



Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Civil
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil



Viabilidade técnica do uso de Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio como aditivo incorporador de ar para matrizes cimentícias

Autora: Júlia Castro Mendes

Orientador: Prof. Dr. Ricardo André Fiorotti Peixoto

Ouro Preto, Fevereiro de 2016



Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Civil
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil



Viabilidade técnica do uso de Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio como aditivo incorporador de ar para matrizes cimentícias

Autora: Júlia Castro Mendes

Orientador: Prof. Dr. Ricardo André Fiorotti Peixoto

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração: Construções Metálicas.

Ouro Preto, Fevereiro de 2016

M538v Mendes, Julia Castro.
Viabilidade técnica do uso de Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio como aditivo incorporador de ar para matrizes cimentícias [manuscrito] / Julia Castro Mendes. - 2016.
96f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo André Fiorotti Peixoto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
Área de Concentração: Estruturas Metálicas.

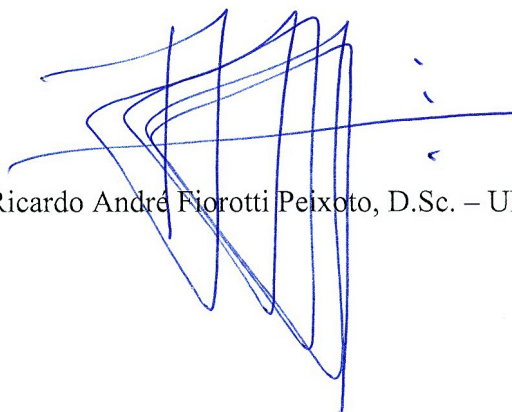
1. Cimento - Aditivos. 2. Detergentes. 3. Argamassa. I. Peixoto, Ricardo André Fiorotti. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 666.94

Viabilidade técnica do uso de Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio como aditivo incorporador de ar para matrizes cimentícias

Autora: Júlia Castro Mendes


Esta dissertação foi apresentada em seção pública e aprovada em 05 de Fevereiro de 2016, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:



Prof. Ricardo André Fiorotti Peixoto, D.Sc. – UFOP (Presidente)



Prof. Guilherme Jorge Brigolini Silva, D.Sc. – UFOP



Profª. Maria Teresa Paulino Aguilar, D.Sc. - UFMG

AGRADECIMENTOS

É importante esclarecer que nem o primeiro passo teria sido dado sem o amor, o carinho, a inspiração e o apoio incondicional dos meus pais e heróis: Rosemary e Tarcísio; e do irmão parceiro Thales. Em todos os momentos, sobretudo quando a pressão era forte, o suporte da minha família (longe ou perto) garantiu a minha permanência no rumo, sem desanimar. E também a minha gratidão ao amor Alexandre, cuja presença e o incentivo foram fundamentais durante todo esse período.

Em especial, gostaria de agradecer ao professor, orientador e amigo Ricardo André Fiorotti Peixoto, que sempre compartilhou generosamente seu conhecimento e suas experiências, dentro e fora da UFOP. Gostaria de expressar minha sincera e profunda gratidão por seus ensinamentos e, principalmente, pela sua motivação e apoio ao longo dessa jornada.

Agradeço também imensamente aos membros do grupo RECICLOS, pelo apoio e contribuição tanto na forma de conhecimento quanto na forma de suor e trabalho. São eles também os responsáveis pela conclusão desta etapa. Em especial, gostaria de agradecer o auxílio dos parceiros de bancada Taís Kuster Moro e Júnio Oliveira dos Santos Batista.

Gostaria de agradecer ao PROPEC, à CAPES, à Fapemig e ao CNPq pelo apoio organizacional e financeiro. E à todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, direta ou indiretamente, meu sincero muito obrigada.

RESUMO

Os aditivos são produtos químicos adicionados ao concreto ou argamassa para melhorar suas características no estado fresco ou endurecido. Comercialmente, existem mais de 20 tipos de aditivos, sendo um deles os aditivos incorporadores de ar (AIA). Os AIA promovem a formação de microbolhas de ar na pasta de cimento, melhorando a trabalhabilidade e a coesão das matrizes cimentícias, além da sua resistência à ciclos de congelamento. O princípio ativo destes aditivos são substâncias surfactantes, bem como o de detergentes lava-louças. O detergente doméstico é um produto de ampla disponibilidade, fácil aplicação, atóxico, relativo baixo custo e menor impacto ambiental, visto que são substâncias biodegradáveis, por regulamentação. Assim, o presente trabalho propõe o uso de um surfactante biodegradável presente em detergentes lava-louças, Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio (LAS), como agente incorporador de ar sustentável para matrizes de concreto e argamassa. Neste trabalho é feita uma avaliação de desempenho do AIA proposto, comparando os resultados de matrizes de argamassa com a dosagem obtida do AIA proposto com AIA comerciais e matrizes sem aditivos. A metodologia utilizada para determinação do desempenho fundamenta-se em análises mecânicas das matrizes produzidas, de sua microestrutura e demais propriedades de interesse para compostos de cimento Portland em seu estado fresco e endurecido, conforme normalização ABNT. Nota-se que, com o aumento da concentração de surfactantes, tem-se aumento do teor de ar incorporado da matriz, melhoria na sua trabalhabilidade, redução na sua massa específica e nos picos de temperatura na hidratação do cimento. Por outro lado, houve queda nas propriedades mecânicas e um ligeiro retardo no tempo de fim de pega. Cabe notar que o AIA proposto mostrou-se mais eficiente do que o AIA comercial em relação ao volume de ar incorporado e à estabilidade do sistema de poros formado. A partir da caracterização mecânica e física, foi possível determinar a eficácia do AIA proposto, bem como sua faixa de dosagem ótima. Foi possível também associar a microestrutura das matrizes resultante com suas propriedades mecânicas e físicas. Busca-se, assim, contribuir com o desenvolvimento tecnológico das matrizes cimentícias no Brasil e no mundo.

Palavras-chaves: Aditivo Incorporador de Ar; Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio; Análise Microestrutural; Aditivo Biodegradável; Argamassas Sustentáveis.

ABSTRACT

Chemical admixtures are products added to concrete or mortars in order to improve their properties on the fresh and/or hardened state. Commercially, there are over 20 types of chemical admixtures, such as the Air Entraining Admixtures (AEA). The AEA promote the formation of microbubbles in the cement paste, improving the workability and cohesion of cement-based composites, besides their resistance to freeze-thaw cycles. The active principle of these admixtures are surfactants, analogously to washing up liquids. Washing up liquids (or dishwashing liquids) are widely available products, relatively inexpensive and presenting small environmental impact, since they are biodegradable substances, by regulation. Therefore, the present work proposes the use of a biodegradable surfactant comprised in washing up liquids, Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS), as sustainable air entraining agent for mortar and concrete. In this sense, a performance evaluation of the proposed AEA is carried out, by comparing the properties of mortars with proposed AEA, commercial AEA and ones without any admixture. The methodology for performance evaluation is based on physical, mechanical and microstructural analysis of the cement-based composites, in their fresh and hardened state, according to Brazilian Standards, ANBT. Results show that, with increasing concentration of surfactants on the mortar matrices, the air entrained content increases, the workability is improved, and there is a reduction on the specific gravity, along with their cement hydration temperature peaks. On the other hand, a decrease on mechanical properties was observed, in addition to a delay on setting time. It is worth noticing that the proposed AEA proved to be more competent than the commercial AEA regarding air entrained volume and stability of the pore system. From the physical and mechanical characterization, it was possible to determine the efficiency of the proposed AEA, as well as its optimum range of dosage. It was also possible to associate the microstructure of the mortar matrices with their physical and mechanical properties. As a result, we seek to contribute to the technical development of cement-based composites in Brazil and in the world.

Keywords: Air Entraining Admixture; Linear Alkylbenzene Sulfonate; Microstructural Analysis; Biodegradable Admixture; Sustainable Mortars

SUMÁRIO

Resumo	I
Abstract.....	II
Índice de Imagens	V
Índice de Tabelas	VIII
1. Introdução.....	2
1.1 Justificativa	4
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Estrutura da Dissertação	5
2. Revisão de Literatura.....	7
2.1 Surfactantes e Propriedades de Superfície.....	7
2.2 Aditivos Incorporadores de ar.....	11
2.2.1 Histórico.....	11
2.2.2 Mecanismos de incorporação de ar.....	11
2.2.3 Fatores que afetam a incorporação de ar.....	14
2.3 Concreto com Ar Incorporado	17
2.3.1 Benefícios.....	17
2.3.2 Aplicações.....	17
2.3.3 Análise Microestrutural.....	22
2.3.4 Desvantagens	24
2.4 Detergentes	24
2.4.1 Impacto Ambiental e à Saúde Humana.....	26
2.4.2 Influência da composição química em matrizes cimentícias.....	27
3. Metodologia.....	30
3.1 Materiais	30
3.2 Soluções de Aditivo e Dosagem dos Traços.....	31
3.3 Caracterização da Pasta de Cimento Aditivada	32
3.4 Caracterização dos Aditivos	33
3.5 Caracterização no Estado Fresco	34
3.6 Caracterização no Estado Endurecido.....	35
3.7 Análise Morfológica e Microestrutural.....	38

4.	Resultados.....	42
4.1	Resultado da Caracterização da Pasta de Cimento Aditivada	42
4.1.1	Tempo de Pega do Cimento	42
4.1.2	Curva de Calor de Hidratação.....	43
4.2	Resultado da Caracterização do Aditivos	45
4.2.1	Estabilidade do Sistema de Espuma.....	45
4.3	Resultados da Caracterização no Estado Fresco	46
4.3.1	Índice de Consistência	46
4.3.2	Teor de Ar Incorporado.....	48
4.4	Resultados da Caracterização no Estado Endurecido	49
4.4.1	Índice de Vazios e Absorção de Água	49
4.4.2	Massa Específica Real e Aparente	51
4.4.3	Resistência à Compressão	52
4.4.4	Resistência à Tração.....	53
4.4.5	Módulo de Elasticidade Estático e Dinâmico	54
4.4.6	Retração	55
4.5	Análise Morfológica e Microestrutural.....	60
4.5.1	Análise Morfológica	60
4.5.2	Análise Microestrutural.....	71
4.5.3	Análise Química.....	73
5.	Conclusão	77
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	78
6.	Bibliografia.....	80

ÍNDICE DE IMAGENS

Figura 1 – Exemplo de concreto com ar incorporado (Minkara, et al., 2015)	2
Figura 2 – a) Molécula de LAS, com representação das frações polar e apolar que promovem as características tensoativas (Chemical Book, 2010) e b) Detergente lava-louças doméstico (imagem adaptada da internet)	3
Figura 3 – Gotícula de um líquido em equilíbrio, mostrando as tensões superficiais (T) e o arranjo dos átomos na sua superfície. Adaptado de Young et al. (1998).	7
Figura 4 – Ensaio do filme líquido	8
Figura 5 – Efeito das moléculas de surfactantes nas interfaces líquido/líquido, líquido/ar e sólido/líquido ou ar. Adaptado de Young et al. (1998).	10
Figura 6 - Mecanismo de ação dos surfactantes como aditivos incorporadores de ar (adaptado de Mehta & Monteiro, 2014).	12
Figura 7 – Mecanismo de ação dos surfactantes como aditivos plastificantes (Adaptado de Mehta & Monteiro, 2014).	14
Figura 8 – Corpos-de-prova de concreto após 300 ciclos de congelamento e descongelamento. A amostra da esquerda é de concreto convencional, e à da direita foi adicionado um aditivo incorporador de ar (ARMCON, 2013).	18
Figura 9 – Cristais de gelo se formando na superfície de um vazio de ar incorporado, coincidindo com os locais de entrada de canais capilares, onde a solidificação da água é restringida devido à dimensão capilar (Corr, et al., 2004).	19
Figura 10 – Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura Ambiental, de poros de ar incorporado por detergentes sintéticos com 7 dias de cura, apresentando produtos de hidratação no seu interior (Atahan, et al., 2008).	20
Figura 11 – Bolha de ar incorporado no concreto fresco, 5 minutos após a mistura (Corr, et al., 2004).	23
Figura 12 – Invólucro de hidratação assinalada ao redor de um vazio de ar incorporado aos 60 dias (Ley, et al., 2009).	23
Figura 13 – Esquema de formação de micelas em uma solução dinâmica de substâncias surfactantes.	25
Figura 14 - Lauril Éter Sulfato de Sódio (CAS: 9004-82-4)	27
Figura 15 – Esquema da metodologia adotada	29

Figura 16 – Esquema de preparação do ensaio de curva de calor de hidratação: a) preenchimento do recipiente com a pasta de cimento; b) posicionamento do termopar no interior da pasta; c) selagem hermética do recipiente.....	32
Figura 17 – Ensaio de curva de calor de hidratação em andamento.....	33
Figura 18 – Ensaio da estabilidade da espuma da solução A4: ao inserir a solução, volume inicial após agitação e volume final após repouso	34
Figura 19 – Equipamento para determinação do Teor de Ar Incorporado.....	35
Figura 20 – Ensaio de Compressão, Módulo de Elasticidade Dinâmico, Tração por Compressão diametral e Retração, respectivamente.	38
Figura 21 – Corpos-de-Prova para análise morfológica, sendo lixados e escaneados	39
Figura 22 – Processo de pintura para aumento do contraste entre os poros e a matriz.....	39
Figura 23 – Passos de tratamento da imagem para análise no software.....	40
Figura 24 – Tempo de pega do cimento, inicial e final, para pasta de referência (A0), e com aditivo proposto (AnT4).	42
Figura 25 – Curva de Calor de Hidratação da pasta de cimento, desde o minuto de contato entre a água e o cimento, até 24 horas de hidratação. Para pasta de referência (A0), com aditivo proposto (AnT4) e com aditivo comercial (C3).	43
Figura 26 – Resultado do ensaio de Estabilidade da Espuma. Este ensaio é realizado apenas com as soluções (propostas e a comercial) a uma concentração pré-definida.....	45
Figura 27 – Índice de Consistência da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.....	46
Figura 28 – Resultado do ensaio de Índice de Consistência para o AIA proposto.....	47
Figura 29 – Teor de Ar Incorporado da argamassa com aditivo proposto (A2T4 a A4T4) e com aditivo comercial.	48
Figura 30 – Índice de Vazios e Absorção de Água da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.	50
Figura 31 – Massa Específica Real e Aparente da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.....	51
Figura 32 – Resistência à Compressão Simples da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.....	52
Figura 33 – Resistência à Tração por Compressão Diametral da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.....	54
Figura 34 – Módulo de Elasticidade Estático e Dinâmico da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.....	55

Figura 35 – Variação de Comprimento da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A2T4 a A4T4) e com aditivo comercial (C1, C2 e C3), em relação às suas massas iniciais após desforma, expostas a condições de retração ao ar.	56
Figura 36 – Variação de Massa da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A2T4 a A4T4) e com aditivo comercial (C1, C2 e C3), em relação às suas massas iniciais após desforma, expostas a condições de retração ao ar.	56
Figura 37 – Traço A0 – Aumento de 1,4x e 3x.....	60
Figura 38 – Traço A1T4 – Aumento de 1,4x e 3x.....	60
Figura 39 - MEV de argamassas com baixa concentração de AIA proposto, A0 e A1T4, com aumento de 100x.....	61
Figura 40 – Poros típicos observados com microscópio óptico com aumento de 45x: a) matriz com baixa dosagem de aditivos, na qual o vazio ocorre nas vizinhanças do agregado (em escuro); b) matriz com alta dosagem de aditivos, na qual o poro é envolvido por pasta de cimento (em claro).	62
Figura 41 – Traço A2T4 – Aumento de 1,4x e 3x.....	62
Figura 42 – Traço A3T1 – Aumento de 1,4x e 3x.....	63
Figura 43 – Traço A3T2 – Aumento de 1,4x e 3x.....	63
Figura 44 – Traço A3T3 – Aumento de 1,4x e 3x.....	63
Figura 45 - MEV de argamassas com média concentração de AIA proposto, A3T1 e A3T2, com aumento de 100x.....	64
Figura 46 – Traço A3T4 – Aumento de 1,4x e 3x.....	65
Figura 47 – Traço A4T4 – Aumento de 1,4x e 3x.....	65
Figura 48 - MEV de argamassas com alta concentração de AIA proposto, A3T4 e A4T4, com aumento de 100x.....	65
Figura 49 – Traço C1 – Aumento de 1,4x e 3x.....	66
Figura 50 - MEV da argamassas com baixa concentração de AIA comercial, C1, com aumento de 100x.....	67
Figura 51 – Traço C2 – Aumento de 1,4x e 3x.....	67
Figura 52 – Traço C3 – Aumento de 1,4x e 3x.....	68
Figura 53 - MEV de argamassas com média concentração de AIA comercial, C2 e C3, com aumento de 100x.....	68
Figura 54 – Razão de Poros sobre a área total da seção. Esta análise não foi realizada para os traços A3T4 e A4T4 devido à irregularidade da seção destas amostras.	69

Figura 55 – Proporção relativa do diâmetro dos poros. Esta análise não foi realizada para os traços A3T4 e A4T4 devido à irregularidade da seção destas amostras.	70
Figura 56 - MEV das argamassas com aditivo proposto, aumento de 10.000x	71
Figura 57 - MEV das argamassas com aditivo comercial, aumento de 10.000x.....	72
Figura 58 – Pontos e Linha de análise química por EDS na amostra A3T1	73
Figura 59 – EDS dos pontos 1 e 5 da amostra A3T1, respectivamente	73
Figura 60 – Resultados da EDS da Linha 1 para os elementos Oxigênio (O), Alumínio (Al), Silício (Si) e Cálcio (Ca) do traço A3T1.	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais utilizados por batelada das argamassas de concreto.....	30
Tabela 2 – Relação em massa detergente/cimento para os traços de aditivo proposto, variando de 0,005 g/kg de cimento, a 8 g/kg de cimento	31
Tabela 3 - Relação aditivo/cimento dos traços com aditivo comercial, em massa, variando de 0,002 g/kg de cimento, a 0,02 g/kg de cimento	31
Tabela 4 – Variação absoluta de comprimento dos corpos-de-prova, após 28 dias de secagem ao ar atmosférico	58

1

INTRODUÇÃO

Qual a motivação de inserir detergentes lava-louças em concretos e argamassas? Que benefícios são esperados para essa nova utilização?

Quais as características dos detergentes que promoverão o desenvolvimento tecnológico do concreto no Brasil? Quais os objetivos deste trabalho?

1. INTRODUÇÃO

Aditivo é qualquer material (excetuando-se água, agregados, cimento hidráulico ou fibras) adicionado à matriz cimentícia antes ou durante a mistura, com o objetivo de modificar algumas de suas propriedades, no sentido de melhor adequá-las a determinadas condições. Existem mais de 20 finalidades importantes para estes produtos, entre elas: aumentar a plasticidade do concreto ou argamassa sem aumentar o consumo de água (melhorar a trabalhabilidade), reduzir a exsudação e a segregação, retardar ou acelerar o tempo de pega, diminuir a retração, controlar o desenvolvimento da resistência nas primeiras idades, incorporar microbolhas de ar, entre outros. O emprego de aditivos no concreto é em grande parte responsável pelos avanços da indústria de construção civil nos últimos anos, possibilitando desenvolver materiais com maior resistência, maior durabilidade e estruturas mais esbeltas e esteticamente aprazíveis. São centenas de tipos e marcas de aditivos, e nos países desenvolvidos, 80 a 90% de todo o concreto produzido possui um ou mais tipos (Mehta & Monteiro, 2014).

Os aditivos incorporadores de ar (AIA) introduzem pequenas bolhas de ar (ou vazios) dispersas pela matriz, como pode ser observado na Figura 1.

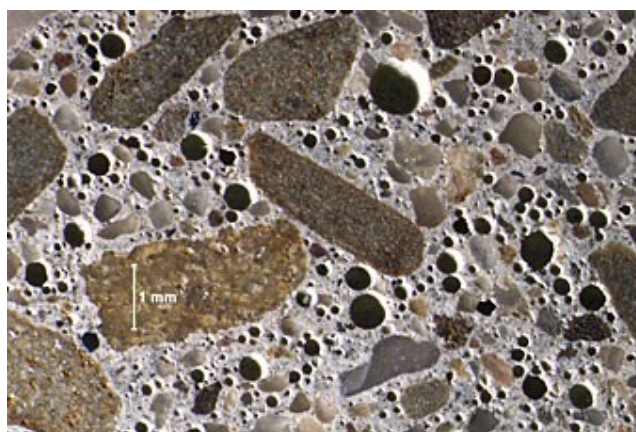


Figura 1 – Exemplo de concreto com ar incorporado (Minkara, et al., 2015)

As microbolhas ou microporos (menores que $300\mu\text{m}$) de ar incorporado, homogeneamente distribuídas, dificultam a penetração de água na massa da matriz, tornando o concreto menos permeável. Este efeito permite aumentar a resistência à ação de agentes agressivos, como ácidos, cloretos, e demais elementos constituintes da atmosfera (Young, et al., 1998). Ainda, os AIA melhoram a coesão no concreto; reduzem a tendência de segregação e exsudação nos concretos frescos e facilitam as ações de bombeamento destes concretos (Ouyang, et al., 2008). Os AIA são indicados para concretos sujeitos a ciclos de

gelo e degelo (em alguns países frios, é obrigatório o uso de AIA em qualquer concreto de ambiente externo); para concretos leves e concretos bombeados. Um efeito da incorporação de ar é a melhoria da trabalhabilidade das misturas (Mehta & Monteiro, 2014). Com o aumento da plasticidade, é possível reduzir a relação água/cimento da matriz, o que também contribui para a redução da permeabilidade e conseqüente aumento de sua durabilidade. Todos os incorporadores de ar, bem como alguns tipos de aditivos plastificantes, são compostos por substâncias tensoativas ou surfactantes.

Substâncias surfactantes diminuem a tensão superficial da água, devido ao balanço de forças entre as moléculas na interface da superfície do líquido e atmosfera. Sabe-se que uma substância polar dissolve outra polar, e uma substância apolar dissolve outra apolar. As moléculas do Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio (LAS, Figura 2a), componente ativo do detergente doméstico (Figura 2b), contêm uma longa porção apolar (hidrofóbica) e um pequeno grupo polar (hidrofilico). Isso faz deles substâncias surfactantes. Assim, o detergente interage tanto com a gordura (parte apolar) quanto com a água (parte polar) e promove a limpeza das superfícies (GEPEQ, 2005).



