentados no material.

3.2.1 Argamassa

As amostras de argamassa foram escolhidas de modo a avaliar o impacto acarretado pela colonização microbiológica, foi escolhida, a argamassa, avaliando

que a biodeterioração da argamassa comumente se inicia na face externa, composta normalmente por esse material, com a presença compostos hidratados da pasta de cimento, suscetível ao desenvolvimento do sistema de degradação.

3.2.2 Composição da Argamassa

A característica mínima da argamassa escolhida para ser submetida ao impacto da colonização de fungos foi de 25 MPa, com relação água/cimento de 0,55. Constituindo-se de cimento, areia e água, com traço em massa de materiais secos de 1:3. As propriedades avaliadas, para melhor caracterizar física e mecanicamente a argamassa, foram: a resistência à compressão (NBR 5739, 2007; NBR 7215, 1997), a porosidade a massa específica (NBR 9778, 2009).

3.2.2.1 Confeção dos corpos de provas

Foram moldados 75 corpos de prova cilíndricos, 5x10 cm, segundo a NBR-5738, como mostra a figura 6. Optou-se pela não utilização do desmoldante, eliminando assim uma variável que poderia interagir com o biocida ou fungo de interesse. Os corpos de prova foram submetidos a cura em câmara úmida por um período de 28 dias, como mostra a **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Figura 6 – Formas 5x10 cm com corpos de prova cilíndricos de argamassa



Fonte: do autor.

Figura 7 – Corpos de prova em cura por imersão.



Fonte: do autor.

3.2.3 Processo de Carbonatação Acelerada

Após o processo de cura úmida os corpos de prova foram submetidos ao processo de carbonatação, por um período de 60 dias. Foi utilizada a Câmara de Carbonatação Acelerada do Laboratório de Aglomerantes do CTU / UEL.

No que se refere aos parâmetros utilizados no processo de carbonatação acelerada foi adotada umidade relativa (UR) em torno de 80%, temperatura entre 25-30° e teor de CO₂ mínimo de 10.000 ppm.

A figura 08 apresenta a câmara de carbonatação acelerada e as figuras 9 e 10 apresentam os corpos de prova em processo de carbonatação.

Figura 8 – Visão da câmara de carbonatação acelerada



Fonte: do autor.

Figura 9 – Corpo de prova cilíndrico – tamanho 5x10cm



Fonte: do autor.

Figura 10 – Corpos de prova durante de carbonatação



Fonte: do autor.

3.2.4 Determinação do pH

Para a determinação do pH foram utilizadas as três amostras de referência efetuando a medição antes e pós carbonatação. 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 aspersão de uma solução de fenolftaleína a 1%, dissolvida em álcool e água, na razão 1:1 (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).

3.2.5 Tratamento dos Corpos de Prova com Biocidas

O experimento foi dividido em cinco tratamentos distintos, utilizando os biocidas denominados B1-(Densil LE1), B2-(Zinc Omadine), B3-(Densil ZOD), B4-(Densil FAZ) e B5-(Densil PB) conforme disposto na tabela 1 os quais foram aplicados em grupos de 3 corpos de prova cilíndricos 5x10cm.

Para possibilitar a verificação do grau de agressividade do ataque microbiológico das soluções concentradas, 9 corpos de prova não receberam qualquer tipo de tratamento, sendo três para cada espécie de fungo.

Tabela 1 – Divisão dos tratamentos

	B1 (Densil LE1)	B2 (Zinc Omadine)	B3 (Densil ZOD)	B4 (Densil FAZ)	B5 (Densil PB)	Ausência de Biocida
F1- <i>Aspergillus niger</i>	3	3	3	3	3	3
F2 - <i>Alternaria alternata</i>	3	3	3	3	3	3
F3- <i>Penicillium chrysogenum</i>	3	3	3	3	3	3
Amostra de Referência				3		

As amostras da argamassa, após climatização nas câmaras, foram tratadas com as soluções concentradas de biocidas, conforme a figura 11 a uma concentração de 0,25% de solução para cada 2000 ml de água destilada, com a imersão dos 60 corpos de prova nessas soluções por um período de 15 minutos.

Figura 11 – Corpos de prova imerso em solução de biocida.



Fonte: do autor

3.2.6 Confeção da Câmara Tropical e Preparação das Amostras

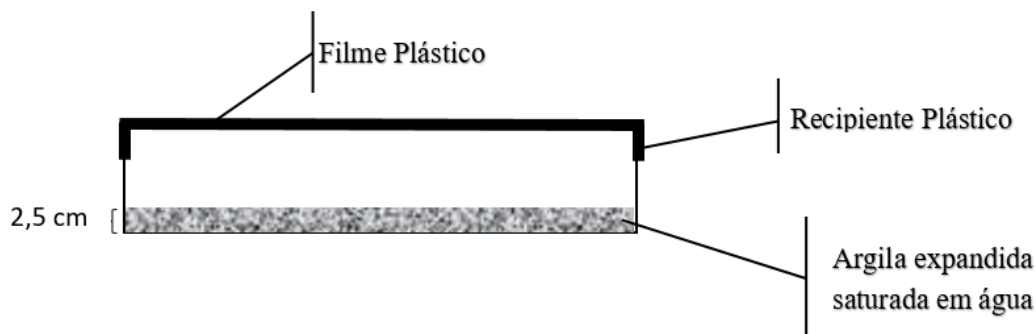
A câmara tropical, conforme NBR 15301:2005, consiste em um recipiente com características que permitam preservar a umidade das amostras ali alojadas. Nesse experimento foram empregados recipientes plásticos, com dimensões 15 por 35 cm.

De modo que as amostras permanecessem completamente úmidas, foi empregada uma camada de 2,5 cm de argila expandida impregnada de água destilada, condição examinada a cada 7 dias, durante todo o andamento do experimento.

A argila expandida e a água foram desinfetadas em estufa à temperatura de 120°C, durante 30 minutos, enquanto que os recipientes plásticos foram esterilizados por imersão em solução de etanol 75% por 30 minutos.

As câmaras foram preparadas com a deposição de argila expandida no fundo do recipiente e adição da água, como mostra a figura 12.

Figura 12 – Representação esquemática da câmara tropical



Fonte: do autor

A argila expandida, após o processo de saturação em água destilada, foi acondicionada em recipientes plásticos, cobertos com papel filtro. Os recipientes foram vedados com filme plástico para evitar a contaminação.