Figura 2 – a) Molécula de LAS, com representação das frações polar e apolar que promovem as características tensoativas (Chemical Book, 2010) e b) Detergente lava-louças doméstico (imagem adaptada da internet)

O LAS, princípio ativo dos detergentes lava-louças domésticos, é uma família de detergentes sintéticos que compõem as principais substâncias utilizadas como aditivos incorporadores de ar pela indústria de construção civil. Alguns dos benefícios do uso de detergentes lava-louças para este fim, comparativamente aos AIA disponíveis comercialmente, são: ampla disponibilidade, baixo custo, atoxicidade e menor impacto ambiental, visto que são substâncias biodegradáveis por regulamentação (ANVISA, 2008). Ainda, enquanto os aditivos comerciais são vendidos em volumes mínimos de 1l, geralmente

em baldes de 15l, detergentes domésticos são facilmente adaptáveis para pequenas concretagens.

Cabe notar que a aplicação excessiva de substâncias surfactantes pode evitar a formação de ligações dos produtos de hidratação do cimento, retardando o tempo de pega, e/ou reduzir a resistência à compressão e a durabilidade, devido ao aumento de porosidade do concreto (Mehta & Monteiro, 2014). Daí a importância de uma análise minuciosa da dosagem ideal do produto proposto.

1.1 JUSTIFICATIVA

Estatísticas indicam que cerca de 80 a 90% do concreto produzido nos países desenvolvidos é aditivado (Mehta & Monteiro, 2014). Não existem dados do uso de aditivos no Brasil. Acredita-se, entretanto, que a fração aditivada seja significativamente menor, devido à realidade tecnológica da produção de concreto no país.

Portanto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um novo aditivo, com amplo potencial para contribuir com a melhoria das características dos concretos produzidos in loco ou em usinas. Cabe notar que o princípio ativo do AIA proposto é extremamente acessível aos usuários, relativamente barato, de fácil aplicação, atóxico para a pele e ainda é biodegradável, produzindo um menor impacto ambiental do que os aditivos disponíveis atualmente no mercado.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é avaliar o desempenho do aditivo incorporador de ar proposto, baseado em solução de LAS proveniente de detergente lava-louças, aplicado a matrizes cimentícias. Os objetivos específicos são:

- Determinar as propriedades físicas e mecânicas de matrizes cimentícias de referência, contendo AIA proposto e AIA comercial;
- Determinar as características morfológicas e microestruturais de matrizes cimentícias de referência, contendo AIA proposto e AIA comercial;
- Avaliar e comparar os resultados entre si e com a literatura disponível;
- Estabelecer uma faixa de dosagem segura e eficiente para matrizes cimentícias com fins estruturais e não-estruturais.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está dividido em 6 capítulos e um anexo. Após a Introdução, o Capítulo 2 apresenta a Revisão Bibliográfica dos mecanismos de incorporação de ar, incluindo um breve histórico, propriedades químicas das substâncias surfactantes, benefícios e aplicações de concretos com ar incorporado e um resumo sobre detergentes. O capítulo seguinte, “Materiais e Métodos”, descreve as etapas da bateria experimental: materiais utilizados e ensaios realizados no presente estudo. Os Resultados das etapas experimentais são expostos e discutidos no capítulo 4 e a Conclusão deste trabalho é feita no capítulo 5, abrangendo a avaliação dos valores obtidos, possíveis limitações do uso do AIA proposto, comparação com o AIA comercial e sugestões para trabalhos futuros. Após a Conclusão, segue a Bibliografia, com as referências literárias indispensáveis à realização deste trabalho.

2

Revisão de Literatura

O que são Aditivos Incorporadores de Ar (AIA) e surfactantes? Como eles agem para produzir vazios de ar no interior da matriz cimentícia e quais fatores podem afetar esse mecanismo? Quais são as vantagens e desvantagens de sua utilização? Como funciona a sua proteção ao congelamento em climas frios? Finalmente, de onde vem e de que são compostos os detergentes domésticos?

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 SURFACTANTES E PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

De acordo com os estudos de arquitetura molecular, a energia potencial de um átomo é determinada pelos seus átomos vizinhos. Um átomo ou molécula no interior da fase (líquida ou sólida) possui interações de forças iguais em todas as direções, equilibrando-se. Entretanto, nas proximidades da superfície da matéria, os átomos ou moléculas estão sujeitos a um campo de força assimétrico, pois as forças exercidas no lado da superfície são muito pequenas. Como resultado deste desequilíbrio, os átomos ou moléculas estão mais espaçados no seu estado de equilíbrio ($r' > r$), possuem uma energia potencial maior, e há uma força resultante puxando-os para o interior da fase. Esta força é equilibrada pelas forças repulsivas dos átomos ou moléculas abaixo da superfície que estão comprimidos, e a consequência é a tendência de redução da superfície da fase a partir de uma tensão superficial resultante (T). Assim, no estado de equilíbrio, um líquido toma a forma esférica, que é a forma com menor área superficial para um dado volume (Cengel & Cimbala, 2008), como mostra a Figura 3.

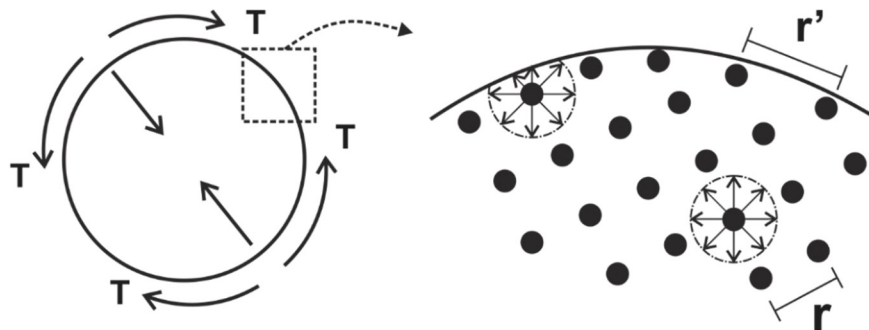


Figura 3 – Gotícula de um líquido em equilíbrio, mostrando as tensões superficiais (T) e o arranjo dos átomos na sua superfície. Adaptado de Young et al. (1998).

A energia de equilíbrio da superfície (γ_s , em J/m^2) é definida como a diferença entre as energias potenciais dos átomos na superfície ($U_{superfície}$) e no interior do material ($U_{interior}$) (Young, et al., 1998):

$$\gamma_s = U_{superfície} - U_{interior} \quad (1)$$

O maior espaçamento dos átomos na superfície (r') faz com que esta se comporte como uma membrana elástica esticada sofrendo uma tensão circunferencial (T). Isto ocorre

pois os átomos desejam a todo o tempo retornar para o estado de menor energia, mais próximos (r). Assim, a energia de superfície pode ser alternativamente chamada de tensão de superfície, T , de unidade N/m , mas numericamente igual à γ_s .

A tensão superficial foi medida experimentalmente pela primeira vez através do ensaio do filme líquido (como uma bolha de sabão). Considere um filme líquido (como uma bolha de sabão) aderido a uma armação retangular de arame, na qual um dos lados é móvel (Figura 4). Normalmente, o filme líquido tende a puxar o arame móvel para dentro afim de minimizar sua área de superfície (Cengel & Cimbala, 2008). É necessário aplicar uma força $T \cdot l$ no sentido oposto para que o sistema permaneça em repouso. Por sua vez, para deslocar o arame de uma distância dx , a energia (W) necessária é:

$$W = 2 \cdot T \cdot l \cdot dx \quad (2)$$

Na qual o fator 2 representa as duas superfícies separadas do filme.

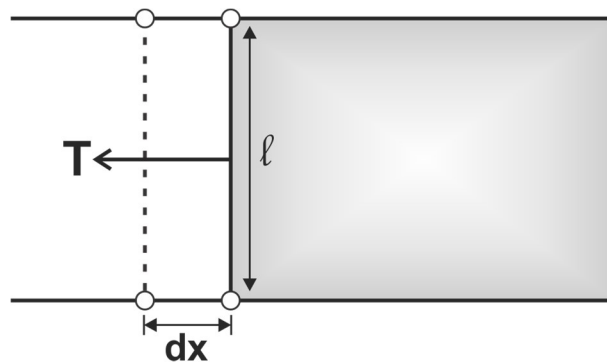


Figura 4 – Ensaio do filme líquido

Como a área de superfície aumenta com este movimento, a energia de superfície também aumenta:

$$W = \gamma_s \cdot 2 \cdot l \cdot dx \quad (3)$$

Com base no princípio de conservação de energia (Young, et al., 1998):

$$2 \cdot T \cdot l \cdot dx = \gamma_s \cdot 2 \cdot l \cdot dx \quad (4)$$

$$T = \gamma_s \quad [N/m] \quad (5)$$

Neste ensaio, o trabalho é usado para mover os átomos ou moléculas do interior para a superfície do filme, contra a força de atração das outras moléculas. Portanto, a tensão superficial representa o trabalho de espalhamento necessário para aumentar em uma unidade a área da superfície do líquido (Cengel & Cimbala, 2008).

Cabe notar que uma superfície representa um limite entre duas fases (ex. sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás, líquidos imiscíveis, etc.), e sempre haverá uma interface entre ambas. Assim, a tensão superficial também pode ser chamada de energia interfacial (Young, et al., 1998), pois varia conforme a afinidade das moléculas da interface estudada. Na interface com o ar, a tensão superficial da água é 0,073 N/m, enquanto a do mercúrio é 0,440 N/m. A tensão superficial do mercúrio é tão alta que gotas deste metal líquido sobre uma superfície sólida formam esferas que podem ser roladas, sem molhá-la (Cengel & Cimbala, 2008). A tensão superficial decresce com o aumento da temperatura, bem como com a presença de impurezas na substância. A existência de forças atrativas entre as moléculas da interface leva a fenômenos importantes, como: molhabilidade, adsorção e capilaridade.

A adsorção física é o resultado de forças de Van der Waals não específicas entre os átomos da interface (Young, et al., 1998) e não formam ligações químicas. A adsorção de moléculas em superfícies pode ocorrer em uma solução, desde que a substância possua mais afinidade com a superfície do que com as moléculas de solvente, mais numerosas. Surfactantes são um exemplo deste comportamento.

Os surfactantes são moléculas anfipáticas, ou seja, constituídas de uma porção hidrofóbica (ou apolar) e uma porção hidrofílica (ou polar). A porção apolar é frequentemente uma cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces entre fases com diferentes graus de polaridade (ex. mistura óleo/água). Este alinhamento reduz a energia interfacial.

Estas propriedades particulares fazem dos surfactantes substâncias adequadas para uma ampla gama de aplicações industriais, como: detergência, emulsificação, lubrificação, espumante, molhante, solubilização e dispersão de fases (Figura 5). Atualmente, as maiores utilizações dos surfactantes se concentram na indústria de produtos de limpeza (sabões e detergentes), na indústria de petróleo e na indústria de cosméticos e produtos de higiene.

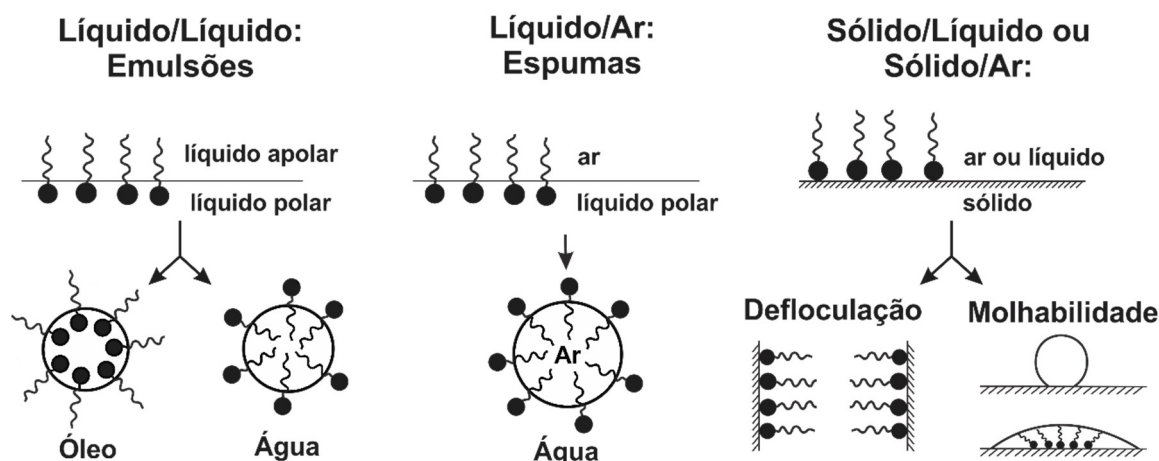


Figura 5 – Efeito das moléculas de surfactantes nas interfaces líquido/líquido, líquido/ar e sólido/líquido ou ar. Adaptado de Young et al. (1998).

Quanto à sua origem, cabe notar que vários compostos com propriedades tensoativas são sintetizados por organismos vivos, como plantas (saponinas), microrganismos (biossurfactantes) e também no organismo humano (sais biliares) (Nitschke & Pastore, 2002). Estes são denominados surfactantes naturais. Atualmente, nos países industrializados 70-75% dos surfactantes consumidos são de origem petroquímica (Nitschke & Pastore, 2002). No mundo, esse valor é de aproximadamente 50% (Brackmann & Hager, 2004). Entre os surfactantes artificiais, o LAS é o mais consumido (57% no mundo), sendo o carro-chefe da indústria de detergentes de uso doméstico devido ao seu custo-benefício (Brackmann & Hager, 2004).

Embora o LAS comercial seja constituído por mais de 20 componentes individuais, a razão entre os vários homólogos e isômeros, que representam diferentes comprimentos de cadeia alquil e posições do anel aromático, é relativamente constante entre as diferentes aplicações de detergentes e de limpeza. Devido à estreita consistência das misturas, os seus usos comerciais e efeitos, o LAS é geralmente discutido como uma substância (Chemical Book, 2010). Cabe observar que esta categoria abrange, entre outros, o Dodecil Benzeno Sulfonato, substância comumente utilizada como aditivo incorporador de ar.

2.2 ADITIVOS INCORPORADORES DE AR

Aditivos incorporadores de ar são compostos por uma classe de substâncias chamadas surfactantes; denominação que advém de “substâncias *activas* superficialmente”. Um AIA deve ser capaz de produzir um sistema de microbolhas de ar de diâmetro entre 50-300µm, estáveis e uniformemente dispersas na pasta de cimento (Paillere, 1995). Ainda, as bolhas de ar devem resistir à coalescência (que é a união de bolhas adjacentes pela ruptura do filme lamelar que as separa) (Du & Folliard, 2005); e não devem ter efeito prejudicial às reações de hidratação do cimento.

Inúmeras empresas químicas produzem aditivos incorporadores de ar, geralmente líquidos solúveis na água de amassamento. Os aditivos são divididos predominantemente pela sua composição, sendo os principais tipos: sais de resinas de madeira (Vinsol), detergentes sintéticos, sais de ácidos graxos, sais de materiais proteicos e sais orgânicos de hidrocarbonetos sulfonados.

2.2.1 Histórico

O efeito da resistência a ciclos de congelamento em concretos com incorporação de ar foi descoberto acidentalmente em Nova York nos anos 1930. Na época, foi observado que pavimentos de concreto com cimentos produzidos com alguns auxiliadores de moagem, como gordura de carne, estearato de cálcio e óleo de peixe, duravam mais do que os demais pavimentos. Descobriu-se que estes compostos funcionavam como agentes químicos incorporadores de ar (Jasiczak & Zielinski, 2006). A partir de então, este fenômeno foi amplamente pesquisado e aditivos comerciais, desenvolvidos. Atualmente, os aditivos incorporadores de ar (AIA) são regra nos concretos expostos ao ambiente em climas frios, e vários outros benefícios foram descobertos para o seu uso. Cabe mencionar que um dos grandes desafios do uso de AIA até os dias de hoje é o controle preciso do teor de ar incorporado final no concreto endurecido no campo, uma vez que este parâmetro é afetado por inúmeros fatores, como será discutido a seguir.

2.2.2 Mecanismos de incorporação de ar

De acordo com Powers (1968), o pioneiro na área, as origens primárias do ar incorporado no concreto são duas; a primeira é o desdobramento do ar para o interior da pasta pela ação de vórtice, como na mistura de um líquido. O segundo fenômeno, também

chamado de peneira tridimensional, são as bolhas de ar formadas pelos agregados caindo em cascata sobre eles mesmos durante a mistura (Du & Folliard, 2005). Os vazios de ar formados no concreto são inerentemente instáveis. As interfaces entre o ar disperso e a matriz circundante contém energia superficial livre, e a tendência termodinâmica é de reduzir as áreas de superfície interfaciais (Du & Folliard, 2005). Assim, os vazios de ar do concreto têm uma vida útil. A função do aditivo incorporador de ar é estabilizar essas bolhas ou vazios, de forma que não coalesçam, não colapsem e não emerjam à superfície, garantindo um sistema de vazios de tamanhos adequados e homogeneamente distribuído no concreto endurecido. O mecanismo de ação dos AIA é mostrado na Figura 6.

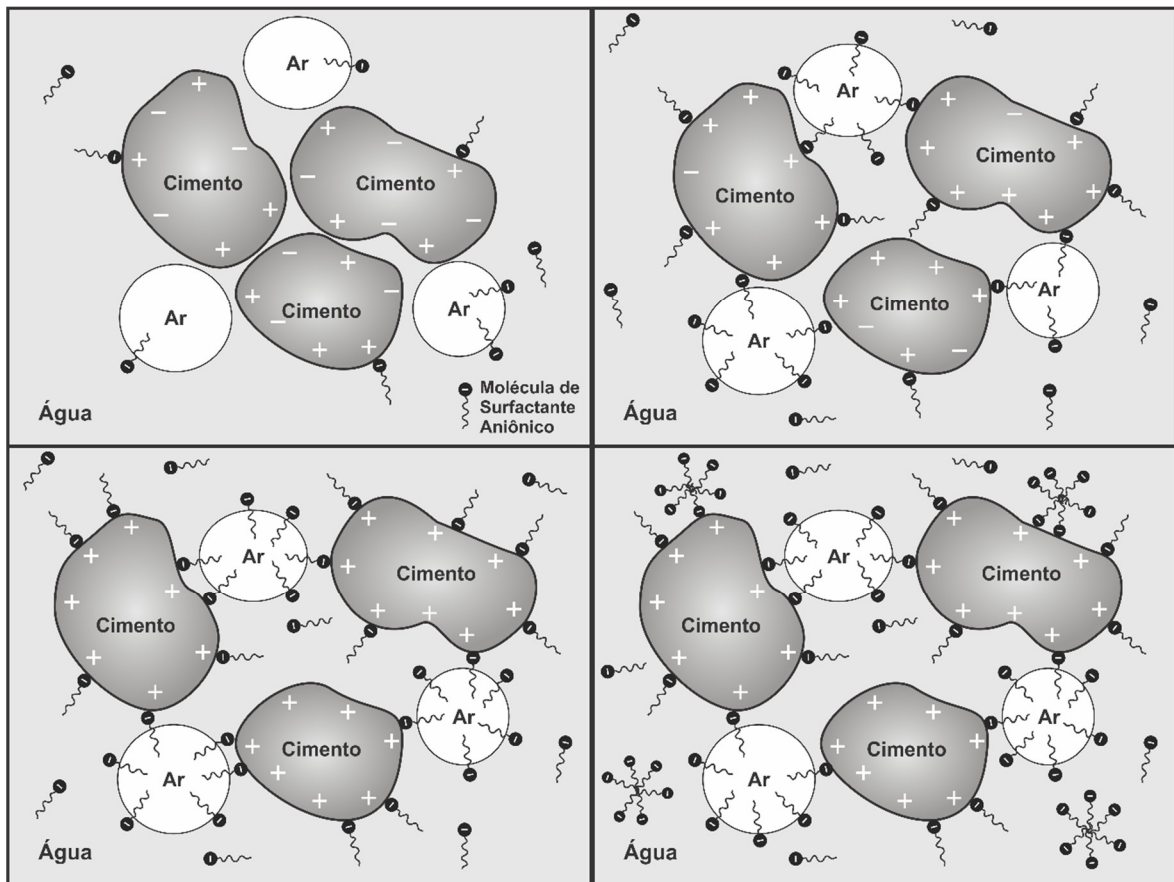


Figura 6 - Mecanismo de ação dos surfactantes como aditivos incorporadores de ar (adaptado de Mehta & Monteiro, 2014).

Este mecanismo compreende dois processos: a interação na fase ar-água e sólido-água. Na fase ar-água os grupos polares estão orientados na direção da fase aquosa, reduzindo a tensão superficial, promovendo a formação de bolhas e evitando também a tendência das bolhas já formadas de se desfazerem (Lea, 1971). Simultaneamente, na interface sólido-água, os grupos polares se ligam ao cimento, mantendo os grupos apolares orientados para a fase aquosa, tornando a superfície do cimento hidrofóbica e assim o ar

pode deslocar a água e permanecer ligado às partículas sólidas em forma de bolhas (Lea, 1971).

Como mostra a Figura 6, é possível dividir a quantidade total de AIA na mistura entre: surfactantes adsorvidos pelas partículas sólidas, surfactantes na fase líquida e surfactantes concentrados na interface entre a fase líquida e a gasosa. Como as propriedades físicas e químicas da mistura mudam constantemente com o tempo, estes estados de distribuição das moléculas de surfactantes são dinâmicos. As moléculas adsorvidas nas partículas sólidas contribuem pouco para a formação e estabilização de bolhas de ar; as moléculas na interface são as responsáveis por este fenômeno, enquanto as moléculas da fase líquida equilibram as anteriores, caracterizando este sistema como transiente (Ouyang, et al., 2008).

A orientação das moléculas de surfactantes na solução é aleatória. Entretanto, em um sistema de espuma, as moléculas têm orientações preferenciais. Em outras palavras, as ramificações hidrofóbicas das moléculas de surfactante se projetam para fora da solução para reduzir a distorção das moléculas de água causada pela sua natureza hidrofóbica e assim reduzir a energia total do sistema. A repulsão mútua das “cabeças” hidrofílicas reduz a atração da fase líquida, resultando em uma reduzida tensão superficial. A natureza e concentração dos surfactantes determinam as propriedades físicas e químicas da interface nas superfícies das bolhas de ar, incluindo tensão superficial e estabilidade. As repulsões eletrostáticas e estéricas entre as moléculas de surfactantes ajudam a estabilizar bolhas de ar na pasta. O sistema de espuma formado pela solução de AIA é diretamente relacionado ao sistema de poros da matriz cimentícia endurecida (Ouyang, et al., 2008). Desta forma, um sistema de espuma estável e de tamanhos bem distribuídos afetará as propriedades mecânicas do concreto ou argamassa projetado.

Além dos aditivos incorporadores de ar, outros aditivos plastificantes e superplastificantes também são baseados em substâncias surfactantes. As principais diferenças entre eles são a quantidade de cadeias hidrofílicas ou polares por molécula e o tamanho das moléculas. Em geral, os aditivos incorporadores de ar possuem em sua estrutura molecular uma fração hidrofílica e uma fração hidrofóbica. Os aditivos plastificantes e superplastificantes possuem um maior número de ramificações hidrofílicas em uma cadeia hidrofóbica. Dessa forma, uma parte das ramificações hidrofílicas é adsorvida pela partícula de cimento, enquanto a outra parte é orientada para a água, reduzindo-se a tensão superficial da água e tornando as partículas de cimento hidrofílicas (Mehta & Monteiro, 2014). Como

resultado das camadas de água que circundam as partículas de cimento, evita-se sua floculação, resultando em um sistema bem disperso. A Figura 7 exibe este mecanismo.

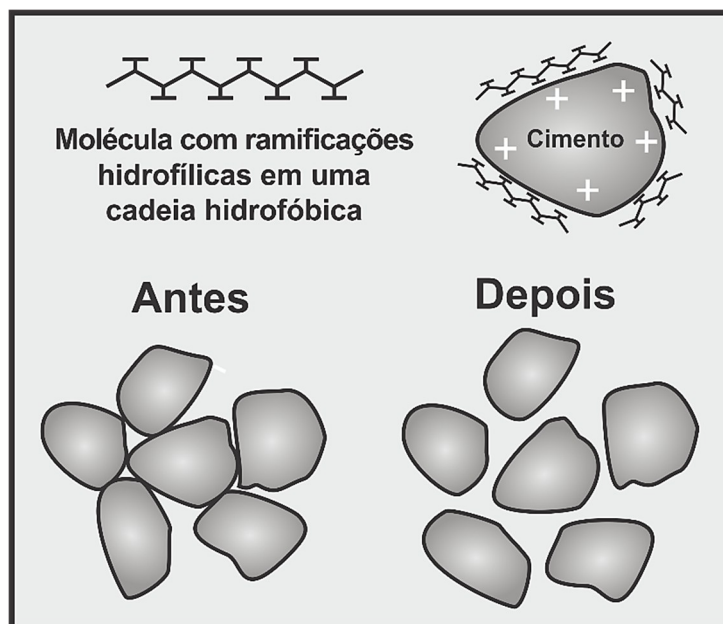


Figura 7 – Mecanismo de ação dos surfactantes como aditivos plastificantes (Adaptado de Mehta & Monteiro, 2014).

A diferença entre os aditivos plastificantes e os superplastificantes reside no tamanho das moléculas. Os superplastificantes são moléculas de cadeia longa, alta massa molecular, e um grande número de grupos polares ou hidrofílicos. Além do forte potencial de repulsão eletrostática entre as cadeias polares das diferentes moléculas, a molécula de grande dimensão também afasta as partículas de cimento por meio da repulsão estérica (barreiras físicas) (Collepari, et al., 1999). Isso faz os superplastificantes elevarem acentuadamente a fluidez do sistema.

2.2.3 Fatores que afetam a incorporação de ar

O teor de ar incorporado e a distribuição dos vazios de ar são influenciados por diversos fatores. Entre eles, com base em Du e Folliard (2005) e Ramachandran (1995) pode-se citar:

- I. **Dosagem de Aditivo Incorporador de Ar:** maiores concentrações de AIA no sistema reduzem a tensão superficial e aumentam a quantidade de surfactante na fase líquida. Dessa forma, espera-se que maiores volumes de

ar e bolhas mais estáveis sejam introduzidos com o aumento da dosagem de AIA.

- II. **Processo de Mistura:** Para a interface líquido/ar, o valor da tensão superficial é equivalente a energia livre de superfície pela área. A formação de bolhas de ar cria novas interfaces e assim energia livre é inserida no sistema através de trabalho (na forma da mistura mecânica). O regime de mistura (equipamento, velocidade de rotação, tempo de mistura, etc.) promove a emulsão do ar, e juntamente com o traço do concreto, vão influenciar com qual eficiência o trabalho produzido se transformará em energia livre de superfície de vazios de ar. O processo de condensação é relevante uma vez que a solubilidade do ar diminui quando a pressão diminui ou quando a concentração de outros solutos aumenta. Assim como o fenômeno da cavitação, o ar pode ser liberado da água e formar pequenas bolhas durante a ação de mistura. Ao mesmo tempo, pequenas bolhas podem ser dissolvidas devido à pressão local elevada desencadeada pela ação de mistura.
- III. **Traço:** A mistura de agregados graúdos e miúdos, partículas de cimento, água e outros materiais forma um sistema tridimensional que influencia a distribuição dos tamanhos de bolhas e impede a existência de uma quantidade significativa de grandes bolhas. A migração livre de bolhas de ar na mistura também é dificultada pelos componentes sólidos no sistema.
- IV. **Outros aditivos ou adições:** Quando agentes incorporadores de ar são utilizados em conjunto com outros aditivos ou adições, a interação entre eles e com a pasta de cimento pode resultar em incompatibilidades. Exemplos de reações que podem ocorrer são: formação de precipitados, como no caso de aditivos contendo cloreto de cálcio; adsorção das moléculas de surfactante, reações com cinza volante, entre outros. Quando outros aditivos ou adições são necessárias, deve-se realizar um estudo prévio de compatibilidade com o agente incorporador de ar.
- V. **Viscosidade da pasta de cimento:** As propriedades reológicas de pasta de cimento afetam significativamente o sistema de vazios de ar que é gerado. A viscosidade de pasta de cimento impede a fuga de pequenas bolhas de ar cuja tendência de flutuação não é grande o suficiente para interromper a fase de pasta. Ainda, a viscosidade da pasta e o diâmetro das bolhas determinam a

rapidez com que as bolhas de ar se movem para cima de acordo com a Lei de Stokes. A viscosidade também retarda a coalescência potencial de bolhas de ar adjacentes, trabalhando como uma barreira.

- VI. **Massa específica do cimento:** A massa de partículas de cimento ajuda a dispersar as bolhas de ar na mistura e reduz a tendência de flutuação para as superfícies. Por outro lado, a força de flutuação de bolhas de ar diminui a tendência de deposição das partículas de cimento. Conseqüentemente, a exsudação e a segregação são reduzidas com a incorporação de ar.
- VII. **Temperatura:** O efeito da temperatura varia conforme o tipo de surfactante utilizado. Se a solubilidade do surfactante é afetada pela temperatura, a capacidade de formar espuma do surfactante cresce conforme cresce a solubilidade do mesmo. Entretanto, o sistema de bolhas de ar de alguns surfactantes não-iônicos perde a estabilidade na faixa de temperatura de 25-37°C. No caso do concreto, o efeito da temperatura sobre o teor de ar incorporado ainda é complicado por outros fatores. Quando a temperatura do concreto varia com o processo de cura do cimento, também variam as propriedades físicas e químicas da matriz. São vários fatores atuando simultaneamente com a variação da temperatura, sendo alguns: a viscosidade da pasta, a solubilidade do aditivo, a concentração de íons na massa (que afetam a estabilidade das bolhas), a adsorção do AIA pelos produtos de hidratação do cimento, a solubilidade do ar na água, entre outros. Powers (1968) observou que, em geral, quando um AIA é usado, o teor de ar incorporado geralmente diminui à medida que a temperatura sobe.
- VIII. **Qualidade da água de amassamento:** O sistema de vazios de ar incorporado pode ser afetado por impurezas na água de amassamento. Eletrólitos inorgânicos afetam mais efetivamente surfactantes iônicos, e substâncias orgânicas polares afetam todos os surfactantes. Macromoléculas podem influenciar a estabilidade das bolhas de ar. Ainda, água contaminada por algas ou água alcalina proveniente da lavagem de caminhões betoneira podem aumentar ou reduzir o teor de ar incorporado da matriz. Esses efeitos são desprezíveis se a água utilizada for potável.

2.3 CONCRETO COM AR INCORPORADO

2.3.1 Benefícios

O concreto aditivado com um agente incorporador de ar possui as seguintes vantagens (Kumar Mehta & Monteiro, 2014 e BASF Chemical Company, 2014):

- Aumenta a plasticidade para um mesmo consumo de água;
- Reduz a tendência de exsudação do concreto;
- Reduz a tendência de segregação do concreto;
- Melhora a coesão do concreto;
- Dificulta a penetração profunda de água, conseqüentemente reduzindo o impacto de agentes agressivos;
- Permite que a água ao congelar se dilate nos vazios de ar incorporado, mantendo intacta a estrutura do concreto;
- Aumenta a durabilidade do concreto;
- Se reduzido o fator água/cimento para uma mesma trabalhabilidade, pode aumentar o desempenho mecânica;
- Melhora o acabamento superficial (Gueit, et al., 2012);
- Reduz a retração do concreto;

Além disso, os aditivos surfactantes são em geral responsáveis pela diminuição no consumo de cimento, o qual é considerado um dos maiores emissores de gás carbônico no mundo (Benhelal , et al., 2013).

2.3.2 Aplicações

O AIA é comumente utilizado para concretos leves e concretos bombeados, uma vez que reduz a segregação dos agregados, aumenta a plasticidade e a coesão da matriz; e para concretos submetidos a ciclos de gelo e degelo, sendo especificada a incorporação de um teor mínimo de ar em países com invernos rigorosos, como Inglaterra, Noruega, Rússia, Canadá e algumas áreas dos Estados Unidos. A Figura 8 exhibe os efeitos de dano em dois corpos-de-prova de concreto após 300 ciclos de gelo e degelo.

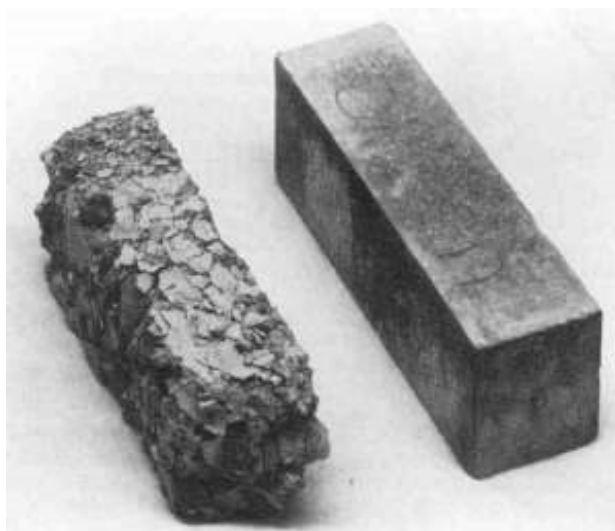


Figura 8 – Corpos-de-prova de concreto após 300 ciclos de congelamento e descongelamento. A amostra da esquerda é de concreto convencional, e à da direita foi adicionado um aditivo incorporador de ar (ARMCON, 2013).

a) Resistência a ciclos de congelamento

No concreto endurecido, Powers (1949) propôs que existem 3 classes de poros. A primeira classe consiste em um sistema de poros muito finos dentro da massa densa de produtos de hidratação do cimento, denominada poros do gel. Os diâmetros destes poros são muito pequenos, da ordem de 0,5–10 nm (Kumar & Bhattacharjee, 2003), e água presente nesta classe de poros raramente congela sob condições habituais de utilização. A segunda classe de poros é o remanescente dos espaços cheios de água originais de mistura de concreto fresco. Esta classe de poros é denominada de poros capilares, com diâmetros variando entre 5 a 5000 nm (Kumar & Bhattacharjee, 2003). Camadas de produtos de hidratação do cimento, com poros de gel associados, separam os poros capilares individuais uns dos outros. Os poros capilares são contíguos com os poros do gel, de modo que a água possa entrar e sair dos poros capilares com mudanças nas condições ambientais. A água presente nos poros capilares congela sob condições de congelamento normais de uso do concreto, mas devido à restrição de tamanho, a água presente num poro capilar congela a uma temperatura inferior a 0°C. Quanto menor o diâmetro do capilar, mais baixa é a temperatura de congelamento. Na pasta de concreto com ar incorporado, existe uma terceira classe de poros, os vazios de ar incorporado, de tamanhos muito maiores do que das outras duas classes de poros. Normalmente os poros capilares são separados das bolhas de ar por camadas de produtos de hidratação do cimento com poros do gel associados (Chatterji, 2003).

A teoria clássica dos benefícios da incorporação de ar, de Powers, postula que, em um concreto saturado, apenas os capilares e poros de gel estão saturados. A qualquer temperatura abaixo da de congelamento, uma nucleação homogênea de gelo ocorre apenas nos poros capilares de tamanho apropriado. Com a expansão da água, o volume em excesso de água ainda não congelado é forçado a sair através dos poros do gel contíguos para os poros mais próximos ou para as superfícies exteriores do concreto. Durante este processo, uma pressão hidrostática de fluxo saturado se desenvolve sobre as superfícies dos canais de poros. Se esta pressão é maior que a resistência do concreto, então ocorrerão danos. Se, entretanto, este concreto tiver vazios de ar incorporado em volume adequado e devidamente espaçados, a água percorrerá os poros capilares e de gel até alcançar os vazios (Figura 9), sem que pressões hidrostáticas críticas se desenvolvam.

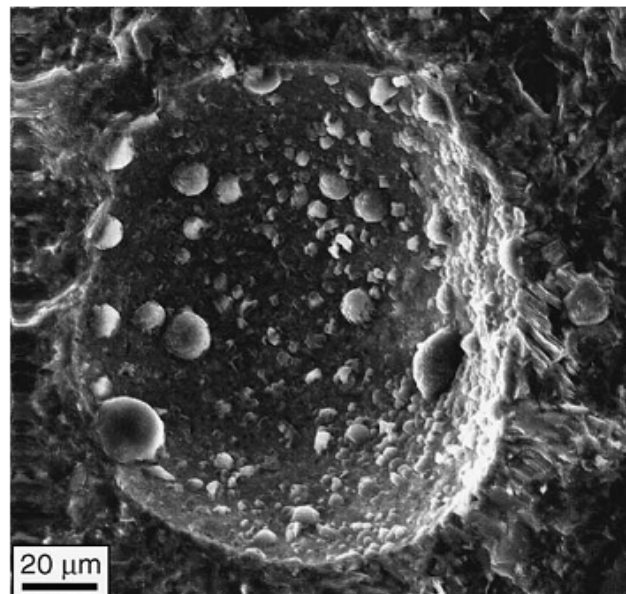


Figura 9 – Cristais de gelo se formando na superfície de um vazio de ar incorporado, coincidindo com os locais de entrada de canais capilares, onde a solidificação da água é restringida devido à dimensão capilar (Corr, et al., 2004).

Esta teoria foi derrubada por diversos pesquisadores, pois resultados de pesquisas indicaram que concretos com o mesmo teor de ar incorporado utilizando AIA diferentes possuíam resistência aos ciclos de congelamento significativamente diferentes. Assim, este processo não seria puramente físico. Além disso, a teoria inicial de Powers supunha que os vazios de ar incorporado estariam vazios no início da fase de congelamento, o que não condiz com a realidade. Como o período de inverno nos países frios geralmente segue um outono chuvoso, os vazios de ar incorporado estão parcialmente saturados na fase inicial de

congelamento. Devido à tensão superficial, esta água se espalha na superfície de cada vazio de ar. A Figura 10, de Atahan, et al. (2008) mostra cristais de produtos de hidratação se formando dentro dos vazios durante a cura. Entretanto, o autor afirma que o crescimento excessivo de produtos de hidratação dentro do volume limitado do poro pode comprometer seu desempenho durante os ciclos de gelo-degelo.

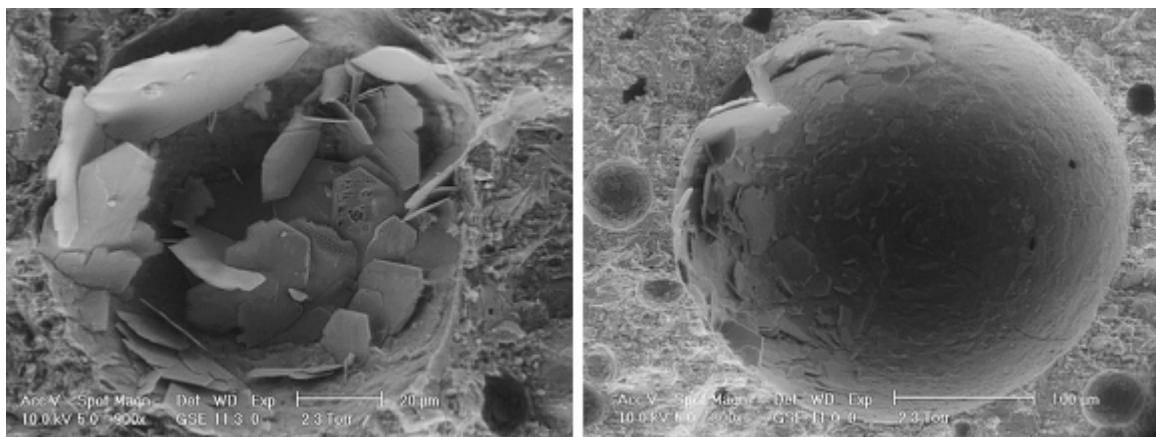


Figura 10 – Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura Ambiental, de poros de ar incorporado por detergentes sintéticos com 7 dias de cura, apresentando produtos de hidratação no seu interior (Atahan, et al., 2008).

Chatterji (2003), com base em inúmeras pesquisas desenvolvidas ao longo das últimas décadas, propôs a teoria mais recente para a resistência do concreto com ar incorporado a ciclos de gelo e degelo. Segundo ele, durante o resfriamento, a pressão no interior dos vazios de ar cai e a água, a partir da pasta saturada circundante, penetra-os. Entre 4 e 0°C, a água expande-se dentro da pasta saturada e uma parte da água é pressionada para os vazios de ar. Assim, perto do ponto de congelamento, os vazios sempre contêm camadas de água em suas superfícies. Esta água traz consigo parte dos surfactantes usados para incorporar ar, que serão decisivos para a capacidade de absorção de água daquele vazio, e a consequente manutenção de uma pressão não-destrutiva sobre a matriz. Dessa forma, o tipo de AIA utilizado é também responsável pelo desempenho do concreto aos ciclos de congelamento (o que ocorre de fato), e não apenas o teor de ar incorporado, como Powers sugeria.

O congelamento inicia-se normalmente nas superfícies exteriores onde a temperatura é mais baixa do que no interior do concreto. Gelo e neve externos nucleiam e há formação de gelo dentro de concreto, que o penetra na forma de dendritos. Quando o gelo atinge uma bolha de ar, a camada de água anelar na superfície da bolha forma rapidamente uma camada

de gelo. Devido à ausência de qualquer restrição de tamanho capilar, esse congelamento se dá rapidamente a cerca de 0°C. Esta camada de gelo anelar está diretamente em contato com substâncias tensoativas, dependendo do agente incorporador de ar, ou com a própria pasta de cimento. O gelo é um material forte e a sua ligação com materiais hidrófilos como o cimento endurecido é quase tão alta quanto a sua resistência ao cisalhamento. No resfriamento posterior, uma camada de gelo anelar pode crescer dentro da bolha de ar, atraindo água da pasta circundante ou atuando como uma fonte de maior penetração dendrítica na pasta.

Quando a pressão restritiva agindo sobre o cristal de gelo (a ligação gelo-cimento) é baixa, a camada de gelo anelar não penetra a pasta circundante, mas cresce dentro do vazio de ar, extraindo a água dos poros do gel ou capilares circundantes, e evitando danos à matriz (quanto melhor o agente incorporador, mais baixa a ligação gelo-cimento, mais água é absorvida da matriz). O crescimento da camada de gelo anelar comprime progressivamente o ar retido nas bolhas de ar e aumenta a pressão interna. Em última instância, a combinação da ligação gelo-pasta e a pressão de ar tornam-se suficientemente elevadas para parar o crescimento da camada de gelo anelar e começar a penetração dendrítica na pasta. Desse momento em diante um concreto com incorporação de ar se comporta como um concreto isento de ar incorporado.

Neste contexto, o processo de descongelamento também é importante. Normalmente o descongelamento também começa a partir das superfícies externas do concreto. Muitas vezes o degelo ocorre durante chuva ou condensação de água. Conforme o degelo prossegue para dentro, o derretimento do gelo dentro do corpo-de-prova cria sucção e a chuva ou água condensada penetram na amostra. Esta entrada de água satura poros gel e capilares. A água recém-penetrada dificulta que a água descongelada em poros de ar retorne à pasta. Se este ciclo de congelamento-descongelamento é repetido sem qualquer período de seca entre eles, então algumas das bolhas de ar, especialmente aquelas próximas das superfícies expostas, se enchem de água. Bolhas de ar cheias de água não podem drenar água da pasta durante o congelamento. Além disso, ela acrescenta água descongelada à matriz, desenvolvendo maior pressão hidrostática e, assim, acelerando o dano do concreto.

Em ambos os mecanismos, as bolhas de ar proporcionam espaço para o excesso de água escapar. No modelo de Powers, a água dos poros capilares é forçada através dos poros do gel para as bolhas de ar, desenvolvendo uma pressão destrutiva se estas não existirem. No modelo de Chatterji, a água é sugada para as bolhas de ar por gelo já presente nas mesmas

e como resultado, não se desenvolve pressão destrutiva, considerando que o volume de vazios de ar seja grande o suficiente e a ligação gelo-cimento seja baixa o suficiente. Assim, para o mesmo volume de ar incorporado, quanto melhor o aditivo incorporador de ar, mais baixa será a ligação gelo-cimento, mais água será potencialmente absorvida da pasta pelos vazios de ar, e mais protegido estará o concreto.

2.3.3 Análise Microestrutural

A partir do entendimento dos fenômenos que ocorrem durante os ciclos de gelo e degelo, constata-se que um concreto aditivado com um agente de incorporação de ar irá resultar em um concreto endurecido com pequenos espaços vazios ou bolhas de ar que ajudam a proteger a pasta de cimento. Com base em baterias de experimentos, foram determinados os teores mínimos de ar incorporado necessários para assegurar a durabilidade do concreto exposto a estas condições de congelamento. O valor comumente adotado para o volume de ar incorporado necessário, no estado endurecido, para evitar a degradação dos ciclos de congelamento é 9% para argamassa (Paillere, 1995) e 4-6% no concreto (Cement Admixtures Association, 2010). Alguns pesquisadores defendem que não apenas o volume total de ar incorporado, mas também o fator de espaçamento é fundamental para a resistência ao congelamento (Felice, et al., 2014). O fator de espaçamento é uma aproximação da fração da pasta que está ao redor de cada vazio de ar incorporado. Assim, quanto menor esse fator, mais rapidamente a água dos poros da pasta alcançarão algum vazio de ar durante o congelamento, estabelecendo menores pressões hidrostáticas e logo, prejudicando menos a matriz.