As amostras permaneceram nas câmaras tropicais em condição adequada de umidade, depositadas sobre uma camada de argila expandida saturada, recoberta com papel filtro, como apresentam as figuras 13 e 14, tendo sido examinadas a cada 7 dias.

Figura 13 – Argila expandida no processo de saturação em água destilada



Fonte: do autor

Figura 14 – Montagem da câmara tropical



Fonte: do autor

3.2.6.1 Inóculo

Os esporos foram recolhidos com alça esterilizada e inoculados no caldo Sabouraud para crescimento, no interior de uma câmara de fluxo laminar esterilizada, no Laboratório de Micologia Médica e Microbiologia Bucal da UEL.

A seguir, as placas foram levadas à incubadora à temperatura de 25-30°C durante 7 dias, para crescimento do inóculo e avaliação da concentração de esporos na solução.

3.2.6.2 Determinação da concentração do inóculo

A concentração do inóculo foi avaliada através da contagem dos números de esporos na câmara de Neubauer do Laboratório de Micologia Médica e Microbiologia Bucal da UEL, com o auxílio do microscópio óptico ZEISS, aumentada 40 vezes, numa concentração de 10^5 esporos por ml.

3.2.7 Inoculação e Desenvolvimento do Microrganismo

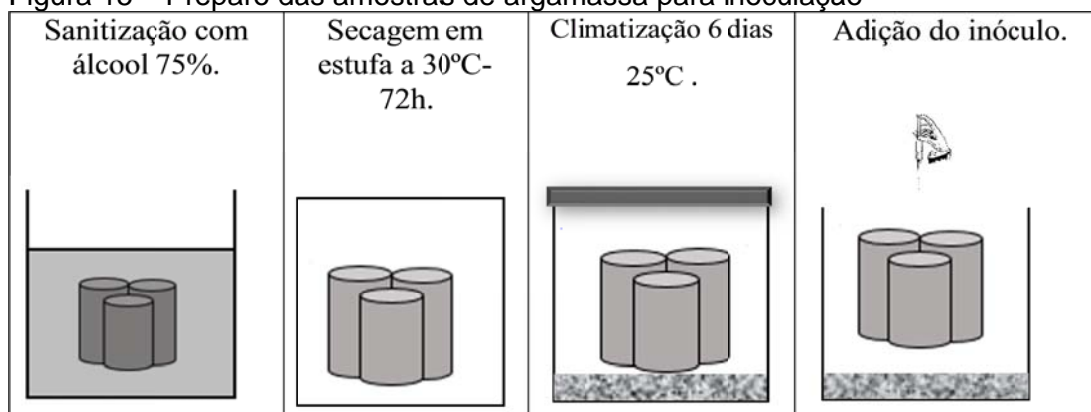
Inicialmente, as amostras de argamassa foram submetidas a imersão em solução de etanol 75%, por período de 30 minutos e, posteriormente, submetidas a secagem em estufa a uma temperatura de 30°C durante 72h, e conservadas na câmara tropical, durante 6 dias (para estabilização).

Posteriormente, procedeu-se a organização das mesmas nas câmaras tropicais, seguindo-se a inoculação, onde as amostras de argamassa, foram inoculadas na solução fúngica.

Em seguida, as câmaras tropicais foram introduzidas em estufas, à temperatura de 25-30°C pelo período de 60 dias. Essa medida visava a verificação ou não do desenvolvimento do fungo sobre as amostras.

A figura 15 apresenta, de forma esquemática, a preparação das amostras para posterior inoculação.

Figura 15 – Preparo das amostras de argamassa para inoculação



Fonte: do autor

3.2.8 Procedimentos de Avaliação do Impacto da Colonização Microbiológica

3.2.8.1 Análise morfológica

A avaliação do impacto estético da colonização de microrganismos sobre a superfície da argamassa foi realizada por meio da observação visual do crescimento das colônias, conforme NBR 14941:2007, a avaliação do crescimento dos fungos sobre o corpo-de-prova é efetuada através da avaliação da expressão dos resultados de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 – Observação do crescimento de fungos sobre o corpo de prova

Nota	Observação
0	= Crescimento não detectado
1	= Crescimento em até 10 % da superfície do corpo-de-prova.
2	= Crescimento entre 11 % e 25 % da superfície do corpo-de-prova.
3	= Crescimento entre 26 % e 50 % da superfície do corpo-de-prova.
4	= Crescimento entre 51 % e 75 % da superfície do corpo-de-prova.
5	= Crescimento superior a 76 % da superfície do corpo-de-prova.

Fonte: NBR 14941:2007

3.2.8.2 Avaliação da microestrutura

A avaliação da microestrutura das amostras objetivou verificar a presença do microrganismo através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a ser realizada posteriormente no Laboratório de microscopia eletrônica e de microanálise – LMEM da UEL.

3.2.9 Avaliação do Desempenho Mecânico

3.2.9.1 Resistência à compressão

O ensaio de compressão foi realizado em corpos-de-prova cilíndricos 5x10 cm, que devem ser rompidos axialmente. Os ensaios seguiram as normas ABNT NBR 5738 e ABNT NBR 5739.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ARGAMASSA

A argamassa no estado fresco, foi produzida com cimento, areia normal e água, com traço em massa de 1:3 e relação água/cimento de 0,55, apresentou boa trabalhabilidade.

Foram utilizados 26,50 kg de areia e 8,96 kg de cimento, com 4,93 litros de água, segundo a relação água/cimento 0,55,

4.1.1 Carbonatação da Argamassa

As amostras de argamassa, com dimensões de 5x10cm, foram submetidas à carbonatação acelerada pelo período de 60 dias para alcançar a bioreceptividade, criando sobre a sua superfície condições propícias ao desenvolvimento microbiológico.

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

A espessura da carbonatação foi verificada por meio de aspensão de fenolftaleína na face de ruptura das amostras, medindo-se em três pontos distintos, com o auxílio de um paquímetro. Igualmente a alteração de tonalidade da face externa das amostras, após a aspensão de fenolftaleína, utilizando-se somente a observação visual.

Durante esse período, as amostras alcançaram um pH de 9,29. Nesse mesmo intervalo de tempo, a profundidade de carbonatação alcançada foi de 2,03 mm, enquanto que a mudança na coloração das superfícies após aspensão de fenolftaleína indicou um pH inferior a 8,5 ao final de 60 dias. 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.

Com o processo de colmatação ocorre uma redução do avanço da frente de carbonatação e, conseqüentemente, a estagnação no valor do pH em 9,89, se devem a esse fato.