Ensaio realizados por Felice et al (2014) e outros trazem à tona um novo fator que pode ser crítico para a resistência dos traços aos ciclos de congelamento, diferentemente do volume de ar incorporado e do fator de espaçamento. A porosidade do invólucro de hidratação (em inglês, “*hydration shell*”) imediatamente ao redor da bolha de ar tem sido sugerida como um parâmetro importante. Acredita-se que esses invólucros que circundam os vazios de ar incorporado evitam a difusão de gás para o fluido ambiente quando da formação dos vazios de ar incorporado, o que levaria à diminuição do tamanho e quantidade de vazios pequenos e maior formação de vazios de maiores dimensões, prejudicando as características mecânicas da matriz (Ley, et al., 2009).

É provável que este invólucro tem origem quer à coalescência de finos de pasta de cimento, ou como o resultado de uma precipitação entre cátions na pasta de cimento e as moléculas de agentes tensoativos aniônicos em torno da bolha de ar (Corr, et al., 2004). Segundo Corr (2004), o invólucro já é definido aos 5 minutos de hidratação, como pode ser visto na Figura 11.

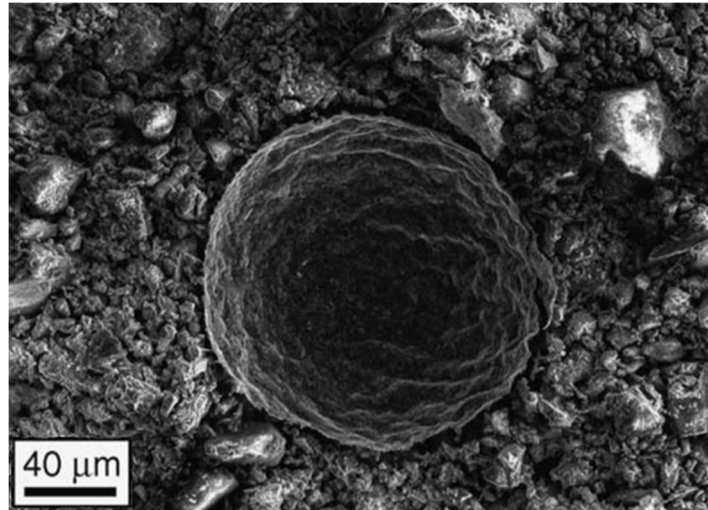


Figura 11 – Bolha de ar incorporado no concreto fresco, 5 minutos após a mistura (Corr, et al., 2004).

A Figura 12 mostra o vazio já no estado endurecido, após 60 dias de cura, onde os produtos de hidratação estão concentrados densamente sobre o invólucro em uma faixa de 1-2 μm, seguida por uma zona de transição de 10-15 μm entre o invólucro e a pasta, cuja concentração de produtos de hidratação é menor.

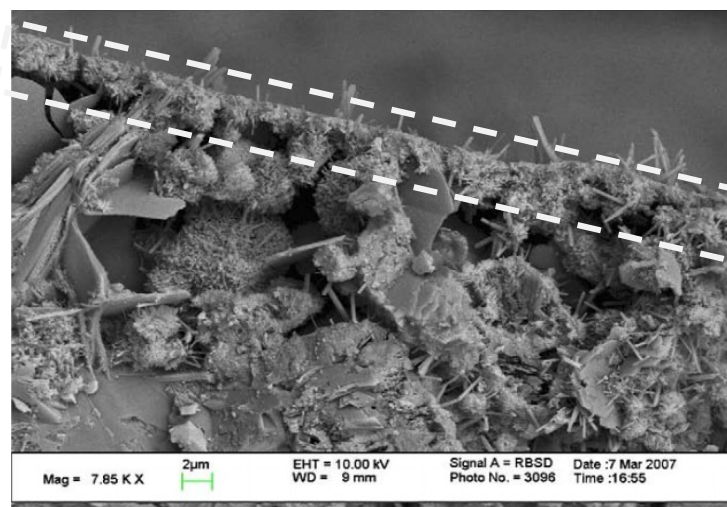


Figura 12 – Invólucro de hidratação assinalada ao redor de um vazio de ar incorporado aos 60 dias (Ley, et al., 2009).

2.3.4 Desvantagens

Em geral, admite-se que a resistência mecânica do concreto é reduzida com o aumento do teor de ar incorporado e a consequente porosidade da matriz (Mehta & Monteiro, 2014). Entretanto, esse fato não é unanimidade para todos os tipos e dosagens de aditivos. Proporcionando-se corretamente os demais constituintes do concreto (principalmente a água), o efeito da redução da resistência pode ser mitigado ou até revertido (Ouyang, et al., 2008). Ainda, em determinadas situações, os demais efeitos da incorporação de ar no concreto compensam a possível redução na resistência (Ramachandran, 1995).

Por fim, devido à adsorção das moléculas surfactantes pelas partículas de cimento, um efeito secundário da utilização de um AIA é o retardamento no tempo de início e fim de pega (Mehta & Monteiro, 2014).

2.4 DETERGENTES

Relatos históricos da produção de sabão datam de 1550 a.C., pelos gregos e povos orientais, mas somente no século IX há registros de venda do sabão industrialmente produzido para limpeza, na França. Com a I Guerra Mundial, a indisponibilidade de gordura animal estimulou o desenvolvimento de produtos de limpeza com derivados de petróleo, os chamados detergentes sintéticos. Os detergentes possuíam uma grande vantagem sobre os sabões usados até então: não reagiam com os íons cálcio e magnésio da água dura, formando precipitados de difícil remoção. Este fator estimulou o crescimento do uso do produto no mundo. Assim, desde então, essa indústria se desenvolveu e expandiu, passando a incluir diversos produtos de limpeza, como sabonetes, shampoos e os sabões em pó. Em 1965 tem-se o início da produção de detergentes no Brasil. Em 2012, o setor movimentou R\$ 14,9 bilhões (Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins, 2013).

Hoje em dia, as composições de detergentes estão se tornando cada vez mais sofisticadas. Os aparatos domésticos evoluíram, o consumo aumentou, juntamente com a demanda por produtos de qualidade cada vez melhor, cada menos agressivos às superfícies, à saúde humana e ao meio-ambiente. Os três fatores mais importantes para um detergente são: poder de remoção de sujeira, produção de espuma e suavidade à pele (Brooze, 1999). Espuma é tradicionalmente um sinal de eficácia para o consumidor, apesar de nenhuma relação propriamente dita entre formação de espuma e eficiência de limpeza ter sido comprovada.

Os detergentes, bem como todos os produtos de limpeza, são formados por substâncias tensoativas ou surfactantes. Após uma determinada concentração crítica na água, as moléculas do surfactante na solução passam a se agregar sob a forma de micelas, formando sistemas dinâmicos onde as micelas estão continuamente sendo formadas e destruídas. Esse sistema é mostrado na Figura 13.

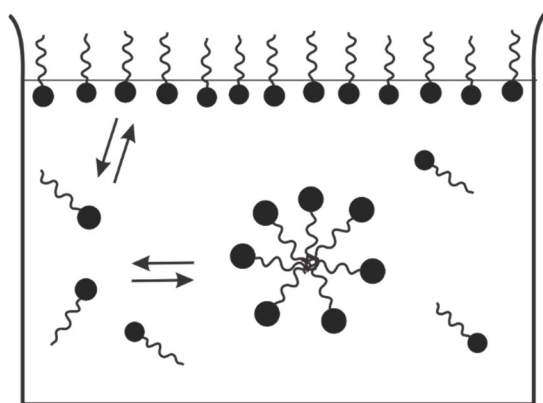


Figura 13 – Esquema de formação de micelas em uma solução dinâmica de substâncias surfactantes.

Os detergentes funcionam de forma a deslocar as partículas de sujeiras de natureza apolar (como o óleo e as gorduras) para o interior das micelas e estabilizá-las, mantendo-as em suspensão, e evitando que a sujeira volte a ser depositada sobre a superfície que está sendo limpa.

O processo de fabricação de detergentes, como detalhado por Zoller (2009) (Zoller, 2009), envolve inicialmente os processadores de matéria-prima básica que extraem e refinam petróleo bruto em destilados como parafinas, benzenos e outros compostos orgânicos aromáticos. A seguir, os produtores de matéria-prima convertem os destilados em uma ampla gama de derivados, alguns particulares às indústrias de surfactantes. Os derivados são produtos de reação de parafinas com os aromáticos, como os alquilbenzenos e alquilfenóis. Por fim, as empresas conversoras de surfactantes utilizam-se de processos químicos para a manufatura de surfactantes, como a sulfonação e a sulfatação; afixando ou criando o grupo funcional solúvel (ou hidrofílico/polar) na cadeia hidrofóbica/polar. O mercado de surfactantes é influenciado pelo custo, variedade e disponibilidade das cadeias carbônicas apolares e pelo custo, disponibilidade e facilidade de afixação dos grupos polares. De acordo com a natureza eletrostática deste grupo funcional, os surfactantes são classificados como aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

Detergentes podem ser compostos por mais de um tipo, de forma a melhorar seu desempenho de limpeza. O linear alquil benzeno sulfonato de sódio (ou linear dodecil, LAS) é o tensoativo mais utilizado, comumente chamado de ácido sulfônico. Sua popularidade se deve tanto ao baixo custo de produção quanto ao seu desempenho de detergência, agente emulsionante, promotor de espuma e agente molhante.

Além do princípio ativo, o tensoativo, os detergentes domésticos também contêm:

- Espessantes, como sais e moléculas poliméricas, para aumentar a viscosidade do produto;
- Sequestrantes, que interferem nos íons responsáveis pela dureza da água (Ca^{+2} , Mg^{+2} e Fe^{+3} , principalmente), aumentando a estabilidade do sistema;
- Conservantes, para inibir a reprodução de bactérias;
- Hidrótopos, produtos com a propriedade de aumentar a solubilidade em água de várias substâncias orgânicas pouco solúveis, eliminando problemas de separação de fases e potencializando a ação do sistema tensoativo na limpeza.
- Coadjuvantes estéticos: perfumes e corantes.

2.4.1 Impacto Ambiental e à Saúde Humana

A biodegradabilidade dos detergentes está ligada à sua estrutura molecular. Em geral, os detergentes biodegradáveis possuem a cadeia carbônica linear (como o LAS) enquanto os não-biodegradáveis possuem ramificações na cadeia carbônica. Os microrganismos responsáveis pela decomposição do produto secretam enzimas que quebram as cadeias lineares dos detergentes, mas não reconhecem as cadeias ramificadas. Assim, os detergentes não-biodegradáveis, ao alcançar os cursos d'água a partir da rede pública coletora de águas servidas, acumulam-se, formando uma camada de espuma esbranquiçada e densa que prejudica a penetração de oxigênio na água, afetando o bioma aquático. Mesmo quando as águas servidas são levadas à estação de tratamento biológicas, a ação dos detergentes não-biodegradáveis pode interferir na eficiência do tratamento e conseqüentemente comprometer a qualidade dos cursos hídricos. Atualmente, todos os detergentes devem conter tensoativos aniônicos biodegradáveis, de acordo com as exigências da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2008).

Em geral, os aditivos químicos para concreto são compostos por substâncias tóxicas tanto para os seres vivos quanto para o meio ambiente (BASF Chemical Company, 2014).

Essas substâncias podem atingir o solo e os cursos d'água durante a concretagem ou a limpeza dos equipamentos misturadores (betoneiras, caminhões-betoneira, entre outros). Alguns princípios ativos de aditivos incorporadores de ar, como o Lauril Éter Sulfato de Sódio (Figura 14), são reconhecidamente irritantes para a pele.

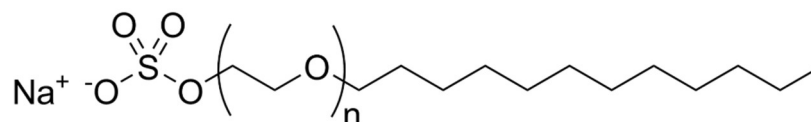


Figura 14 - Lauril Éter Sulfato de Sódio (CAS: 9004-82-4)

2.4.2 Influência da composição química em matrizes cimentícias

Em relação ao ataque químico, o surfactante predominante na composição dos detergentes domésticos, o LAS, não possui sulfatos (SO_4^{2-}) que poderiam reagir com os produtos de hidratação do cimento. Em sua composição química predominam os sulfonatos (SO_3^{-1}), sobre os quais a literatura não reporta consequências deletérias para as matrizes cimentícias.

Por sua vez, é conhecido que surfactantes aniônicos, como o LAS, em presença de íons de cálcio, formam um precipitado que pode afetar sua eficiência de detergência (Rodríguez, et al., 2001). As características dessa reação dependem da concentração de sais, da temperatura e presença de micelas na solução (Noïk, et al., 1987). Para evitar esse efeito, são adicionados aos detergentes substâncias sequestrantes, que interagem com os íons responsáveis pela dureza da água, principalmente o Cálcio (Ca^{+2}), Magnésio (Mg^{+2}) e Ferro (Fe^{+3}). Esse mecanismo evita a formação de sais insolúveis que podem interferir na função do detergente. Alguns sequestrantes mais utilizados em detergentes são o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e o citrato de sódio, em concentrações variando de 0-5% (Lai, 2005).

Nas matrizes cimentícias, a concentração de AIA varia entre 0,2 g e 10 g por 1000g de cimento (BASF Chemical Company, 2014). A concentração de surfactantes na composição final dos detergentes está compreendida entre 5% e 25%; enquanto a de sequestrantes, até 5% (Lai, 2005). Assim, a cada 1000g de cimento, estarão presentes de 0,01g a 2,5g de surfactantes; e de 0 a 0,5g de sequestrantes. Desta forma, o efeito da formação de precipitados com o LAS ou sais solúveis com os sequestrantes é desprezível em relação às outras consequências promovidas pela adição de surfactantes nas matrizes

cimentícias, como o aumento da porosidade. Ao contrário, os surfactantes e os sequestrantes tem potencial de captura de íons de cálcio e magnésio livres, que de outra forma causariam patologias ao reagirem com o hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento Portland.

Adicionalmente, devido à ampla utilização de surfactantes sintéticos como agentes incorporadores de ar, sem alteração da composição química das matrizes cimentícias (Ramachandran, 1995), conclui-se que a reação de formação de precipitados não ocorre com intensidade suficiente para prejudicar significativamente as propriedades surfactantes do LAS ou os produtos de hidratação do cimento.

3

Metodologia

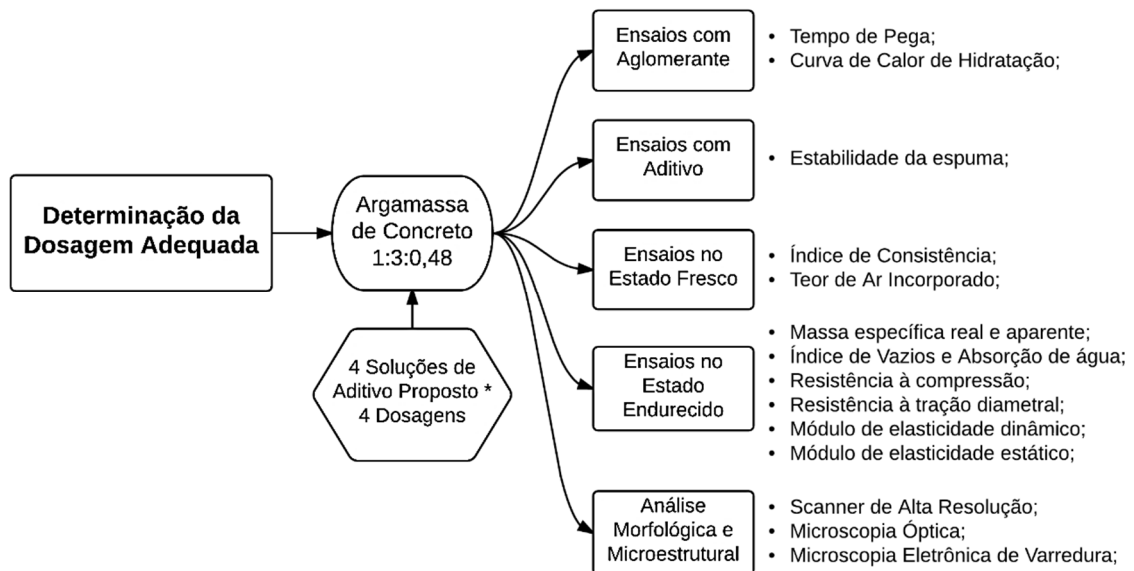


Figura 15 – Esquema da metodologia adotada

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Foram desenvolvidas argamassas de concreto, de baixa relação a/c, de modo a possibilitar a produção de 336 de corpos-de-prova da fase inicial, que se aproximam das características da matriz de concreto. Utilizou-se traço padrão para determinação da resistência compressão de cimentos Portland (NBR 7215), para determinar a influência dos AIA nessas matrizes. O traço adotado, 1:3:0,48, possui a areia dividida em 4 frações iguais: grossa, média grossa, média fina e fina (NBR 7214). A Tabela 1 resume as informações acima:

Tabela 1 – Materiais utilizados por batelada das argamassas de concreto

Material	Massa (g)
Cimento Portland CP-II-F 32	624
Água	300
Areia: Fração Grossa (1,2-2,4 mm)	468
Areia: Fração Média Grossa (0,6-1,2 mm)	468
Areia: Fração Média Fina (0,3-0,6 mm)	468
Areia: Fração Fina (0,15-0,3 mm)	468
Aditivo	0,62 – 4,99

Para este trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento CP-II-F-32. O CP-II-F foi escolhido pois possui menor teor de adições entre as classes de cimento disponíveis comercialmente. As adições podem afetar a incorporação de ar.
- Frações previamente separadas de areia de rio regional.
- Água potável da UFOP.
- Aditivo incorporador de ar proposto, compreendendo soluções aquosas de Detergente neutro em variadas concentrações. De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), o produto é composto por uma associação de tensoativos aniônicos entre 6 e 10%, compreendendo LAS, (CAS: 25155-30-0); Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Trietanolamina (CAS: 27323-41-7) e Lauril Éter Sulfato de Sódio (CAS: 9004-82-4) (Química Amparo LTDA, 2011).

- Aditivo incorporador de ar comercial baseado em Lauril Éter Sulfato de Sódio (CAS: 9004-82-4), concentração de 5% a 25%.

3.2 SOLUÇÕES DE ADITIVO E DOSAGEM DOS TRAÇOS

As soluções e dosagens do aditivo proposto foram estabelecidas da seguinte forma:

Soluções	A0	0% - Referência	Dosagem	T0	0 - Referência
	A1	0,50% detergente		T1	1 g/ kg de cimento
	A2	5% detergente		T2	2 g/ kg de cimento
	A3	50% detergente		T3	4 g/ kg de cimento
	A4	100% detergente		T4	8 g/ kg de cimento

Conseqüentemente, a relação detergente/cimento em massa (% m.c.) é exibida na Tabela 2:

Tabela 2 – Relação em massa detergente/cimento para os traços de aditivo proposto, variando de 0,005 g/kg de cimento, a 8 g/kg de cimento

		0,1%	0,2%	0,4%	0,8%
		T1	T2	T3	T4
0,5%	A1	0,0005%	0,0010%	0,0020%	0,0040%
5,0%	A2	0,0050%	0,0100%	0,0200%	0,0400%
50,0%	A3	0,0500%	0,1000%	0,2000%	0,4000%
100,0%	A4	-	-	-	0,8000%

Ainda, mais 3 traços utilizando aditivo incorporador de ar comercial foram ensaiados, de forma a estabelecer parâmetros de comparação com o mercado de aditivos. As dosagens propostas na Tabela 3 seguiram as orientações do fabricante.

Tabela 3 - Relação aditivo/cimento dos traços com aditivo comercial, em massa, variando de 0,002 g/kg de cimento, a 0,02 g/kg de cimento

	AIA Comercial
C1	0,0200%
C2	0,1100%
C3	0,2000%

Assim, no total, 13 traços de argamassa com aditivo proposto, 3 traços com aditivo comercial e 1 traço de referência (sem aditivo) foram avaliados nos ensaios. Cabe notar que o volume de água foi reduzido de acordo com a quantidade de aditivo adicionada. Dessa forma, o fator a/c de cada traço não foi alterado.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO ADITIVADA

Para a avaliação das alterações nas reações de hidratação do cimento com a adição do aditivo proposto, foram realizados ensaios de tempo de pega do cimento com aparelho de Vicat (NBR NM 65). Este experimento foi realizado com pasta de cimento de consistência normal (NBR NM 43). Foram avaliados os tempos de pega do cimento sem aditivos e com as soluções e traços propostos.

Adicionalmente, foi traçada a curva de calor de hidratação do cimento com e sem aditivos. Essa curva exibe a temperatura no interior de uma pasta de cimento de consistência normal inserida em um recipiente adiabático hermeticamente fechado. A Figura 16 ilustra o esquema de ensaio.

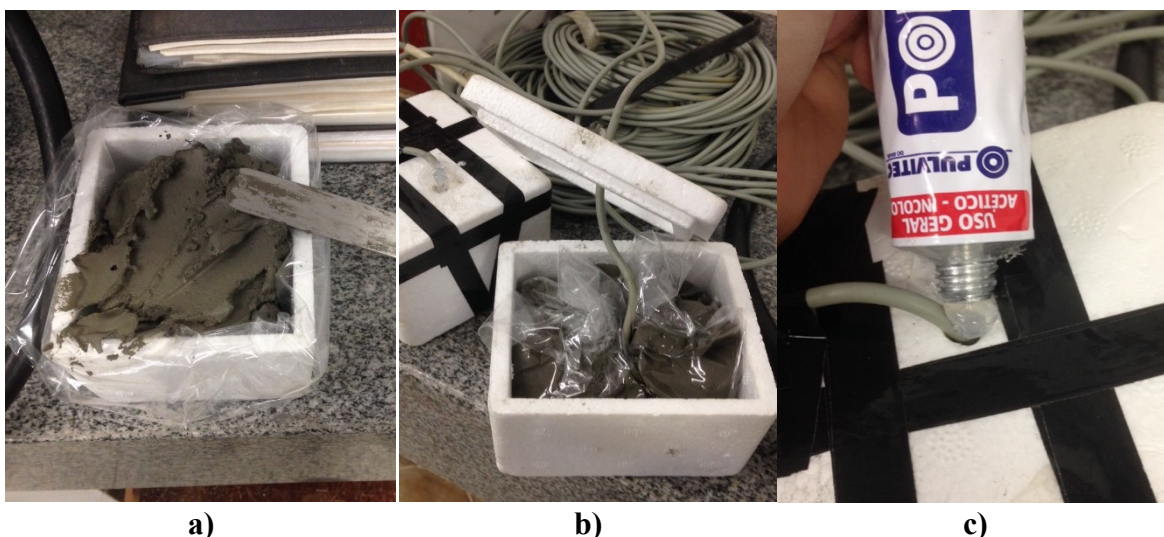


Figura 16 – Esquema de preparação do ensaio de curva de calor de hidratação:
a) preenchimento do recipiente com a pasta de cimento; b) posicionamento do termopar no interior da pasta; c) selagem hermética do recipiente

As leituras foram obtidas por 36 h, com intervalos de 1 min a partir do minuto em que o cimento entra em contato com a água e foram utilizados 500g de cimento para cada ensaio. Os resultados exibem as primeiras 24 horas, nas quais o comportamento é mais crítico. O sistema de aquisição de temperatura é um HOBO da Onset com termopares tipo TMC50-HD. A temperatura no centro da pasta foi registrada a cada minuto. A temperatura do ambiente foi fixada em 18 °C durante o ensaio. O aparato completamente montado é mostrado na Figura 17.



Figura 17 – Ensaio de curva de calor de hidratação em andamento

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS

A estabilidade da espuma formada pelos AIA foi avaliada através de um método proposto por Atahan et. Al (2008). Esse ensaio, realizado com as soluções A1, A2, A3 e A4 e o aditivo comercial consiste em:

- I. Preparar uma solução de aditivo compreendendo 100ml de solução água-aditivo a uma concentração de 0,05% em massa (0,5g de aditivo para 1000g de água);
- II. Despejar 20ml de solução em um tubo graduado de 50ml;
- III. Fechar o tubo e agitar continuamente por 15s;
- IV. Registrar o volume inicial;
- V. Descansar o tubo apoiado lateralmente por 5 minutos;
- VI. Registrar a leitura final.

A diferença entre o volume de espuma inicial e final relativa ao tamanho do tubo indicam a estabilidade do sistema de espuma formado. Atualmente, não existe um método de correlação entre o teor de ar incorporado no estado fresco e o volume e tamanho dos poros no estado endurecido antes da cura da matriz cimentícia. Portanto, a maior estabilidade do sistema de espuma do AIA é um indicativo da qualidade do sistema de poros da matriz endurecida. Foram realizadas 4 repetições para cada solução. A Figura 18 ilustra as etapas II, IV e VI do ensaio.



Figura 18 – Ensaio da estabilidade da espuma da solução A4: ao inserir a solução, volume inicial após agitação e volume final após repouso

3.5 CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO FRESCO

No estado fresco, foram realizados os seguintes ensaios:

- **Índice de Consistência, segundo NBR 7215.** Este ensaio consiste em preencher um tronco cônico metálico de volume definido com argamassa, remover o cone, e em seguida submeter a argamassa a 30 golpes da mesa de consistência, ao longo 30s. Com os golpes, ocorre o espalhamento da argamassa sobre a mesa, e seu valor de Índice de Consistência corresponde à média da abertura em mm da massa.
- **Teor de Ar Incorporado pelo método pressométrico, segundo manual do fabricante do equipamento (Figura 19).** Neste ensaio, a argamassa é colocada no recipiente do equipamento e compactada conforme instruções do fabricante. A seguir, a tampa do equipamento é colocada e ele é acionado. O valor do Teor de Ar Incorporado é lido diretamente no visor.



Figura 19 – Equipamento para determinação do Teor de Ar Incorporado

Tanto a mesa de consistência para realização do ensaio de determinação do Índice de Consistência quanto o aparelho pressométrico para medição do Teor de Ar Incorporado são da marca SOLOTEST.

3.6 CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO ENDURECIDO

Para cada traço, foram moldados 17 corpos-de-prova de dimensões 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura (NBR 7215). No total, 306 corpos-de-prova cilíndricos foram moldados. Conforme indica a NBR 7215, a cura foi feita inicialmente em câmara úmida, e após 24h os corpos-de-prova foram desmoldados e mergulhados em uma solução saturada de cal, onde permaneceram até o momento de ensaio. Os corpos-de-prova rompidos à compressão foram capeados com enxofre. Para os ensaios de retração, foram moldados 3 corpos-de-prova de 25 x 25 x 285 mm para os traços A0, A2T4 a A4T4 e comerciais, totalizando 30 corpos-de-prova. Estes corpos-de-prova foram desmoldados após 48h e mantidos à temperatura ambiente variando entre 16 °C e 30 °C em local ventilado até os 28 dias de ensaio. O tratamento estatístico dos dados seguiu a metodologia determinada pela norma referente.

Na idade de 28 dias, foram realizados os seguintes ensaios de caracterização:

- **Massa específica, Índice de Vazios e Absorção de água, segundo NBR 9778.** Estes parâmetros são obtidos através do seguinte procedimento: após a desforma, os corpos-de-prova são secos em estufa a 100 °C por 72h, e em seguida são pesados. Obtém-se assim sua massa seca (m_s). A seguir, eles são

imersos em um tanque com água por 72h, e então são colocados em um recipiente cheio de água que é levado à ebulição, por 5h, para completa saturação dos poros externos. Após resfriamento natural, os corpos-de-prova são pesados em balança hidrostática (m_i) e a seguir, sua superfície é enxuta com um pano úmido e a massa saturada de superfície seca é obtida (m_{sat}). Assim, o volume do material, incluindo seus poros internos, é dado por ($m_{sat} - m_i$). A absorção de água ($A.A.$), o índice de vazios ($I.V.$) e a massa específica real (γ_r) são:

$$A.A. = (m_{sat} - m_s)/m_s \quad (6)$$

$$I.V. = (m_{sat} - m_s)/(m_{sat} - m_i) \quad (7)$$

$$\gamma_r = m_s/(m_{sat} - m_i) \quad (8)$$

- **Massa específica aparente, adaptada da NBR 13280 para corpos-de-prova cilíndricos.** Para este ensaio, mede-se com um paquímetro as dimensões do corpo-de-prova, com precisão de décimos de milímetro. As superfícies superior e inferior são polidas para promover maior planicidade. A partir das dimensões calcula-se o volume (V) do corpo-de-prova. A seguir, com uma balança de alta precisão (0,01g), as amostras são pesadas (m). A massa específica aparente se dá pela razão:

$$\gamma_a = m/V \quad (9)$$

- **Resistência à compressão, segundo NBR 7215.** Este ensaio consiste em solicitar uniaxialmente, com auxílio de prensa hidráulica, um corpo-de-prova de dimensões definidas até à ruptura. A resistência final (f_c) é dada pela razão entre a carga de ruptura (F), pela área do corpo-de-prova (A), medida com paquímetro:

$$f_c = F/A \quad (10)$$

- **Resistência à tração diametral, segundo NBR 7222.** A resistência à tração diametral (f_d) é obtida indiretamente, a partir da carga de ruptura à compressão de um corpo-de-prova carregado sobre sua seção transversal e as dimensões do mesmo. Sendo F a força máxima resistida diametralmente, d o diâmetro do corpo-de-prova e l seu comprimento, a norma indica:

$$f_d = 2F/\pi dl \quad (11)$$

- **Módulo de elasticidade dinâmico, adaptado da NBR 15630 para corpos-de-prova cilíndricos.** Este parâmetro é obtido indiretamente através da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas no corpo-de-prova (v), fornecida diretamente no visor do equipamento. As faces superior e inferior são polidas e cobertas com gel de contato. Sabendo-se a massa específica aparente (γ_a), e adotando-se o coeficiente de Poisson (μ) das matrizes cimentícias como 0,2, conforme estabelecido pela norma, temos:

$$E_d = v^2 \gamma_a \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{(1 - \mu)} \quad (12)$$

- **Módulo de elasticidade estático, segundo NBR 8522.** Este módulo é considerado equivalente ao módulo de deformação secante ou cordal entre 0,5 MPa (σ_a) e 30% f_c (σ_b). Com uma prensa hidráulica e um extensômetro acoplado a ela, o corpo-de-prova é submetido a um ciclo de carregamento axial de compressão pré-determinado. Este ciclo consiste em elevar-se da tensão de 0,5 MPa a 30% f_c em 30s, manter-se neste patamar superior por 60s, e depois retornar a 0,5 MPa em 30s, mantendo-se neste patamar inferior por mais 60s. Este ciclo é repetido 4 vezes, lendo-se as deformações referentes ao patamar inferior (ε_a) e superior (ε_b) no último ciclo, e em seguida o corpo-de-prova é rompido. O módulo de elasticidade é obtido por:

$$E_c = (\sigma_b - \sigma_a)/(\varepsilon_b - \varepsilon_a) \quad (13)$$

- **Retração ao ar, adaptado da NBR 15261 para condições atmosféricas.** Este ensaio consiste em moldar corpos-de-prova de dimensões 25x25x285 mm com dois pinos metálicos em cada extremidade, que auxiliam na leitura. O comprimento entre as bases dos pinos é 250mm. Os corpos-de-prova são desenhados após 48h e deixados em câmara ventilada por 28 dias, sob condições atmosféricas. O comprimento inicial (L_0) e massa inicial (m_0) são medidos logo após desforma, e a cada 7 dias, os corpos-de-prova são novamente medidos, com auxílio de extensômetro digital de alta precisão e balança de alta precisão. A variação dimensional (ΔL_i) e de massa (Δm_i) para cada período de tempo (i) são dados por, respectivamente:

$$\Delta L_i = (L_i - L_0)/0,25 \quad (14)$$

$$\Delta m_i = (m_i - m_0)/m_0 \quad (15)$$

Para os ensaios de resistência à compressão, resistência à tração diametral, e módulo de elasticidade estático, foi utilizada uma prensa servo-controlada EMIC DL 20000. Por fim, o ensaio de retração utilizou-se de um extensômetro digital da marca Proceq, e o ensaio de módulo de elasticidade dinâmico, um instrumento de ultrassom Proceq TICO.



Figura 20 – Ensaios de Compressão, Módulo de Elasticidade Dinâmico, Tração por Compressão diametral e Retração, respectivamente.

3.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

A análise morfológica e microestrutural do sistema de vazios de ar foi realizada através de Scanner de Alta Resolução, Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para estas análises, as amostras foram seccionadas em discos com espessura aproximada de 20 mm, com auxílio de serra diamantada em corte via úmida. A seguir, foram polidas com lixa d'água números 100 e 400, respectivamente. O propósito do polimento é criar uma superfície plana após o processo de corte. Ao final de cada etapa a amostra é cuidadosamente limpa para remover os materiais da etapa anterior e evitar arranhões. Após polimento, a estereologia foi realizada através de um microscópio óptico Coleman NTB-3A e as amostras foram escaneadas em um scanner HP Scanjet G4050 com resolução de 2400 dpi. A Figura 21 mostra as etapas desta análise.



Figura 21 – Corpos-de-Prova para análise morfológica, sendo lixados e escaneados

Para a análise quantitativa dos poros é necessário um alto contraste entre os poros e a matriz. Para tanto, a exemplo de (Felice, et al., 2014), a seção foi pintada com pincel preto para quadro branco. Essa pintura também tampa os poros menores. Assim após a cobertura da seção com tinta preta, foi pressionado um pó branco extremamente fino (nesse caso, amido de milho) nos poros, para destaca-los. A seguir, o excesso de pó é removido e a seção é escaneada novamente. Foi desprezada a faixa de aproximadamente 5mm de cada corpo-de-prova, para evitar que possíveis danos no ato do desmolde ou do corte sejam confundidos com poros, como pode ser visto na Figura 22.



Figura 22 – Processo de pintura para aumento do contraste entre os poros e a matriz

A análise da distribuição do tamanho dos poros foi realizada através de uma ferramenta computacional para Matlab® (Rabbani, et al., 2014). O algoritmo requer uma imagem binária e retangular como entrada. Assim, com auxílio do programa Adobe Photoshop, foram retiradas seções quadradas no centro da seção escaneada do corpo-de-

prova; a imagem foi transformada em preto-e-branco e invertida, como mostra o esquema da Figura 23. A saída do programa são os raios dos círculos equivalentes ao volume de cada poro. A área total de poros foi obtida através da contagem dos pixels pretos da imagem. Foram analisadas 3 amostras para cada traço, e o resultado compreende a média dos valores obtidos.

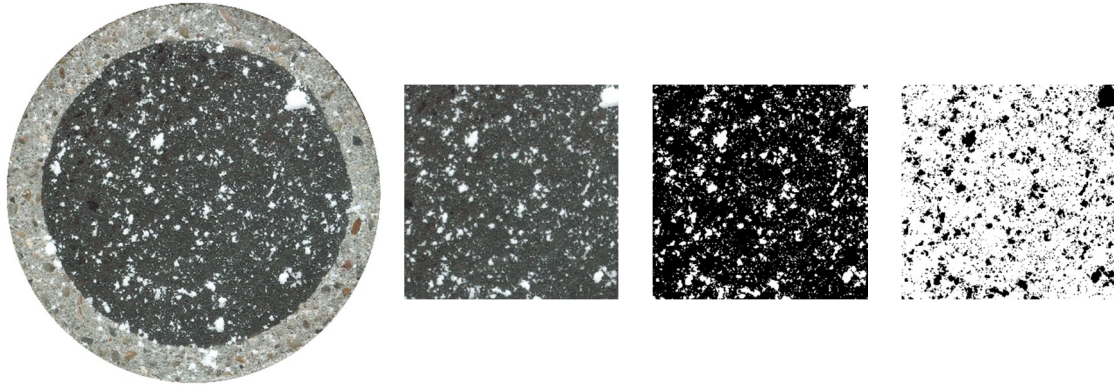


Figura 23 – Passos de tratamento da imagem para análise no software

Por sua vez, as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas através de elétrons secundários, com um equipamento Tecsan Vega 3, acoplado a uma espectrometria de Raios X por energia dispersiva (EDS) da Oxford Instruments, no laboratório de microscopia eletrônica Nanolab, da Redemat, Escola de Minas, UFOP, MG. Foram realizadas análises químicas em mais de 30 pontos específicos e ao longo do comprimento de linhas nas bordas dos poros do traço A3T1. Configurações típicas foram selecionadas para representar os resultados obtidos. As amostras foram obtidas por meio de fraturas mecanicamente induzidas no corpo-de-prova, sem lixar, de forma a evitar o preenchimento dos poros, e recobertas com ouro para a análise.

4

Resultados

Comparação das propriedades das matrizes de referência,
com AIA proposto e AIA comercial.



4. RESULTADOS

4.1 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO ADITIVADA

Dois ensaios foram realizados visando avaliar o efeito dos aditivos (proposto e comercial) ao cimento adotado. Foram eles: tempo de pega e curva de calor de hidratação. Para 500g de cimento, a consistência normal foi obtida com 138,5g de água (fator a/c 0,28).

Os gráficos, de modo geral, mostram nas ordenadas uma concentração crescente de AIA; e nas abscissas, a propriedade investigada. Os resultados dos ensaios de caracterização no estado fresco e endurecido exibem a concentração de AIA de duas formas: em porcentagem sobre a massa de cimento (% m.c.) e em função das soluções e dosagens adotadas.

4.1.1 Tempo de Pega do Cimento

A Figura 24 exibe os resultados para o ensaio de tempo de pega do cimento, realizado conforme a NBR NM 65.

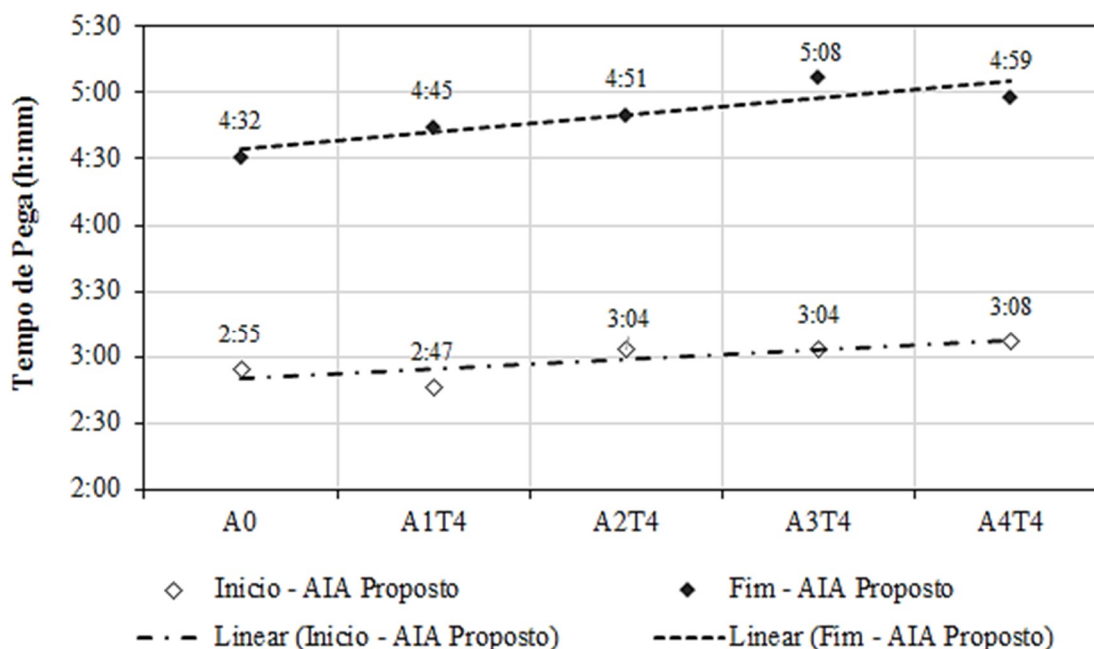


Figura 24 – Tempo de pega do cimento, inicial e final, para pasta de referência (A0), e com aditivo proposto (AnT4).

Observa-se um retardo do tempo de início de pega, embora pouco pronunciado, conforme o aumento da dosagem dos AIA. O tempo de fim de pega sofreu um atraso mais significativo, chegando a 27 minutos para a dosagem A4T4. Esse valor, entretanto, não chega a classificar o aditivo proposto como “retardador”, pois está dentro do limite de 60 minutos de tolerância da NBR 11768. A provável causa do atraso para o tempo de fim de pega da pasta aditivada é a adsorção das moléculas de surfactantes às partículas de cimento. Isso é devido principalmente ao efeito de repulsão estérea (o bloqueio físico das moléculas de água pelas moléculas de surfactante). Dessa forma, a reação topoquímica do cimento com as moléculas de água é dificultada, atrasando, assim, as reações de hidratação do cimento. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Ouyang et al. (2008).

4.1.2 Curva de Calor de Hidratação

Também foi estudada a evolução do calor de hidratação da pasta de cimento com e sem a adição de AIA, como mostra a Figura 25.

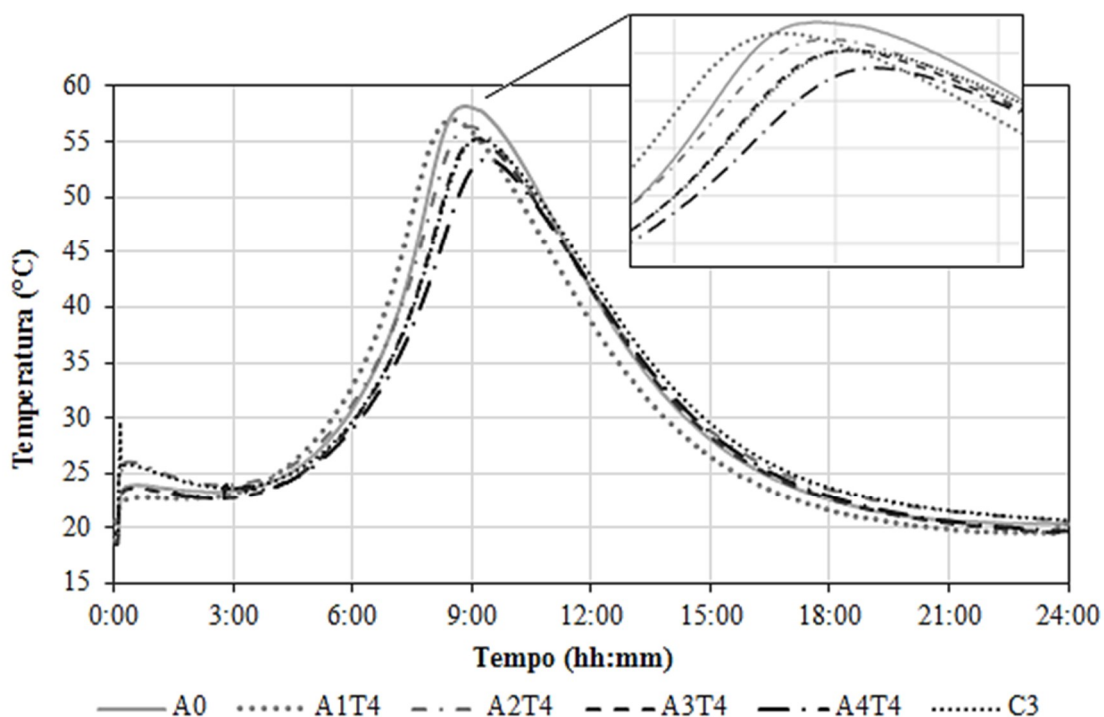


Figura 25 – Curva de Calor de Hidratação da pasta de cimento, desde o minuto de contato entre a água e o cimento, até 24 horas de hidratação. Para pasta de referência (A0), com aditivo proposto (AnT4) e com aditivo comercial (C3).

Através da análise dos dados obtidos pela instrumentação, é possível observar que o pico de calor se dá por volta de 9h após a mistura, alcançando temperaturas da ordem de 58°C. O pico da dosagem A1T4 ocorreu antes do traço de referência; contudo, com o aumento da dosagem de AIA, nota-se que o pico se atrasa, e ocorre a temperaturas mais baixas. A temperatura máxima do traço de referência, A0, foi 58,21°C às 8h e 57 minutos após o início da mistura; enquanto o traço A4T4 alcançou 53,52°C após 9h e 22 minutos. Estes valores significam uma redução de 8% na temperatura e um atraso de 35 minutos (7%). Por sua vez, a curva do traço C3 seguiu consideravelmente similar ao traço A3T4, inclusive com picos muito próximos de temperatura: 55,36 °C para o C3 e 55,32 °C para o A3T4, ambos às 9h e 06 minutos.