Os resultados obtidos para o pH estão levemente acima dos resultados antevistos por Shirakawa (1999) para antecipar a bioreceptividade do material. Shirakawa considera amostras de argamassa com carbonatação total e pH inferior a 9, como valores como ideais, para o desenvolvimento dos fungos testados.

Os resultados de pH das amostras, são apresentados no quadro 5.

Quadro 5 – Resultados de pH

Idade de carbonatação (dias)	pH
0	11,95
128	9,29

Fonte: autor

Contudo os resultados obtidos foram suficientes, considerando-se que a superfície externa das amostras utilizadas para a colonização microbiológica atingiu um pH suficiente para continuidade da pesquisa.

4.1.2 Análise Morfológica

Após 40 dias de inoculação sobre a superfície das amostras, foi efetuada a análise morfológica das amostras inoculadas com os gêneros: *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger* e *Penicillium crysogenum*.

Pode-se verificar que todos as amostras F1, F2 e F3 tratadas com biocidas receberam nota 0 (zero), ou seja, crescimento não detectado.

Para as amostras sem tratamento, as amostras F1 e F2, receberam classificação 0 (zero), já as amostras com o fungo F3, receberam classificação 2 (dois), ou seja, apresentou crescimento entre 11% e 25% da superfície do corpo-de-prova, conforme Quadro 6.

Quadro 6 – Resultados da análise morfológica

	B1 (Densil LE1)	B2 (Zinc Omadine ZOE)	B3 (Densil ZOD)	B4 (Densil FAZ)	B5 (Densil FAZ)	Ausência de Biocida
F1- <i>Aspergillus niger</i>	0	0	0	0	0	0
F2 - <i>Alternaria alternata</i>	0	0	0	0	0	0
F3-<i>Penicillium chrysogenum</i>	0	0	0	0	0	2
Amostra de Referência			0			

Fonte: autor

A observação visual permitiu concluir que a porosidade auxilia no processo e apresenta maior suscetibilidade ao desenvolvimento do fungo *Penicillium chrysogenum*.

Esse resultado confirma a hipótese de Guillitte e Dreesen (1995), que avaliam que a bioreceptividade dos materiais é controlada, primeiramente, pela rugosidade superficial, pela porosidade precedente ao desenvolvimento microbiológico e pela natureza mineralógica do material.

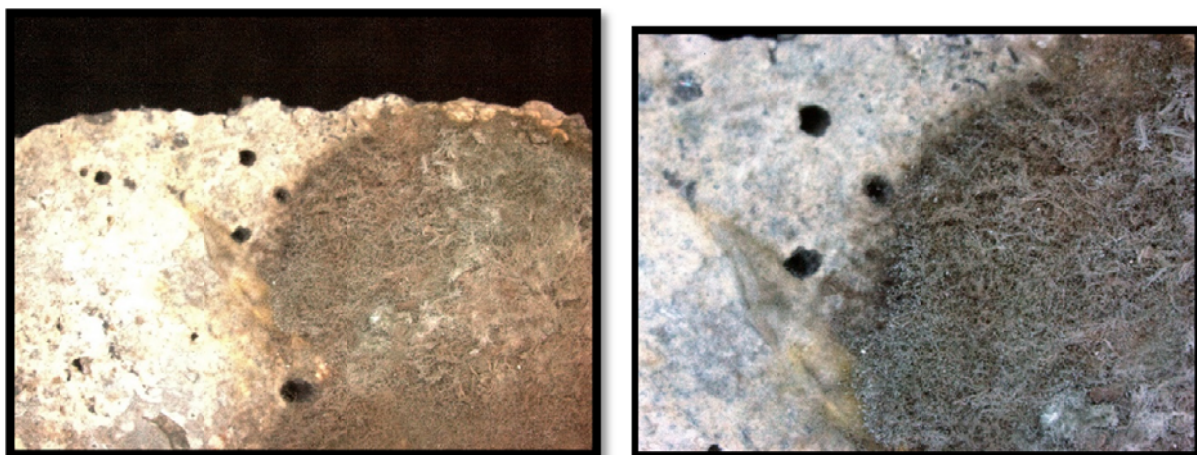
O desenvolvimento das colônias do fungo *Penicillium chrysogenum*, sobre as amostras da argamassa, apresentou-se por meio manchas escuras disformes, com desenvolvimento radial, o que ocasionou ao material uma aparência antiestética (biodeterioração estética) e, deste modo, indesejável, conforme observa-se nas figuras 16, 17 e 18.

Figura 16 – Amostra apresentando a formação de *micélio* do fungo *Penicillium crysogenum* sobre a superfície não tratada.



Fonte: do autor

Figura 17 – Formação de micélio do fungo *Penicillium crysogenum* sobre a superfície da amostra não tratada.

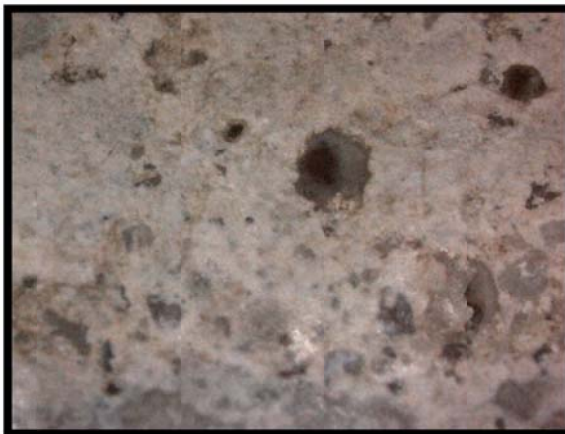


Fonte: do autor

Observa-se nas figuras 19, 20, 21, 22 e 23 a superfície das amostras tratadas com biocidas e submetidas a inoculação.

Observadas em lupa estereoscópica, as amostras apresentaram estruturas preservadas, com ausência de esporos ou hifas dos microrganismos de interesse.

Figura 18 – Tratamento com B1



Fonte: do autor

Figura 19 – Tratamento com B2



Fonte: do autor

Figura 20 – Tratamento com B3.



Fonte: do autor

Figura 21 – Tratamento com B4



Fonte: do autor

Figura 22 – Tratamento com B5



Fonte: do autor

Pode-se concluir que os biocidas comerciais Densil LE1, Zinc Omadine ZOE, Densil ZOD, Densil FAZ e Densil PB foram eficazes no que tange à inibição do crescimento do fungo *Penicillium chrysogenum* face à presença do microrganismo sobre o material não tratado, e à ausência de microrganismos sobre o material tratado.