As curvas de calor de hidratação estão em alinhamento com o retardo no tempo de início e final de pega demonstrado na Figura 24, onde as reações de endurecimento da pasta aditivada são adiadas em relação à pasta de referência. Para o traço A1T4, sugere-se que o adianto do pico de temperatura em relação à matriz de referência deva-se à separação das partículas de cimento pelas moléculas de surfactante. Nesta concentração, ainda não há moléculas adsorvidas o suficiente para atrasar as reações devido à repulsão estérea (Ouyang, et al., 2008). A provável causa do retardo para os outros traços, bem como para o tempo de fim de pega da pasta aditivada, é o atraso das reações de hidratação das partículas de cimento devido à adsorção das moléculas de surfactantes às suas superfícies.

A redução da temperatura máxima de pico é provavelmente devida à relativa lentidão do ataque da água às partículas de cimento. Como essa reação reconhecidamente exotérmica está mais distribuída ao longo do tempo, a temperatura da matriz como um todo não se eleva aos patamares da matriz de referência, onde as reações químicas ocorrem em um período mais concentrado. A diminuição da temperatura de pico é favorável às aplicações das matrizes cimentícias, uma vez que sugere a possibilidade de redução de trincas por retração térmica.

Os resultados obtidos contradizem os ensaios realizados por Ouyang et al. (2008), nos quais a temperatura máxima aumenta com o aumento da concentração de AIA até um patamar, bem como se adianta o momento de pico. Esse fato possivelmente se deve à natureza do surfactante utilizado pelos pesquisadores, que é parcialmente não-iônico. Vale notar, entretanto, que em ambos os casos, a dosagem de agentes incorporadores de ar afeta significativamente a curva inicial de calor de hidratação do cimento, mas não tem grande impacto após o pico de temperatura da reação.

4.2 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DO ADITIVOS

4.2.1 Estabilidade do Sistema de Espuma

Com as soluções de aditivos propostas e o aditivo comercial, unicamente, foi realizado o ensaio para avaliar a estabilidade do sistema de espuma formado. A média do volume de espuma formado em relação ao volume livre na proveta após a agitação pode ser observada na Figura 26.

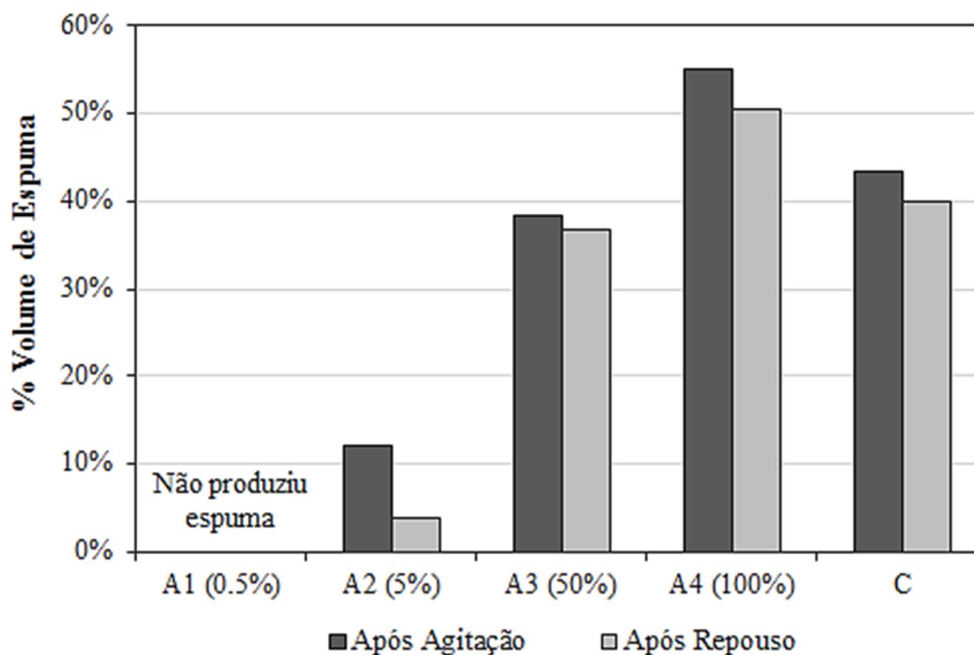


Figura 26 – Resultado do ensaio de Estabilidade da Espuma. Este ensaio é realizado apenas com as soluções (propostas e a comercial) a uma concentração pré-definida.

Os resultados do ensaio de estabilidade da espuma indicam que a solução A4 produziu um maior volume de espuma seguida pela solução comercial C, mas o sistema de bolhas formado pela solução A3 é o mais estável, em termos do balanço de energia do sistema após a agitação. A manutenção da espuma formada com aplicação da técnica apresentou-se mais evidente para a solução A3, com variação de apenas 1,7%, seguida pelo AIA comercial, com 3,3% e pela solução A4, com 4,6%. A solução A2 demonstrou baixa formação e capacidade de manutenção do sistema de espuma, com diferença de 8,3% entre os volumes relativos finais e iniciais, enquanto a solução A1 não produziu espuma significativa após agitação.

A qualidade do sistema de espuma é diretamente relacionada à qualidade do sistema de poros da argamassa endurecida. Assim, a solução A3 forneceu o sistema de espuma mais

estável entre as soluções propostas. Como o AIA proposto é um novo produto, não há literatura disponível para efeito de comparação direta dos resultados. Entretanto, o comportamento da curva segue o observado por Corr et al. (2004) e Atahan et al (2008).

4.3 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO FRESCO

No estado fresco, foram avaliados o índice de consistência (Figura 27 e Figura 28) e o teor de ar incorporado das argamassas (Figura 29).

4.3.1 Índice de Consistência

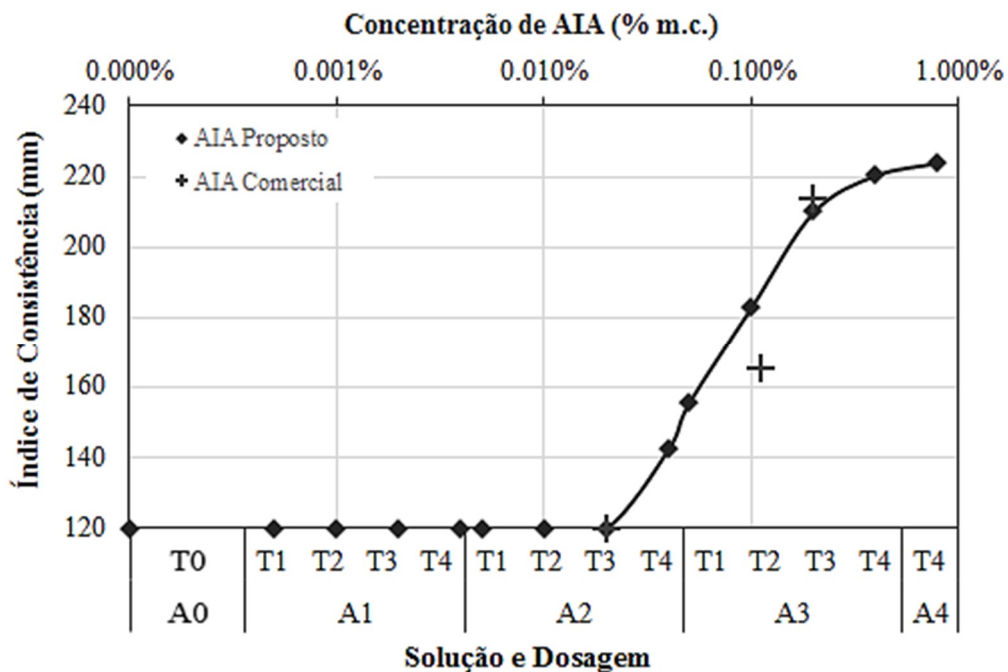


Figura 27 – Índice de Consistência da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.

A Figura 28 mostra a configuração final dos traços de argamassa, após 30 batidas na mesa de consistência.

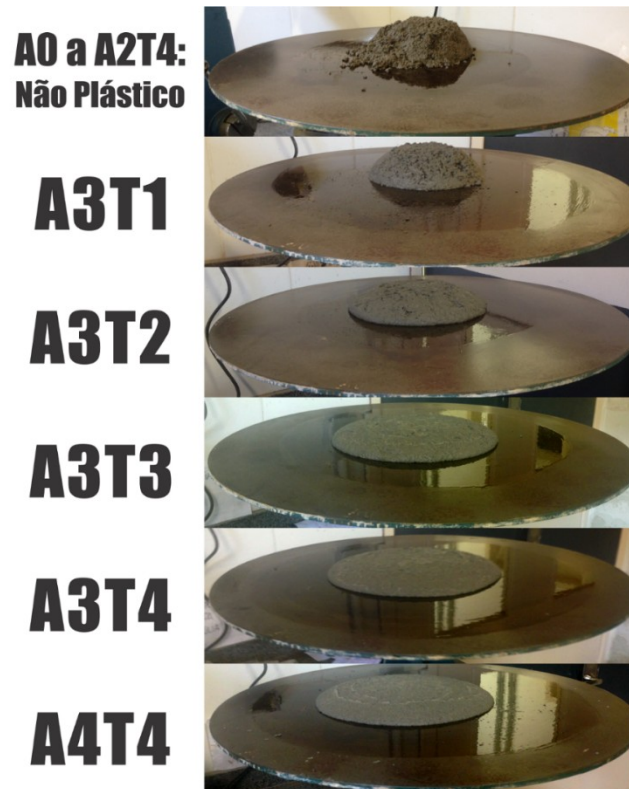


Figura 28 – Resultado do ensaio de Índice de Consistência para o AIA proposto.

É possível observar uma tendência clara de crescimento da plasticidade, demonstrado pelo aumento do índice de consistência a partir da dosagem A2T4. A taxa de crescimento se reduz, entretanto, a partir da dosagem A3T3. Os traços A1T4 a A2T3 não demonstraram alteração significativa em relação ao traço de referência, A0. Esse fato indica que as concentrações de surfactantes destas dosagens não afetaram a pasta de modo efetivo.

Os traços A0 e de A1T1 a A2T3 sofreram desagregação durante as batidas na mesa de consistência. Dessa forma, diz-se que são não plásticos, e seu espalhamento está fixado aos 120 mm, que é a dimensão inicial assumida pelo tronco cônico do ensaio. O traço A2T4 pode ser considerado uma dosagem de transição, na qual a pasta começa a desenvolver uma coesão devido aos efeitos do AIA. Esta dosagem desagregou apenas na batida final. A partir da dosagem A3T1, as moléculas de surfactantes proporcionam um melhor espalhamento das partículas de cimento, tornando a pasta mais fluida e trabalhável. O AIA proposto alcançou 223,83 mm de espalhamento na maior dosagem estudada, A4T4, representando um aumento de 86% em relação à sua forma inicial. O aditivo comercial, por sua vez, alcançou um espalhamento de 213,80 mm (+78%) na maior dosagem recomendada pelo fabricante. Para a mesma dosagem máxima do aditivo comercial, 0,2%, o espalhamento do aditivo proposto (A3T3) mediu 209,88 mm, (+75%).

Por sua vez, os aditivos comerciais se comportaram de forma similar ao aditivo proposto, inclusive em dosagens próximas. Esta similaridade é esperada, uma vez que ambos os AIA são detergentes sintéticos aniônicos, com idêntico mecanismo de ação.

4.3.2 Teor de Ar Incorporado

O ensaio do Teor de Ar Incorporado no estado fresco é mostrado na Figura 29.

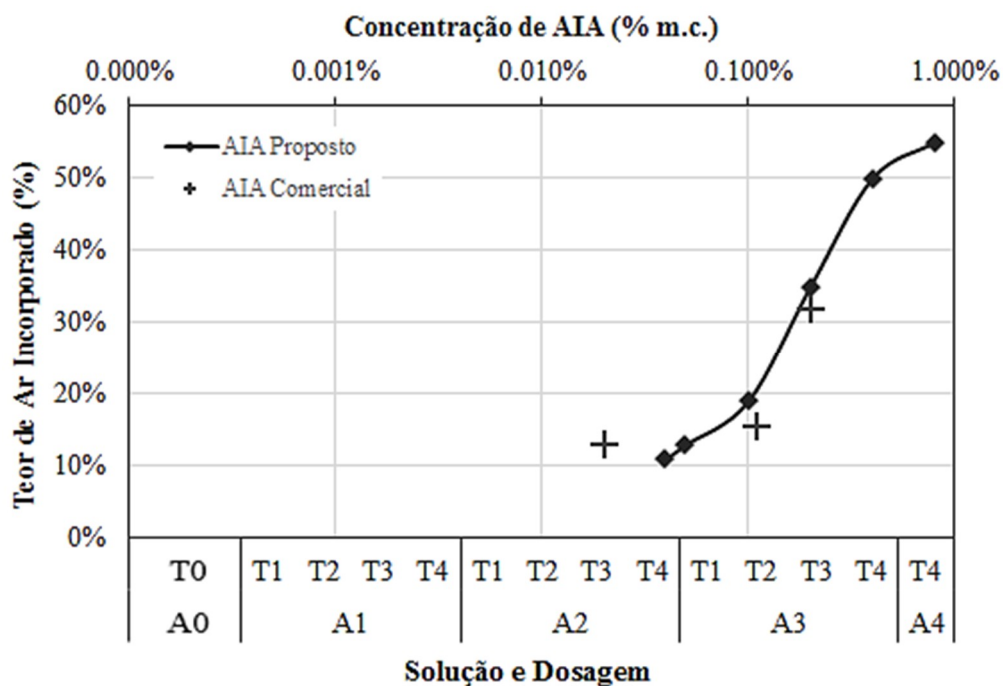


Figura 29 – Teor de Ar Incorporado da argamassa com aditivo proposto (A2T4 a A4T4) e com aditivo comercial.

Segundo o manual do fabricante (SOLOTEST LTDA., s.d.), a precisão do equipamento é influenciada pela consistência das argamassas. Melhores resultados são obtidos com argamassas mais plásticas. Dessa forma, o teor de ar incorporado dos traços até A2T3, não plásticos, incluindo a referência A0, não tem a precisão dos teores obtidos para o traço A2T4 em diante e não foram realizados.

Os resultados mostram um Teor de Ar Incorporado crescente a partir do traço A2T4, alcançando 55% para o traço A4T4. Em outras palavras, 55% do volume da argamassa resultante é ar. Este fator tem um impacto negativo nas propriedades mecânicas da matriz, mas um efeito positivo em relação à sua produtividade. Pode-se observar que o aditivo proposto é um incorporador de ar mais eficiente do que o aditivo comercial, provavelmente devido à concentração de surfactantes em suas composições.

Similarmente ao resultado de Índice de Consistência, o Teor de Ar Incorporado exibe um crescimento acentuado a partir do traço A2T4, crescimento este que se reduz no traço A3T4. Este comportamento, também observado por Ouyang et al. (2008), está ligado à variação da tensão superficial da água com o aumento da concentração de surfactantes.

A água pura tem uma tensão superficial de aproximadamente 76 mN/m, e em dosagens muito pequenas de surfactante, essa tensão não varia. Isso indica que é necessária uma dosagem mínima de AIA na matriz cimentícia para que seus efeitos sejam relevantes, como se observa nos resultados obtidos. À medida que o surfactante é adicionado, a tensão superficial se reduz, com a formação e manutenção de um sistema de espuma estável. Acima de uma certa concentração crítica de surfactante, entretanto, a concentração de monômeros de surfactante é praticamente constante e a concentração de micelas aumenta gradualmente, constituindo um limite de redução da tensão superficial. As micelas não contribuem para a redução da tensão superficial e são uma das razões pelas quais o teor de ar incorporado não aumenta a partir de uma certa dosagem de surfactante (Ouyang, et al., 2008).

4.4 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO ENDURECIDO

As propriedades analisadas no estado endurecido para a argamassa de referência, com aditivo proposto e com aditivo comercial foram: índice de vazios, absorção de água, massa específica real e aparente, resistência à compressão, resistência à tração diametral, módulo de elasticidade dinâmico e estático e retração.

Cabe ressaltar que os valores exibidos nesta seção já são os valores significativos, segundo o tratamento estatístico das normas referentes. Para os ensaios mecânicos, foram testados 4 corpos-de-prova para cada propriedade. De acordo com a NBR 7215, calcula-se a média aritmética dos 4 resultados, e ela é comparada com cada resultado individual. O resultado que diferir mais de 6% da média é desprezado e calcula-se uma nova média com os demais resultados. Se, entre os 3 resultados restantes, ainda houver algum que difira mais de 6% da média, o ponto é omitido ou um novo ensaio é realizado. Nos resultados de baixo módulo (nos quais a precisão do equipamento é menor do que 6% do valor absoluto), a tolerância foi aumentada para 10%.

4.4.1 Índice de Vazios e Absorção de Água

A Figura 30 exibe os resultados para os ensaios de índice de vazios e a absorção de água dos corpos-de-prova.

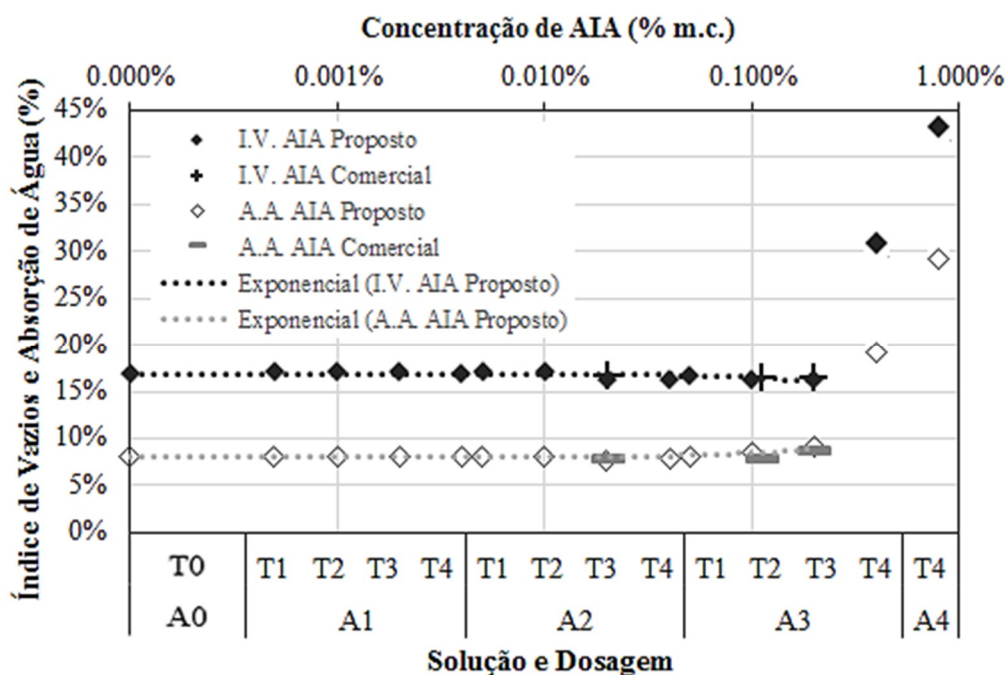


Figura 30 – Índice de Vazios e Absorção de Água da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.

Observa-se que todos os tratamentos tiveram aproximadamente o mesmo comportamento, com IV=16,8% e AA=8,0%. Excetuam-se os tratamentos A3T4 e A4T4 que observaram aumento dos valores para IV e AA. Esse fato é altamente relevante, visto que o teor de ar incorporado (Figura 29) dos tratamentos A3T2 e A3T3 é muito superior ao dos traços anteriores. A análise microestrutural e os resultados de massa específica aparente, que serão discutidos a seguir, provam que os corpos-de-prova A3T1, A3T2 e A3T3 possuem uma matriz mais porosa do que os tratamentos anteriores também no estado endurecido; e, entretanto, esses poros adicionais não se traduzem em um aumento significativo da absorção de água da matriz. Por sua vez, os resultados de índice de vazios e absorção de água dos tratamentos A3T4 e A4T4 se mostraram elevados. A razão destes altos valores é devido ao aumento da permeabilidade destas matrizes. Assim, é possível afirmar que até o traço A3T3, a permeabilidade da argamassa não se altera com o aumento do teor de ar incorporado. Embora o volume de vazios de ar incorporado aumente com o aumento da dosagem do AIA proposto até o A3T3, como mostrado na análise microestrutural, estes poros não colaboram para a entrada de água na matriz; pois estão bem distribuídos de forma a não haver ligação entre eles, e/ou interrompendo os canais capilares próximos à superfície e impedindo a penetração da água.

Esta configuração manteve-se para os traços comerciais, mas não é válida para os tratamentos A3T4 e A4T4, que exibiram a razão de vazios por massa seca no estado endurecido de, respectivamente, 28,5% e 40,3%; e de massa de água absorvida por massa seca, de 17,7% e 27%. Nestes tratamentos, o tamanho dos poros, sua maior quantidade e a sua distribuição permitiram a penetração da água mais profundamente na matriz, e como consequência, maiores os resultados de índice de vazios e absorção de água.

4.4.2 Massa Específica Real e Aparente

O ensaio da massa específica demonstrou, como o esperado, uma redução na relação massa/volume do corpo-de-prova à medida que se aumenta a dosagem de aditivo, e consequentemente, o teor de ar incorporado. A massa específica aparente, como pode-se ver na Figura 31, (que considera o volume do corpo-de-prova cilíndrico como um todo, incluindo os vazios permeáveis) partiu de 2,26 g/cm³ para o traço de referência, alcançando 1,63 g/cm³ no traço de maior dosagem de aditivo proposto, A4T4, representando uma queda de 28% na massa da matriz para um mesmo volume.

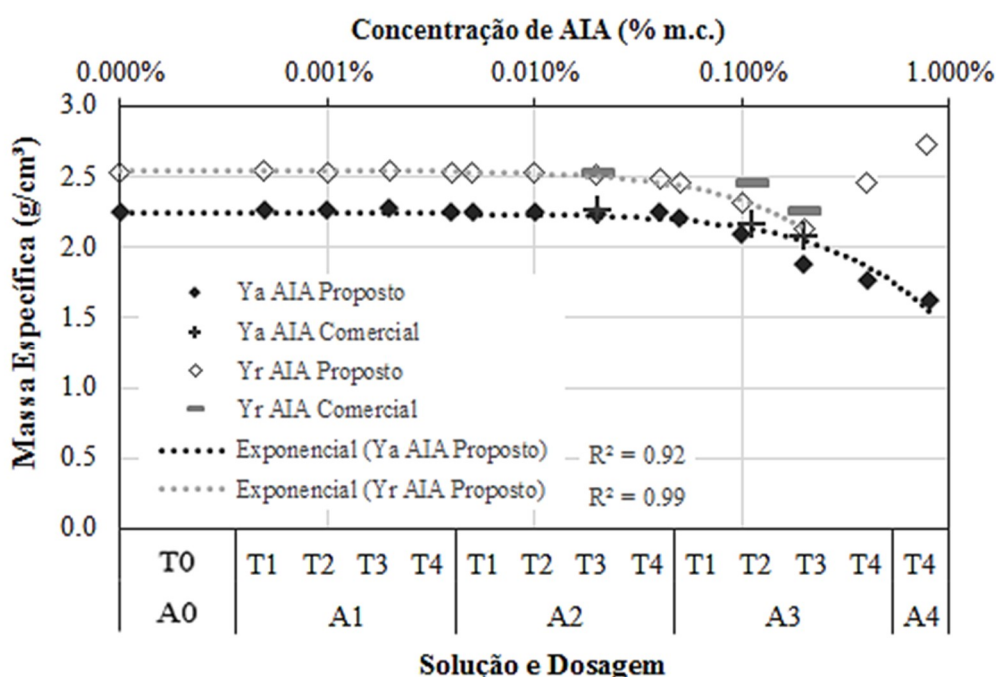


Figura 31 – Massa Específica Real e Aparente da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.

Por sua vez, o comportamento da massa específica real (aquela que considera apenas o volume do corpo-de-prova, excluindo-se os vazios permeáveis, daí seu maior módulo)

seguiu aquele da massa específica aparente até o traço A3T3; atingindo seu valor mínimo de 2,14 g/cm³, contra 2,53 g/cm³ do traço referência (Figura 31). Os tratamentos A3T4 e A4T4 mostraram valores de massa específica real superiores ao traço A3T3, apesar de sua massa específica aparente estar decrescendo. Este resultado aparentemente díspar é, na realidade, função do aumento da permeabilidade da matriz, conforme entendido da Figura 30, que por sua vez deve-se ao aumento significativo do teor de ar incorporado para estes traços (Figura 29). Assim, apesar da massa dos corpos-de-prova A3T4 e A4T4 ser inferior aos demais traços, o volume real medido pela diferença de massa na balança hidrostática é muito menor do que os dos demais tratamentos, inferindo-se a impressão errônea de que a massa específica está aumentando. Na realidade, estes traços possuem níveis de permeabilidade diferentes, e, portanto, não devem ser comparados com os demais ou entre si.

Ainda no tocante à massa específica real e aparente, observa-se que as argamassas dosadas com aditivo comercial apresentaram propriedades semelhantes às aditivadas com AIA proposto; apenas ligeiramente mais densas.

4.4.3 Resistência à Compressão

Finalmente, a Figura 32 exibe os resultados para resistência à compressão das matrizes.

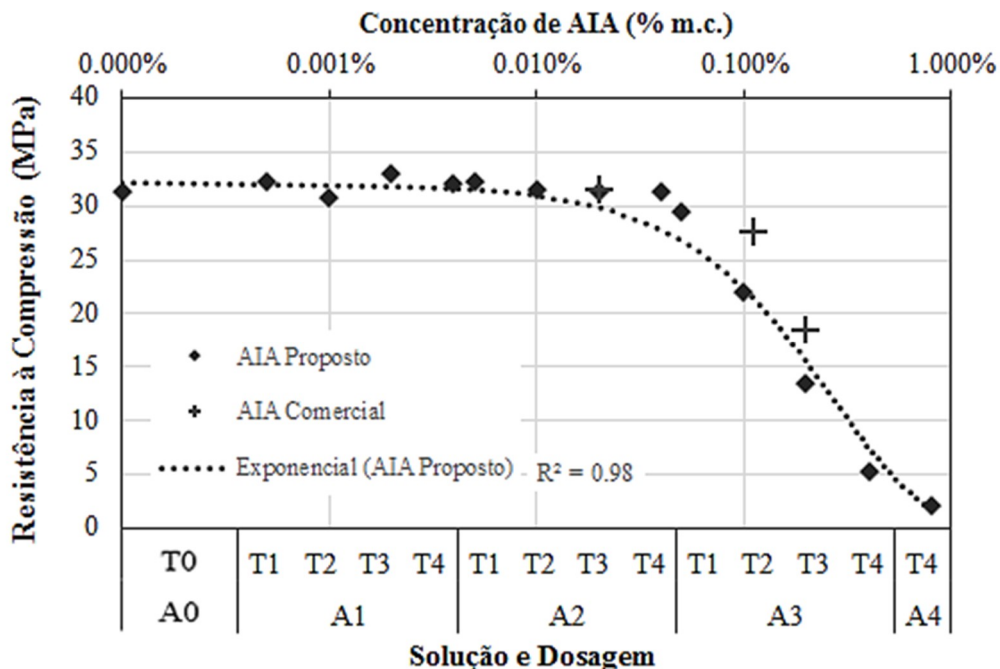


Figura 32 – Resistência à Compressão Simples da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.

É possível observar que a resistência à compressão dos corpos-de-prova aditivados com AIA proposto permaneceu aproximadamente constante, aos 31,8 MPa, até o traço A2T4. A partir do traço A3T1, há um decréscimo exponencial na resistência, até um patamar inferior de 2,15 MPa para a dosagem A4T4. Este decréscimo é derivado do aumento da porosidade da matriz, como se pôde observar na análise microestrutural e no resultado do índice de vazios. Uma matriz menos íntegra possui menor resistência mecânica. Cabe lembrar que a quantidade de água nas misturas foi mantida constante, apenas variando-se a adição de AIA. Provavelmente, se a quantidade de água fosse corrigida mantendo-se como parâmetro o índice de consistência da mistura, a queda na resistência à compressão seria mitigada ou mesmo revertida.

Resultados similares devido ao aumento da concentração de AIA foram obtidos por Ouyang, et al. (2008), e Yang, et al. (2000). Esta relação da queda da resistência mecânica com o aumento da porosidade é amplamente conhecida na literatura, como observado por Chen & Zhou (2013) entre outro.

Ainda, nota-se que o aditivo comercial apresentou desempenho mecânico relativamente melhor para as concentrações de AIA próximas. Para a concentração de 0,2% de aditivo sobre a massa de cimento (A3T3 e C3), a queda de resistência em relação à matriz de referência foi -56% para o aditivo proposto, e -41% para o aditivo comercial.

4.4.4 Resistência à Tração

Um comportamento similar entre os aditivos comercial e proposto é observado nos resultados da resistência à tração por compressão diametral, Figura 33.

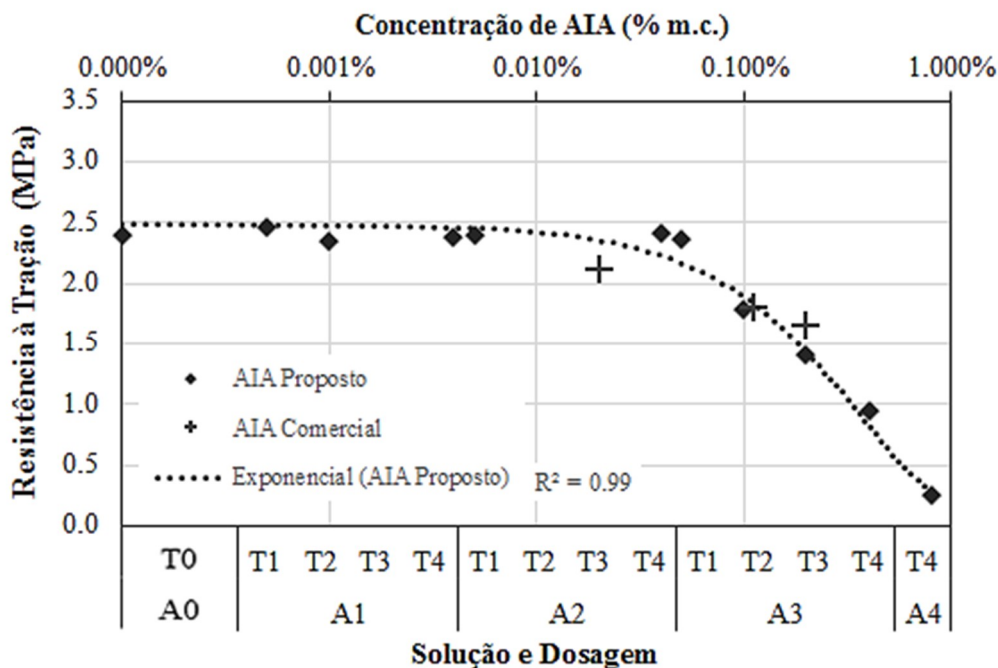


Figura 33 – Resistência à Tração por Compressão Diametral da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.

Após um patamar que se mantém até o tratamento A2T4, a resistência à tração por compressão diametral decresce conforme o aumento da dosagem de AIA. Este comportamento é esperado, uma vez que a resistência diametral é proporcional à resistência à compressão do corpo-de-prova. Com o aumento do teor de ar incorporado, do índice de vazios e, conseqüentemente, das discontinuidades da matriz, a resistência mecânica diminui. O aditivo comercial seguiu o comportamento do aditivo proposto.

4.4.5 Módulo de Elasticidade Estático e Dinâmico

Os resultados para os módulos de elasticidade estático e dinâmico das argamassas são exibidos na Figura 34. Nota-se que para os traços A3T4 e A4T4 não foi possível realizar o ensaio de módulo de elasticidade estático de acordo com a NBR 8522 devido à baixa resistência à compressão destes corpos-de-prova.

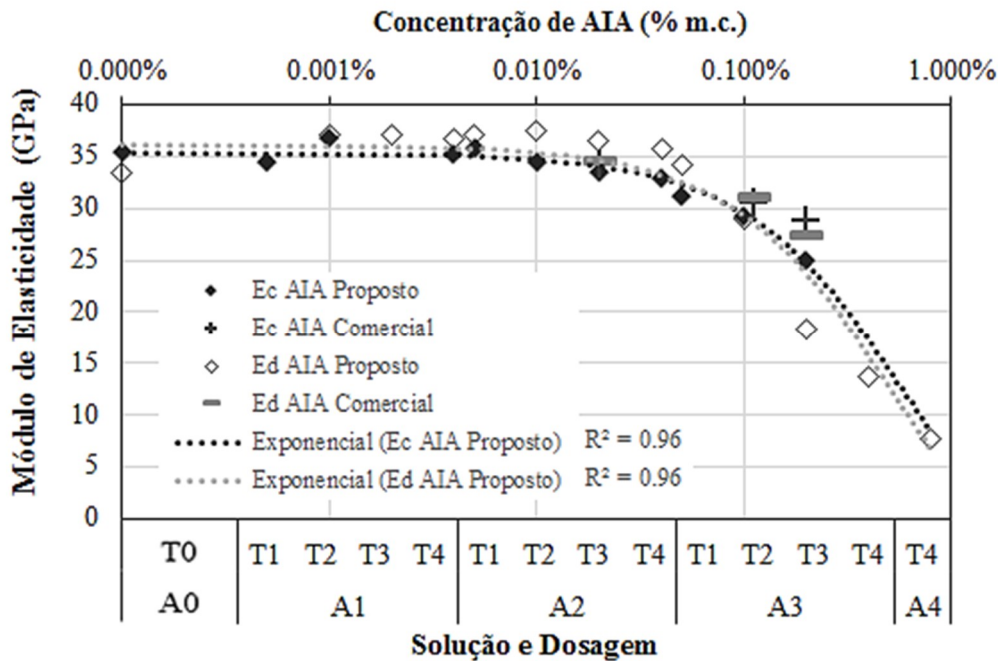


Figura 34 – Módulo de Elasticidade Estático e Dinâmico da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A1T1 a A4T4) e com aditivo comercial.

A partir da análise dos dados do gráfico acima, nota-se que tanto o módulo de elasticidade estático quanto o dinâmico decrescem com o aumento da concentração de AIA a partir da dosagem A2T2, tanto para o aditivo proposto quanto para o comercial. De modo geral, o módulo de elasticidade foi afetado aproximadamente na mesma intensidade que a resistência à compressão. As propriedades elásticas de materiais compósitos variam conforme o volume e o tamanho dos poros, bem como com as interconexões entre eles (Roberts & Garboczi, 2000). A queda dos módulos de elasticidade com o aumento do teor de ar incorporado da matriz deve-se ao aumento das discontinuidades provocadas pelos vazios de ar, bem como de seus tamanhos. À medida que se aumenta a sollicitação, o material inicia uma fratura progressiva, começando pelas regiões com o maior número de poros maiores até aquelas com poros menores (Kumar & Bhattacharjee, 2003). Assim, com o aumento da dosagem de AIA tem-se um compósito com maior deformabilidade, o que reduz o potencial de fissuração da matriz, conforme se vê no resultado dos ensaios de retração, a seguir.

4.4.6 Retração

Para os ensaios de retração ao ar, foram avaliadas as dosagens de maior interesse, considerando-se os resultados de Índice de Consistência e Teor de Ar Incorporado; isto é, a dosagem referência e os traços com aditivo proposto a partir da dosagem A2T4, além dos

comerciais. O comportamento dos corpos-de-prova prismáticos em relação à variação de comprimento e massa estão mostradas na Figura 35 e Figura 36.

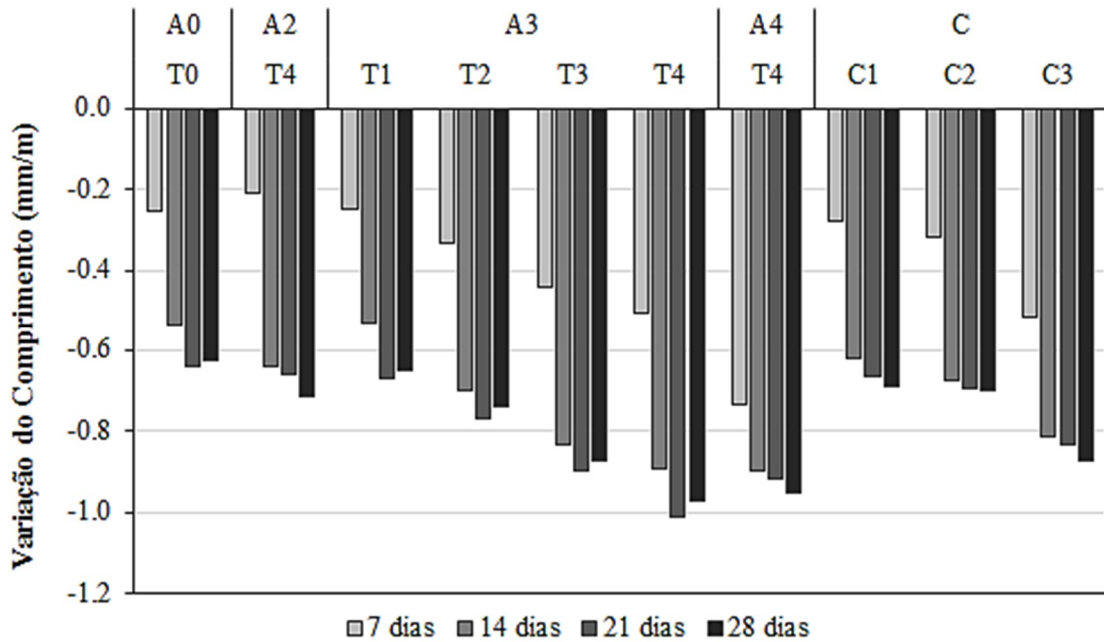


Figura 35 – Variação de Comprimento da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A2T4 a A4T4) e com aditivo comercial (C1, C2 e C3), em relação às suas massas iniciais após desforma, expostas a condições de retração ao ar.

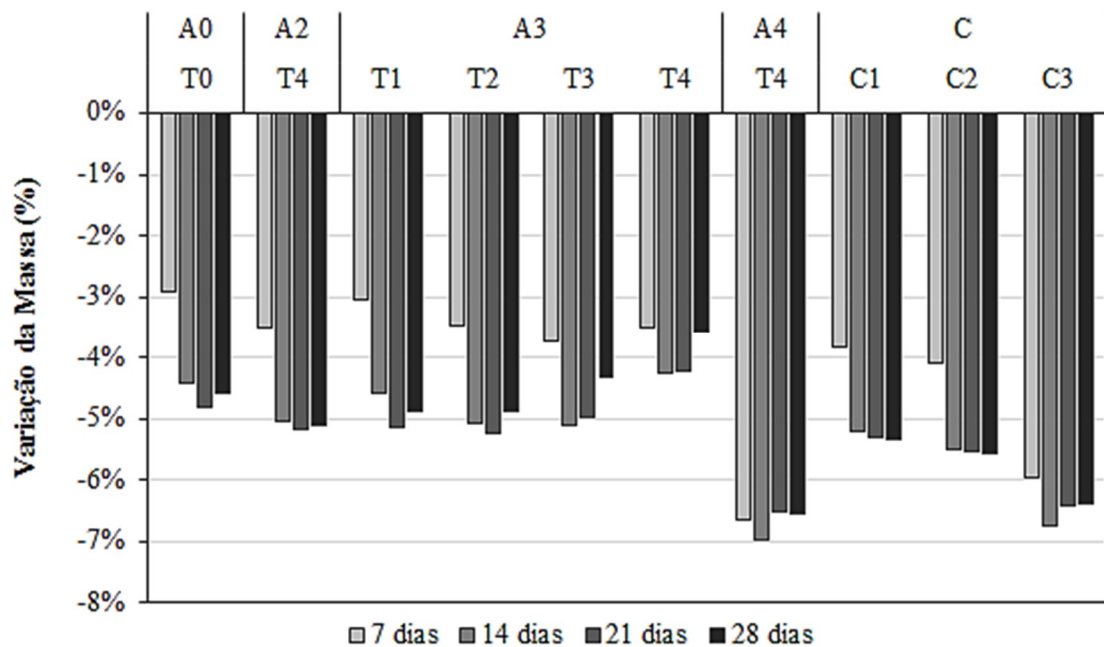


Figura 36 – Variação de Massa da argamassa de referência (A0), com aditivo proposto (A2T4 a A4T4) e com aditivo comercial (C1, C2 e C3), em relação às suas massas iniciais após desforma, expostas a condições de retração ao ar.

É possível observar que, durante o período de secagem ao ar, os corpos-de-prova apresentam retração progressiva até os 21 dias, idade quando atingem um patamar. A partir desta idade, a variação do comprimento e da massa estão condicionados à temperatura e umidade relativa do ar do dia. A variação do comprimento tende a aumentar com o aumento da dosagem de AIA da solução A0 até a A3T4, atingindo o valor de 101,2 mm/m% aos 21 dias. A solução A4T4 está bastante similar à dosagem A3T4, indicando um patamar de retração para dosagens muito altas do aditivo proposto. Para as dosagens comerciais, o comportamento é análogo e os valores alcançados são semelhante aos resultados do aditivo proposto com a mesma concentração de AIA.

No tocante à variação de massa, observou-se variações relativamente menores ao decorrer do tempo. De forma análoga aos resultados de variação de comprimento, os valores de variação de massa se estabilizam aos 14 dias, a partir de quando as alterações se dão conforme a variação das condições atmosféricas do dia. Os tratamentos com aditivo proposto comportaram-se de modo relativamente similar, com exceção do A4T4, que alcançou valores de 6,98% aos 14 dias, e o patamar de variação de massa aos 7. Houve perda de massa aos 28 dias maior da parte dos corpos-de-prova com aditivos comerciais em relação àqueles com aditivo proposto, excetuando-se o A4T4.

A variação de comprimento e massa em relação ao comprimento inicial após desforma é esperada. Este fenômeno é decorrente da taxa de evaporação de água do corpo-de-prova, a retração por secagem. Este tipo de retração é função do índice de vazios e teor de ar incorporado dos traços, ocorrendo em maior intensidade para o traço A4T4, que é a matriz mais permeável (como indicaram os resultados do índice de vazios e massa específica real). Ainda, todos sofreram retração química/autógena, associada ao fenômeno de redução de volume devido à geração dos produtos de hidratação. Este tipo de retração ocorre em todas as matrizes cimentícias pois os produtos de hidratação do cimento têm menor volume que a soma dos volumes da água e do cimento que os formam; e ocorre durante toda a hidratação da matriz. A análise dos gráficos sugere que a retração química foi tanto maior quanto maior a dosagem de AIA, pois a variação de comprimento aumentou enquanto a variação de massa manteve-se aproximadamente constante para os traços A0 a A3T3. Essa hipótese é sustentada pelo afastamento das partículas de cimento com a maior concentração de moléculas de surfactantes adsorvidas, retardando as reações de hidratação, que então provocam uma maior retração química ao longo dos 28 dias.

Ainda, o ensaio da curva de calor de hidratação sugere um menor efeito da retração térmica nas matrizes com maior concentração de AIA. Entretanto, como este tipo de retração surte efeito nas primeiras horas de cura (devido à liberação de energia a partir das reações de hidratação do cimento), e os corpos-de-prova do ensaio de retração são desmoldados após 48h, não há como verificar a fração de contribuição deste tipo de retração na metodologia da NBR 15261, adotada para este ensaio.

Embora os corpos-de-prova tenham sido submetidos a condições ambientais mais desfavoráveis do que aquelas prescritas pela norma NBR 15261, ainda assim todos os resultados mantiveram-se dentro do limite para aditivos incorporadores de ar da NBR 11768. A NBR 15261, que apresenta a metodologia de ensaios de variação dimensional, prescreve uma umidade relativa do ar fixa a 60% ($\pm 5\%$) e temperatura de 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) na câmara durante os 28 dias de realização do ensaio. Entretanto, para melhor avaliar o comportamento das matrizes aditivadas em condições de serviço, optou-se por submetê-las à secagem em contato com o ar atmosférico, sem qualquer alteração artificial das condições térmicas e de umidade. Assim, durante os 28 dias de ensaio, foram registradas temperaturas variando entre 17,0°C e 33,3°C, e umidade relativa do ar de 34% a 76%. Não obstante, nenhum corpo-de-prova excedeu o limite de 120% de retração ou variação absoluta de 0,006 mm, como mostra a tabela abaixo.