Entretanto para os fungos *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata* o estudo foi inconclusivo, haja vista a ausência de crescimento dos microrganismos sobre o material estudado.

4.1.2.1 Aspecto da amostra de referência

Na figura 24 pode-se observar a face externa da amostra de referência, com ausência de tratamento com biocidas e inoculação de fungos. Observam-se as estruturas preservadas sem sinais de crescimento microbiológico.

Figura 23 – Amostra de referência sem tratamento e sem inoculação com biocidas.



Fonte: do autor

4.1.3 Avaliação da Microestrutura

As amostras submetidas à inoculação sem tratamento de biocidas foram observadas por meio da técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), e permitiram comparar a microestrutura dos dois tipos de amostras com e sem biocidas bem como verificar o efeito da carbonatação, a presença de fungos e as alterações das amostras.

É muito importante a etapa de preparação de amostras, uma vez que o sucesso nesta fase influencia na qualidade das imagens obtidas. A preparação mais adequada para os materiais em estudo foi definida com base nos ensaios acessórios desenvolvidos por MELO.

A seguir, são descritas resumidamente as etapas de preparação dessas amostras:

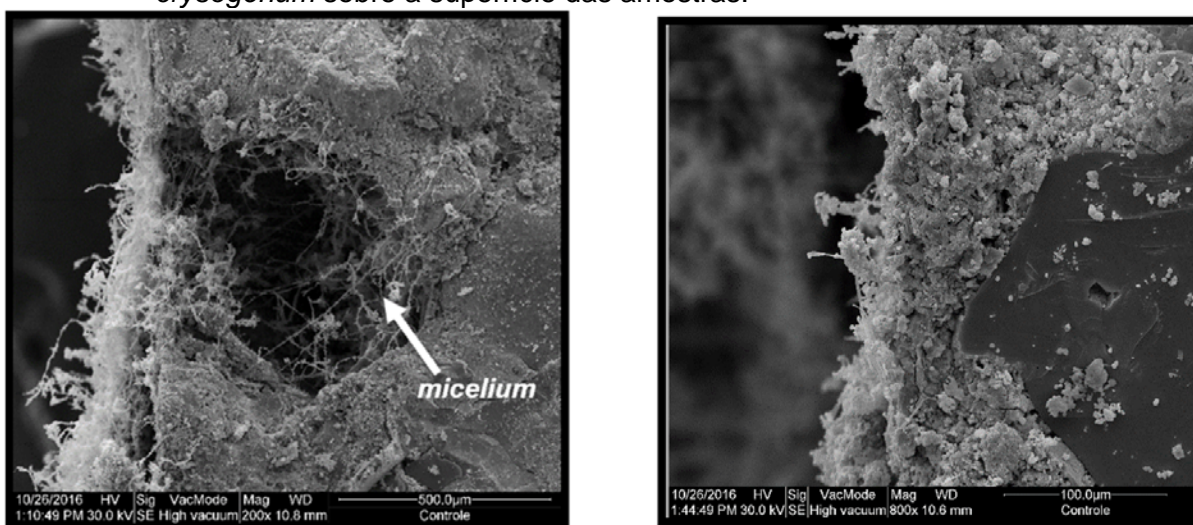
- a) As amostras foram imersas em álcool isopropílico, com a utilização de agitador magnético para induzir a remoção da água livre dos capilares, com o objetivo de parar o processo de hidratação. A amostra permaneceu

imersa por um período de 20 minutos e, em seguida foi submetida a uma filtragem e indução de secagem a vácuo durante 5 minutos. Esta operação foi repetida 4 vezes.

- b) As amostras foram limpas com aplicação de ultrassom em álcool isopropílico.
- c) Para continuar o processo de secagem, as amostras ficaram em estufa a temperatura de 60° durante 24 horas.
- d) As amostras foram recobertas com uma fina camada condutora de ouro e mantidas em dessecador com vácuo até o uso do MEV.

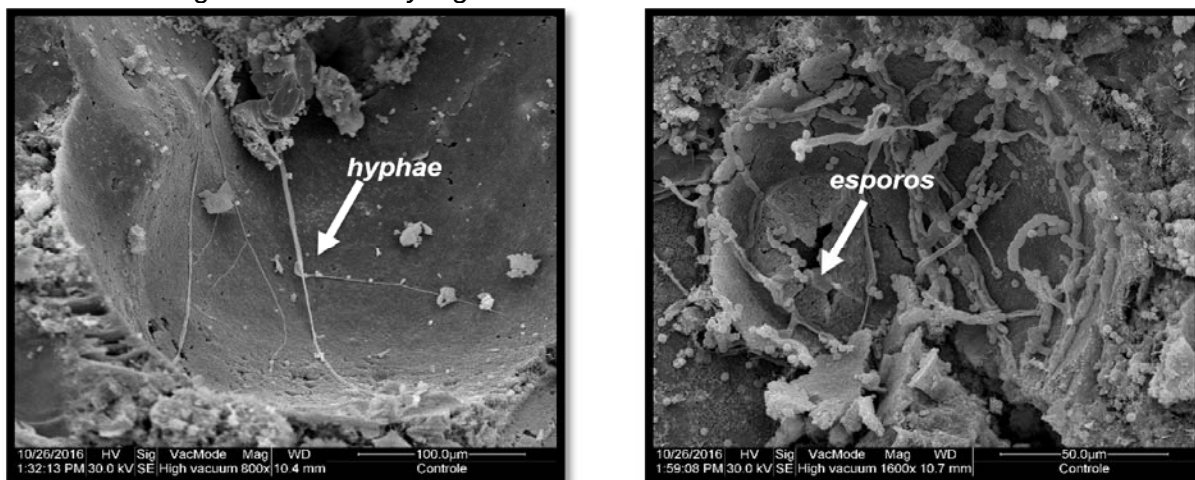
São apresentadas nas Figuras 25, 26 e 27, as superfícies das amostras não tratadas e submetidas à inoculação.

Figura 24 – Microfractografia apresentando a formação de micélio do fungo *Penicillium crysogenum* sobre a superfície das amostras.



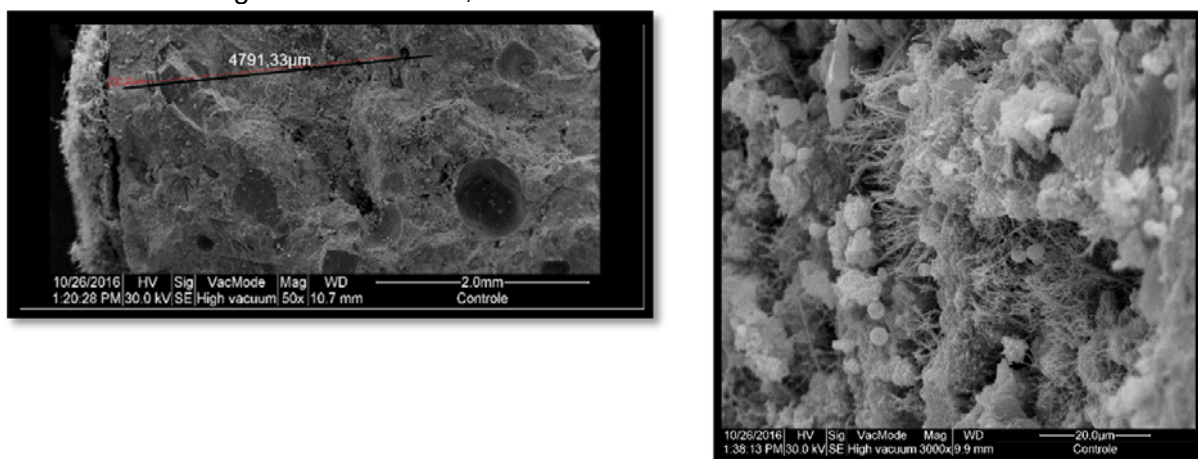
Fonte: do autor

Figura 25 – Microfractografia da superfície das amostras mostrando hifas e esporos do fungo *Penicillium crysogenum*.



Fonte: do autor

Figura 26 – Microfractografia da superfície da amostra onde observa-se que as hifas conseguiram adentrar 4,8 mm no interior da amostra não tratada.



Fonte: do autor

A presença do fungo *Penicillium crysogenum*, é o resultado da inoculação e a solubilização do carbonato de cálcio possivelmente devida à ação de um ácido secretado pelo metabolismo do fungo.

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

Na imagem 27, pode-se observar que as hifas do fungo *Penicillium* adentrou até 4,7 mm para o interior da argamassa, isso demonstra que o fungo é capaz de acarretar alterações na argamassa. Esse desenvolvimento não foi identificado nas amostras tratadas, ou seja, não foi observado nenhum crescimento.

4.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO

4.2.1 Resistência à Compressão em MPa

Resistência é a característica da argamassa à Compressão, sua unidade de medida é o MPa (Mega Pascal), sendo:

- Pascal: Pressão exercida por uma força de 1 newton, uniformemente distribuída sobre uma superfície plana de 1 metro quadrado de área, perpendicular à direção da força.
- Mega Pascal (MPa) = 1 milhão de Pascal = 10,1972 Kgf/cm².
- Por exemplo: O Fck 30 MPa tem uma resistência à compressão de 305,916 Kgf/cm².

Para obter-se o valor médio foram rompidas as três amostras de cada ensaio, descartando-se o valor de menor resistência, assim efetuou-se média aritmética simples. Observa -se que o valor de referência foi de 42,73 MPa.

Na tabela 03, pode-se observar a média do valor obtido em MPa para cada ensaio efetuado.

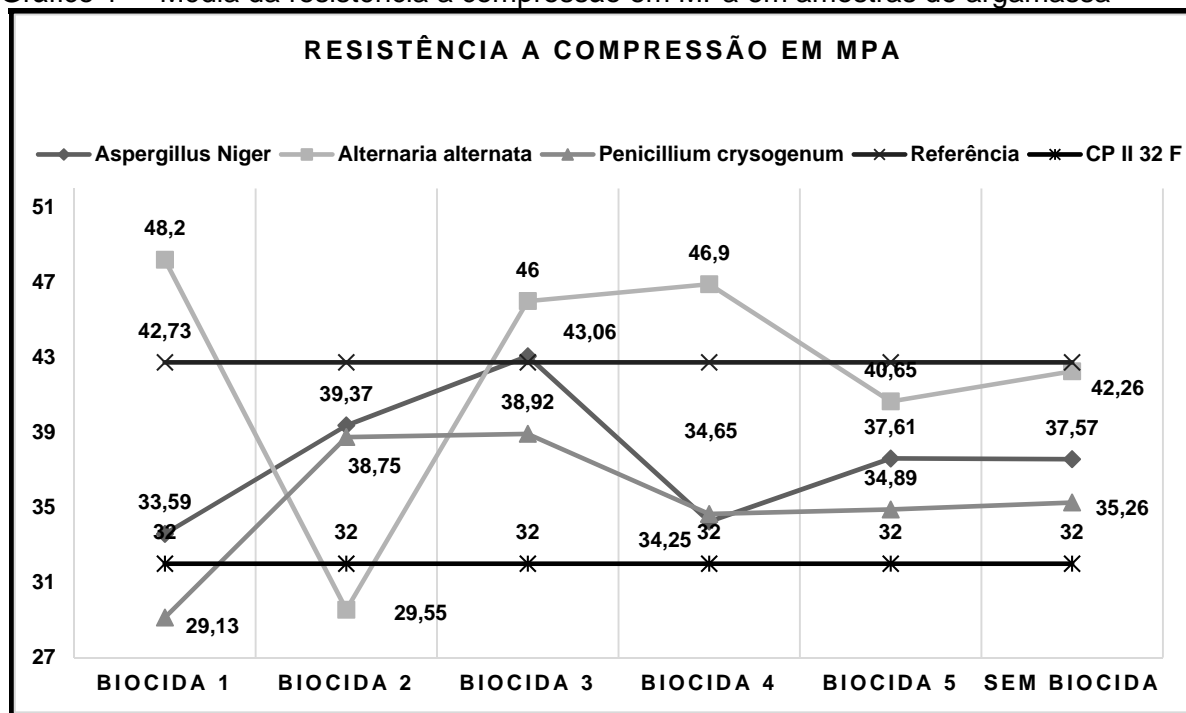
Tabela 3 – Valores de resistência a compressão das amostras em MPa.