Tabela 4 – Variação absoluta de comprimento dos corpos-de-prova, após 28 dias de secagem ao ar atmosférico

Solução	Traço	# CP	ΔL 28 dias (mm)	ΔL Médio (mm)
A0	T0	1	-0.00017	-0.00016
		2	-0.00015	
		3	-0.00016	
A2	T4	1	-0.00018	-0.00018
		2	-0.00018	
		3	-0.00018	
A3	T1	1	-0.00016	-0.00016
		2	-0.00016	
		3	-0.00017	
	T2	1	-0.00018	-0.00018
		2	-0.00019	
		3	-0.00018	
	T3	1	-0.00023	-0.00022
		2	-0.00021	
		3	-0.00022	
	T4	1	-0.00024	-0.00024
		2	-0.00025	

A4	T4	1	-0.00024	-0.00024
		2	-0.00023	
		3	-0.00024	
C	C1	1	-0.00017	-0.00017
		2	-0.00017	
		3	-0.00017	
	C2	1	-0.00018	-0.00018
		2	-0.00017	
	C3	1	-0.00022	-0.00022
		2	-0.00021	
		3	-0.00022	

Não foram observadas fissuras em nenhum corpo-de-prova, nem mesmo naqueles com as maiores variações de comprimento. Este fato pode ser justificado pelo aumento da dosagem de AIA, que resulta em maiores valores de retração, também levar à redução do módulo de elasticidade, o que diminui tendência de fissuração da matriz (Turatsinze, et al., 2007). Por sua vez, uma matriz com baixo nível de fissuras e microfissuras representa uma matriz mais durável.

4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

A análise morfológica e microestrutural das matrizes endurecidas foi realizada através de um scanner de alta performance, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

4.5.1 Análise Morfológica

As Figura 37, Figura 38 e Figura 39, a seguir, mostram as seções obtidas com scanner de alta resolução e MEV, exibindo o sistema de poros de matrizes cimentícias com baixa (A0 e A1T4) concentração de AIA proposto.

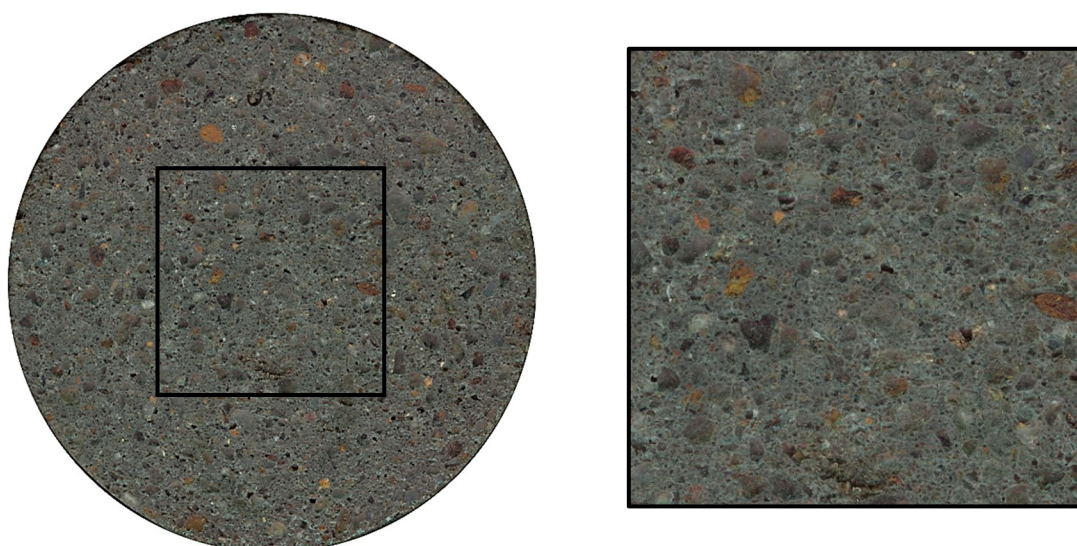


Figura 37 – Traço A0 – Aumento de 1,4x e 3x

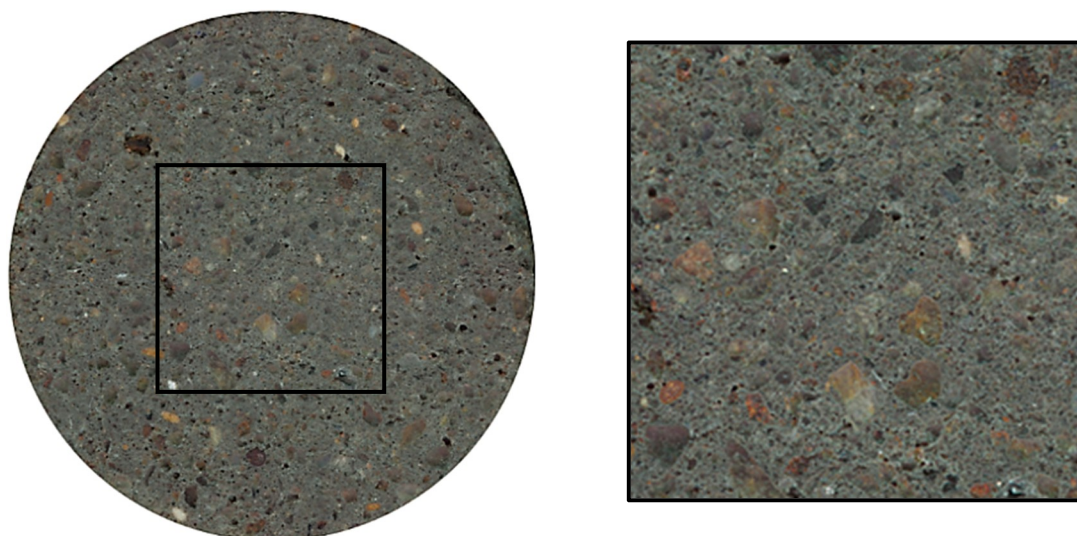


Figura 38 – Traço A1T4 – Aumento de 1,4x e 3x

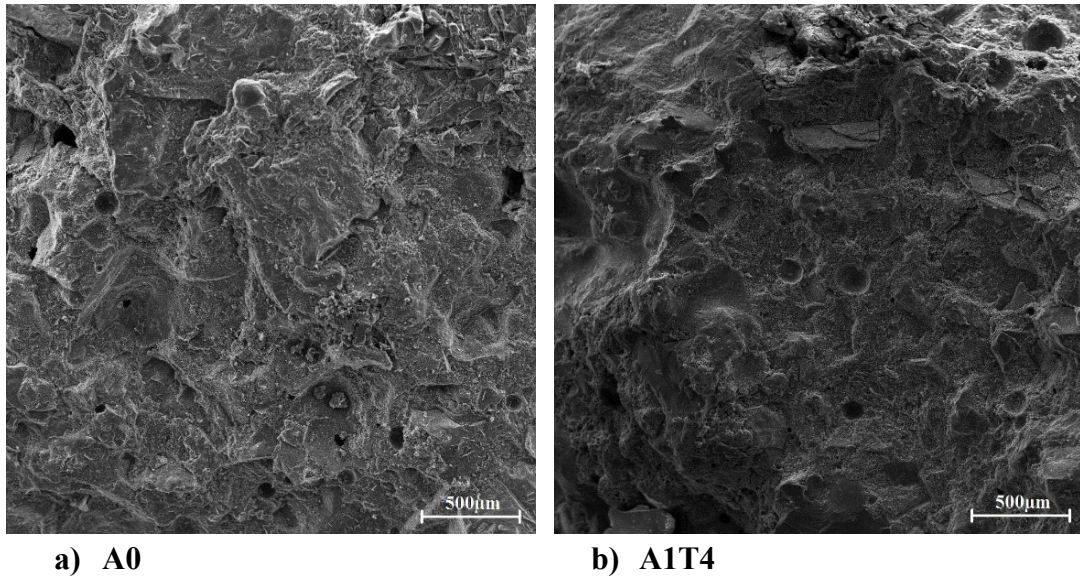
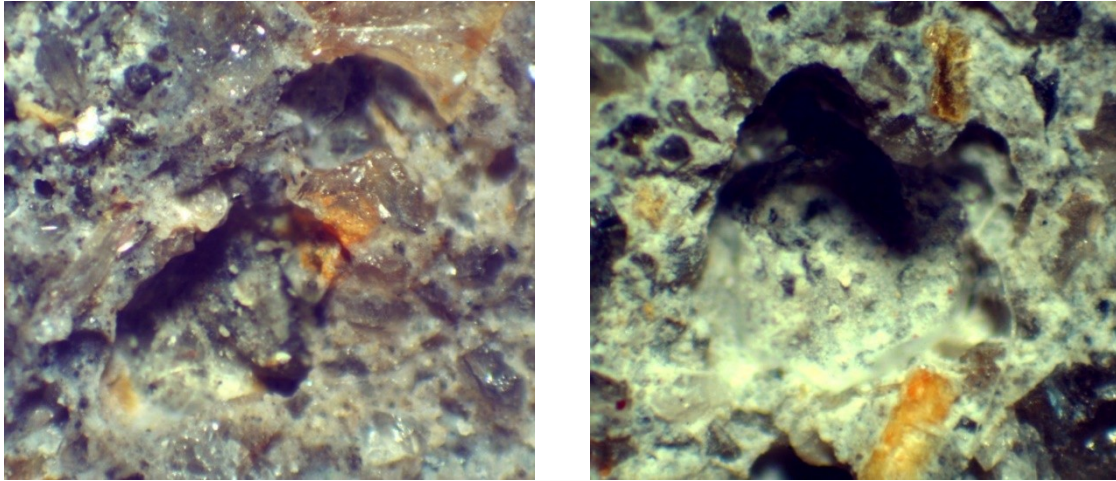


Figura 39 - MEV de argamassas com baixa concentração de AIA proposto, A0 e A1T4, com aumento de 100x.

As seções típicas mostradas na Figura 37 e Figura 38, obtidas através do scanner de alta resolução, e na Figura 39, obtida com MEV, mostram os efeitos da adição de incorporadores de ar na matriz cimentícia. A matriz de referência e as matrizes com baixa dosagem de aditivo (A0, A1T1 a A2T3) apresentam poros maiores, mais escassos, bem espalhados e mais angulosos, deixando áreas amplas de matriz íntegra. Os agregados estão mais justapostos na matriz, o que inclusive sugere melhor desempenho mecânico, como foi verificado (Figura 32). Esta observação reforça o entendimento que não existe matriz livre de vazios de ar incorporado, uma vez que os vazios são consequência do traço e do processo de mistura dos ingredientes, como explicado na seção 2.2.2 – Mecanismos de Incorporação de Ar.

Os vazios de maior tamanho são justificados pela ausência de uma concentração suficiente de moléculas de surfactantes. Sem elas, bolhas de ar de menor tamanho formados pela peneira tridimensional de agregados não adquirem estabilidade suficiente e coalescem, isto é, se unem em vazios maiores, além de emergir para a superfície do corpo-de-prova e se desfazerem. Cabe notar que os poros dos traços com baixa dosagem de aditivo em geral se encontram nas vizinhanças dos agregados (Figura 40a)).



a)

b)

**Figura 40 – Poros típicos observados com microscópio óptico com aumento de 45x:
a) matriz com baixa dosagem de aditivos, na qual o vazio ocorre nas vizinhanças do agregado (em escuro); b) matriz com alta dosagem de aditivos, na qual o poro é envolvido por pasta de cimento (em claro).**

Da Figura 41 à Figura 45, a seguir, são mostradas as seções obtidas com scanner de alta resolução e MEV, exibindo o sistema de poros de matrizes cimentícias com média (A2T4 a A3T3) concentração de AIA proposto.

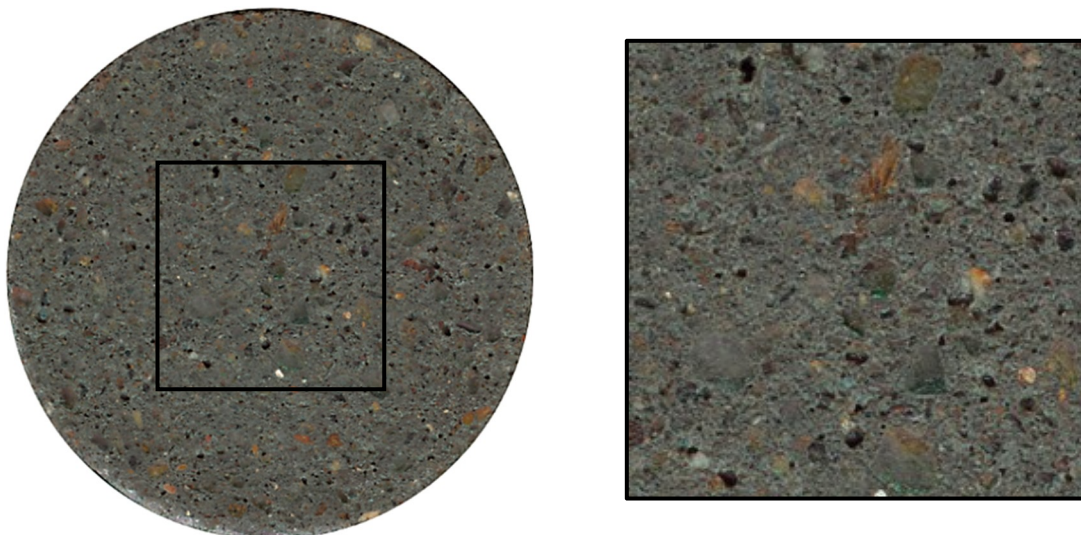


Figura 41 – Traço A2T4 – Aumento de 1,4x e 3x

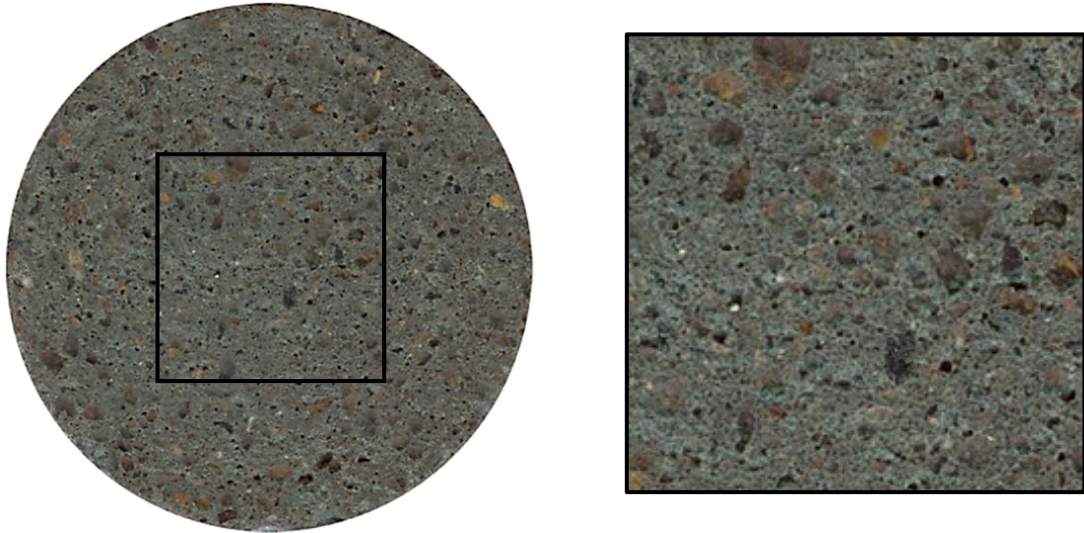


Figura 42 – Traço A3T1 – Aumento de 1,4x e 3x

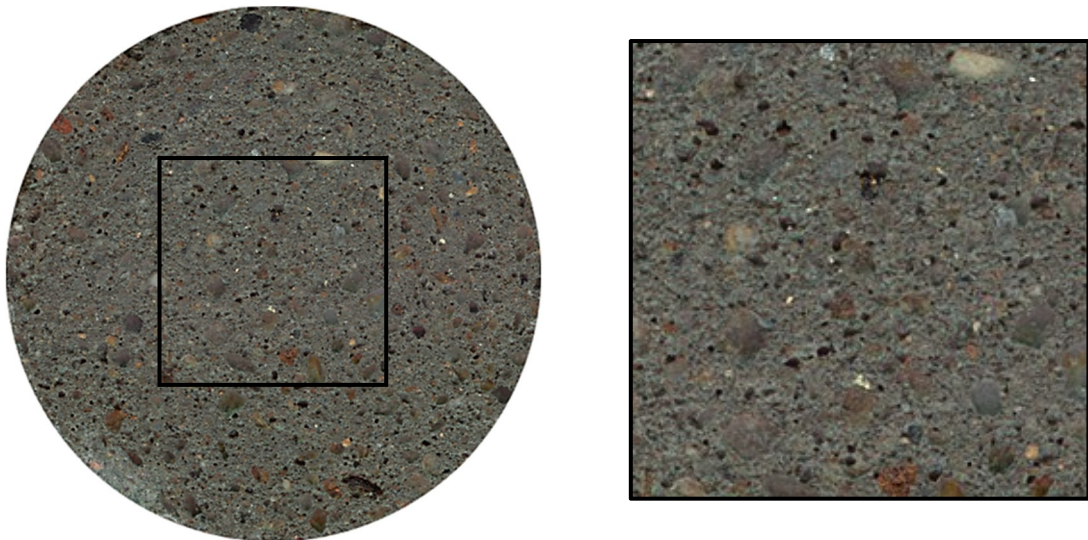


Figura 43 – Traço A3T2 – Aumento de 1,4x e 3x

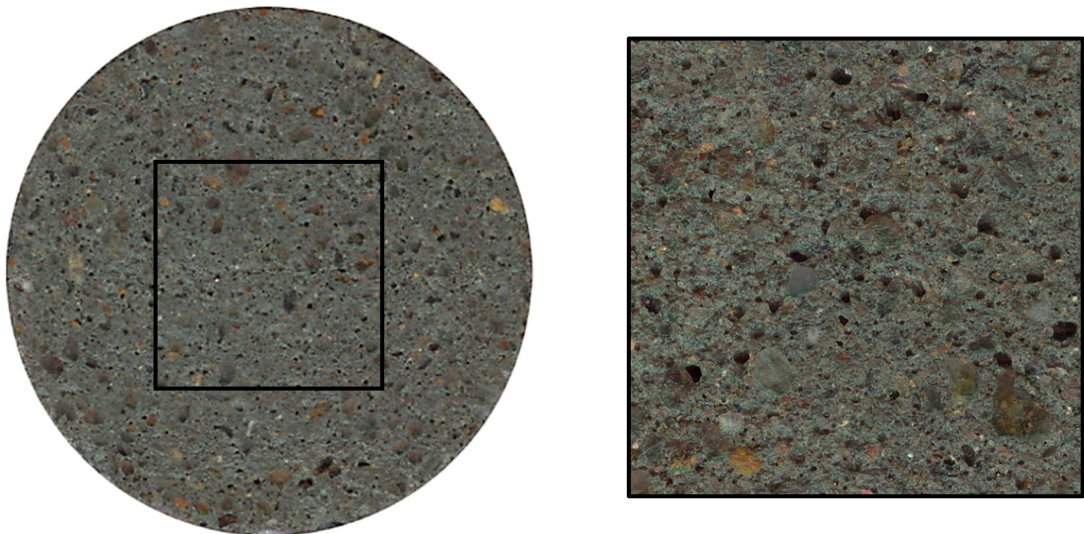


Figura 44 – Traço A3T3 – Aumento de 1,4x e 3x

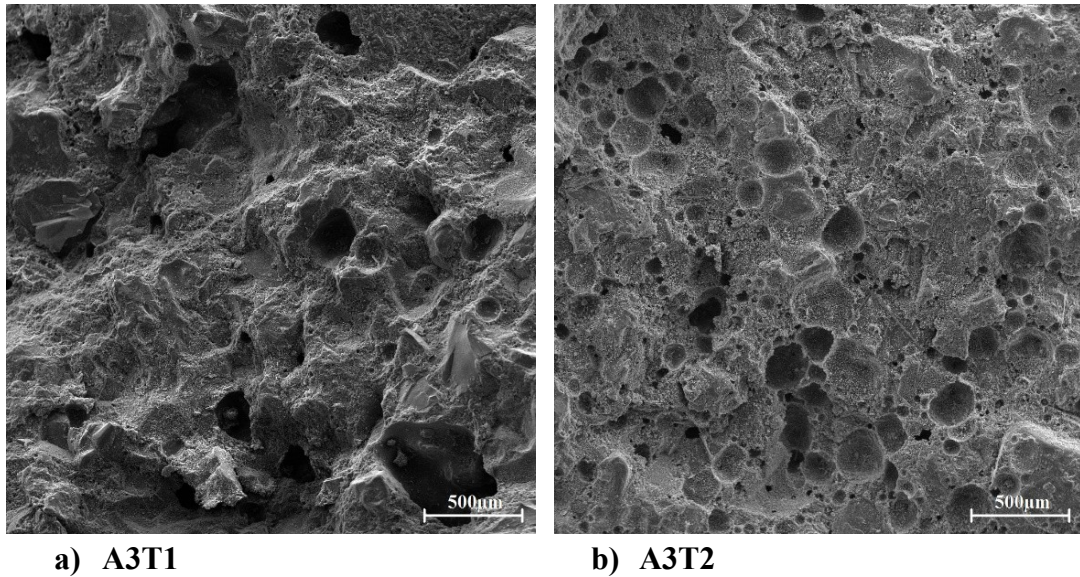


Figura 45 - MEV de argamassas com média concentração de AIA proposto, A3T1 e A3T2, com aumento de 100x.

Por sua vez, os vazios das seções com dosagem intermediária de surfactante (A2T4, A3T1, A3T2 e A3T3) são menores, bem distribuídos pela matriz e menos angulosos. A partir destas dosagens, observa-se na Figura 40b) que os poros estão envolvidos por pasta de cimento, e não necessariamente se encontram nas vizinhanças dos agregados. Isso é resultado do aumento da concentração de moléculas de surfactante na mistura, que são adsorvidas pelas partículas de cimento e orientam sua ramificação apolar no sentido de formação dos vazios de ar incorporado vistos no microscópio. O aumento do número de poros e a redução do seu tamanho médio também é consequência da presença de moléculas de surfactante, que impedem a coalescência dos vazios, quando formados, e sua movimentação para a superfície do corpo-de-prova. Até estas concentrações de AIA, a permeabilidade da matriz não é afetada, como mostrado no resultado de Índice de Vazios (Figura 30).

A Figura 46, Figura 47 e Figura 48, a seguir, são mostradas as seções obtidas com scanner de alta resolução e MEV, exibindo o sistema de poros de matrizes cimentícias com alta (A3T4 e A4T4) concentração de AIA proposto.