	Fungo 1 (<i>Aspergillus niger</i>)	Fungo 2 (<i>Alternaria alternata</i>)	Fungo 3 (<i>Penicillium crysogenum</i>)
Biocida 1 (Densil LE1)	33,59	48,2	29,13
Biocida 2 (Zinc Omadine ZOE)	39,37	29,55	38,75
Biocida 3 (Densil ZOD)	43,06	46	38,92
Biocida 4 (Densil FAZ)	34,25	46,9	34,65
Biocida 5 (Densil PB)	37,61	40,65	34,89
Sem Biocida	37,57	42,26	35,26
Referência	42,73	42,73	42,73

Fonte: do autor

O Gráfico 01 mostra a dispersão dos exemplares em relação ao valor da resistência à compressão. A linha preta representa o valor da resistência característica adotada para o ensaio que foi de 32 MPa, e delimita de forma imediata os valores que estão acima e abaixo dos 42,73 MPa da amostra de referência.

Gráfico 1 – Média da resistência a compressão em MPa em amostras de argamassa



Fonte: do autor

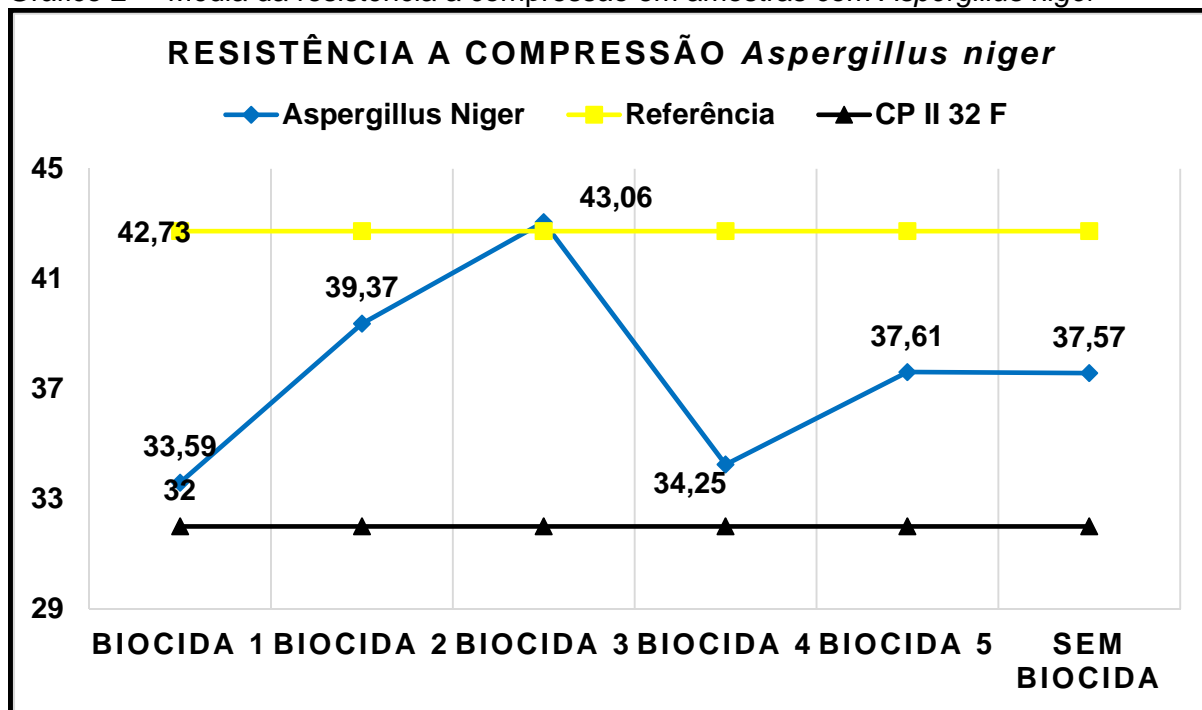
Pode-se observar que a menor média de resistência registrada corresponde a 29,13 MPa referente ao tratamento o biocida 1 e inoculado o fungo *Penicillium crysogenum*, já o maior valor foi de a 48,02 MPa, referente ao tratamento com o biocida 1 inoculado com o fungo *Alternaria alternata*.

A julgar exclusivamente por tal gráfico, é possível concluir que a amostra está em conformidade com o valor definido para este estudo, uma vez que a maioria dos valores está entre 32 e 42,73 MPa, haja vista o valor de 32 MPa da resistência à compressão característica adotada para o estudo.

Pode-se verificar que o tratamento com o fungo *Alternaria alternata* e o biocida 2, obteve o menor valor para resistência a compressão, como todas amostras foram preparadas da mesma argamassa, dia e etapas iguais, são necessários maiores estudos de modo a verificar esta alteração na resistência.

No Gráfico 2 apresenta-se o fungo *Aspergillus niger* que demonstrou a menor oscilação em relação a resistência a compressão, não ocorreu alterações significativas haja vista que os resultados obtidos ficaram acima dos 32 MPa e o valor de referência.

Gráfico 2 – Média da resistência a compressão em amostras com *Aspergillus niger*



Fonte: do autor

Observa-se que as amostras infectadas pelo fungo *Penicillium crysogenum* apresentaram os menores valores de resistência em todos os tratamentos efetuados, o que indica a capacidade de biodeterioração na pasta.

5 CONCLUSÕES

A argamassa evidenciou alto índice de poros, corroborando a uma maior suscetibilidade ao desenvolvimento do mecanismo de biodeterioração, de modo que a porosidade inicial do material está diretamente relacionada com o início do desenvolvimento do mecanismo.

No que diz respeito ao pH e espessura de carbonatação alcançados é possível verificar que a redução do pH e o aumento da espessura de carbonatação foram expressivos durante os 60 dias de ensaio. Esse desempenho demonstra uma colmatação inicial acelerada dos poros, dificultando a continuação da difusão do gás para a parte mais interna do material, impedindo o alcance da carbonatação e do pH considerados ideais para o desenvolvimento dos fungos estudados, segundo apontado por Shirakawa (1999).

Todavia o valor do pH indicado pela aspensão de fenolftaleína, na superfície das amostras foi inferior a 8,5, permitindo a continuidade da pesquisa, analisando que a propagação do microrganismo se inicia na face externa do material.

Durante o desenvolvimento do fungo *Penicillium chrysogenum* sobre a fase argamassada não foi observado qualquer tipo de contaminação com outros microrganismos. As observações morfológicas das amostras após decorridos 40 dias da inoculação demonstraram que as amostras com tratamento não apresentaram alterações.

As amostras não tratadas do fungo *Penicillium chrysogenum* apresentavam-se colonizadas externamente e exibiam manchas escuras que evidenciavam o desenvolvimento da biodeterioração estética sobre o material, no seu interior apresentou o desenvolvimento de hifas e esporos conforme constatado na microscopia eletrônica onde verificou-se a presença de hifas a 0,47 milímetros.

Os ensaios realizados possibilitaram determinar que os produtos comerciais, Densil LE1 (Lonza Química), Zinc Omadine ZOE (Lonza Química), Densil ZOD (Lonza Química), Densil FAZ (Arch Química) e Densil PB (Lonza Química), ditos “biocidas”, apresentam ação inibidora face ao crescimento do fungo *Penicillium chrysogenum* nos corpos de prova de cimento Portland. Entretanto para as espécies *Aspergillus niger* e *Alternaria alternata* os resultados foram inconclusivos, face a ausência de crescimento nos corpos de prova com e sem tratamento.

O presente estudo apresentou algumas limitações principalmente de tempo, pois maiores estudos podem e devem ser efetuados neste campo, o que se pretende realizar em futuras oportunidades.

Sugestões para estudos futuros

Além da análise do impacto visual superficial do material, cuidados adicionais como a influência de nutrientes e a manutenção da umidade ambiente, devem ser adotados na escolha da metodologia empregada para acelerar o desenvolvimento do microrganismo.

A colonização pelos fungos *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger* e *Penicillium crysogenum*, o tempo é essencial no aumento da concentração de ácidos metabólicos, pois, ao reagirem, inicialmente com os compostos carbonatados, esses ácidos promoveriam a solubilização e a consequente deterioração do material.

Testar outros tipos de fungos.

Testar o período residual dos biocidas na argamassa.

REFERÊNCIAS

- ALLSOPP, D.; SEAL, K. J.; GAYLARDE, C. C. **Introduction to biodeterioration**. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 5738* : Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015. 9 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 5739*: Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007. 9 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7215*: Determinação da resistência a compressão em cimento Portland. Rio de Janeiro, 1997. 4p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 9778*: Argamassa e concretos endurecidos. Rio de Janeiro, 2009. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15301*: Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência de tintas e complementos ao crescimento de fungos em câmara tropical. Rio de Janeiro, 2005. 5 p. 79
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14941*: Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação da resistência de tintas, vernizes e complementos ao crescimento de fungos em placas de Petri sem lixiviação. Rio de Janeiro, 2011. 10 p.
- BERTHELIN, J. Microbial weathering process. In: KRUMBEIN, W. E (Ed.). **Microbial geochemistry**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1983. Ch. 8, p. 223-262.
- BACH, E. E.; RANGEL, A. R. Biodeterioração de tintas à base de água por fungos. *Exacta*, Centro Universitário Nove de Julho (UNINOVE), v. 3, p. 79-84, 2005.
- BÍBLIA. Português. **Bíblia sagrada**: Ave-Maria. 141. ed. São Paulo: Ed. Ave-Maria, 2001.
- BICZOK, I. **Corrosion y protección del hormigón**. Tradução de Emílio D'Ocion Asensi. Bilbao: URMO, 1972.
- BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T. **Biology of microorganisms**. 5th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1988.
- CASCUDO, O. Ação da carbonatação no concreto..In: ISAIA, G. C (Org.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. 1ed.São Paulo: IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto, 2011, v. 1, p. 849-885.
- CASTRO, Ítalo B.; WESTPHAL, Eliete; FILLMANN, Gilberto. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 34, n. 6, p. 1021-1031, 2011 . Available from

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000600020&lng=en&nrm=iso>.

on 17 Oct. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-4042201100060002>

Access

COOKSON JR., J. T. Microbial systems of bioremediation. In: _____. **Bioremediation engineering: design and application**. New York: Mc. Graw-Hill, 1995. Ch. 3. p. 51-93.

COSTA, W. T. **Desenvolvimento de câmara de carbonatação acelerada para estudo do fenômeno em concretos e outros materiais**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

COUTINHO, J. S. **Durabilidade: ataque por sulfatos**. Porto: FEUP, 2001.

DIAMOND, S. **The microstructures of cement paste in concrete**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., Rio de Janeiro, 1986. Anais. v. 1, 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 STONES OF HISTORICAL MONUMENTS. Brasília, 1997, Brasília. **Proceedings...** Brasília: Department of Civil Engineering - UnB, 1997. p. 20-32.

DONATI, I. **Enzimi, acidi organici ed altri metaboliti coinvolti nella patogenesi di *Penicillium sp.*** 2008. Dissertazione (Dottorato di Ricerca in Patologia Vegetale) - Università di Bologna, Bologna, 2008.

DROZD, G. Y. Activity of microorganisms in pores of concrete. **Applied Biochemistry and Microbiology**, New York, v. 22, p. 697-701, 1986.

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

EGGEN, T.; MAJCHERCZYK, A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soil by white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking, v. 41, n. 2, p. 111-117, 1998.

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. Caxias do Sul: Ed. UCS, 2004.

FAZENDA, J. M. R (Coord.). **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 4. ed. São Paulo: Abrafati, 2009. v. 1.

GAYLARDE, C. C. et al. Biodeterioration of external architectural paints films: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking, v. 65, n. 8, p. 1189-1198, dec. 2011.

GAYLARDE, C. C.; GAYLARDE, P. M. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking, v. 55, n. 2, p. 131-139, mar. 2005. Acesso em: 6 jan. 2016.

GOMES-ALARCON, G; TORRE, M. A. The effect of filamentous fungi on stone monuments: the Spanish experience. In: SINGH J (Ed.). **Building mycology: management of decay and health in buildings**. London: Chapman & Hall, 1994. p. 295-309.

GRIFFIN, D. H. **Fungal physiology**. 2nd ed. New York: Wiley-Liss, 1994.

GUILLITTI, O. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 167, may 1995, p. 215-220. Acesso em: 20 jan. 2016.

HAQ, I. U. et al. Effect of copper ions on mould morphology and citric acid productivity by *Aspergillus niger* using molasses based media. **Process Biochemistry**, London, v. 37, n. 10, p. 1085-1090, 2002.

HUECK, H. J. The biodeterioration of materials as a part of hylobiology. **Material and Organismen**, Berlin, v. 1, n. 1, p. 5-34, 1965.

ILLSTON, J. M. **Construction materials: their nature and behaviour**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1994.

KIEL, G. **Diversidade bacteriana em biofilmes de superfícies externas de prédios históricos na cidade de Porto Alegre**. 2005. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em: Acesso em: 15 abr. 2016.

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

KUMAR, R.; KUMAR, A. V. **Biodeterioration of stone in tropical environments: an overview**. Los Angeles: J. Paul Getty Trust, 1999.

LEWANDOWSKI, Z. L.; CUNNINGHAM, A. B. Biofilm process fundamentals. In: SIKDAR, S. K.; IRVINE, R. L (Ed.). **Bioremediation: principles and practice**. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1998. v. 1. p. 511-546.

McCORMACK, K. et al. A preliminary assessment of concrete biodeterioration by microorganisms. In: SYMPOSIUM: BIODEGRADATION AND BIODETERIORATION

IN LATIN AMERICA, 2nd, 1996, Porto Alegre, **Proceedings...** Porto Alegre: MIRCEN, UNEP/Unesco/ICRO, Fepagro, 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. 2^a ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MONTEIRO, P. J. M. **Controle da microestrutura para o desenvolvimento de concretos de alto desempenho**. São Paulo: EPUSP, 1993 (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP).

Minami, P. S. (2003). Micologia: Métodos Laboratoriais de Diagnóstico Das Micoses, Copyright, Editora Manole Brasil, p. 47-50.

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.

Murray, P. R., Rossenthal, K. S. e Pfaller, M. A. (2006). Microbiologia: Médica, 5^o edição, Elsevier Editora Ltda, p. 770-773.

MYCOLOGY ONLINE. *Penicillium* sp. **Mycology Online**, Adelaide, 2001. Disponível em: <http://www.mycology.adelaide.edu.au/Fungal_Descriptions/Hyphomycetes_%28hyaline%29/Penicillium/>. Acesso em: 1 nov. 2015.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução de Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997.

NUNES, F. L. **Influência da dosagem na carbonatação dos concretos**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. **Carbonatação acelerada**: Estado da arte das pesquisas no Brasil. Porto Alegre, UFRGS, 2006.

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

PELCZAR JR., M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia**: conceitos e aplicações. 2. ed. São Paulo: Macron Books, 1996. v.1.

PEREIRA, L. M. **Avaliação das patologias e da biodeterioração na Biblioteca Central da UFSM**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

POLSON, E. J. et al. Biofilms on porous building materials: friend or foe? In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF MATERIALS AND

COMPONENTS, 9th, Brisbane, 2002. **Proceedings...** Brisbane: VCSIRO, 2002 (Paper 114). Disponível em: <<http://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB9951.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2016.

PUTZKE, J., PUTZKE, M. T. L. **Os reinos dos fungos**. 3. ed. Santa Cruz do Sul: Edunisc, 2002. v. 1.

RESENDE, M. A. et al. Acid production by fungi isolated from historic monuments in the brasilian state of Minas Gerais. In: SYMPOSIUM: BIODEGRADATION AND BIODETERIORATION IN LATIN AMERICA, 2nd, 1996, Porto Alegre,. **Proceedings...** Porto Alegre: MIRCEN/UNEP, 1996. p. 65-67.

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

ROBERT, M.; BERTHELIN, J. Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**, Madison, v. 17, p. 453-495, 1986.

ROMEIRO, R. S. Preservação de culturas de bactérias fitopatogênicas. Material didático, Laboratório de Bacteriologia de Plantas, Departamento de Fitopatologia, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

ROUKAS, T., HARVEY, L. The effect of pH on production of citric and gluconic acid from beet molasses using continuous culture. **Biotechnology Letters**, Dordrecht, v. 10, n. 4, p. 289-294, 1988.

SAND, W.; BOCK, E. Biodeterioration of ceramic materials by biogenic acids. **International Biodeterioration**, Slough, v. 27, n. 2, p. 175-183, 1991b.

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

SAND, W.; BOCK, E. Concrete corrosion in the Hamburg sewer system. **Environmental Technology Letters**, London, v. 5, p. 517-528, 1984.

SANTOMAURO, A. C. Biocidas - Cresce oferta por substitutos de liberadores de formol. **Portal Química.com.br**, 2011. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/biocidas-cresce-oferta-por-substitutos-de-liberadores-de-formol/>>. Acesso em: 10 abr. 2016.

SHIRAKAWA, M. A. **Estudo da biodeterioração do concreto por *Thiobacillus***. 1994. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

SHIRAKAWA, M. A. **Biodeterioração de argamassas por fungos: desenvolvimento de testes acelerados para avaliação de bioreceptividade.** 1999. Tese (Doutorado em Microbiologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

SHIRAKAWA, M. A. et al. A biodeterioração de materiais de construção civil. **Revista Técnica**, São Paulo, v. 5, n. 33, p. 36-39, 1998.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Fungi colonization and succession on newly painted buildings and the effect of biocide. **FEMS Microbiology Ecology**, Amsterdam, v. 39, n. 2, p. 165-173, 2002.

SILVA, F. H. **Biodeterioração de tintas látex com e sem biocida, expostas ao meio ambiente externo e experimento acelerado.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

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

SILVA, M. R. Humidity, an important factor on concrete deterioration. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MOISTURE PROBLEMS IN BUILDING WALLS, 1995, Porto. **Proceedings...** Porto: International Council for Building Research, 1995a. p. 109-117.

SILVA, M. R. La diversification climatique et la dégradation du béton par les microorganismes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DEALING WITH DEFECTS IN BUILDINGS, 1994, Varenna. **Proceedings...** Varenna: International Council for Building Research, 1994. p. 471-479.

SILVA, M. R. Study of biological degradation applied to concrete. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL REACTOR TECHNOLOGY, 13th, 1995, Porto Alegre. **Proceedings...** Porto Alegre: IASMiRT, 1995b. p. 327-332.

TAYLOR, H. F. W. The chemistry of cement hydration. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8th, 1986, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: Abta Gráfica e Editora, 1986. v. 1, p. 82-110.

TORTORA, J. Microbiologia. 8. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005

VIDELA, H. A. **Biotechnologia: corrosão microbiológica.** São Paulo: E. Blücher, 1981. v. 4, 65 p.

WAGNER, P. et al. Investigation of microbiologically influenced corrosion using environmental scanning electron microscopy. In: CORROSION '92: NACE ANNUAL CONFERENCE, 47th, 1992, Houston. **Proceedings...** Houston: NACE, 1992. Paper 185.

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

WORLDLINGO *ALTERNARIA*. Disponível
<http://www.ipm.ucdavis.edu/PMG/r108100911.html>. Acesso em 05 out. 2015.

em: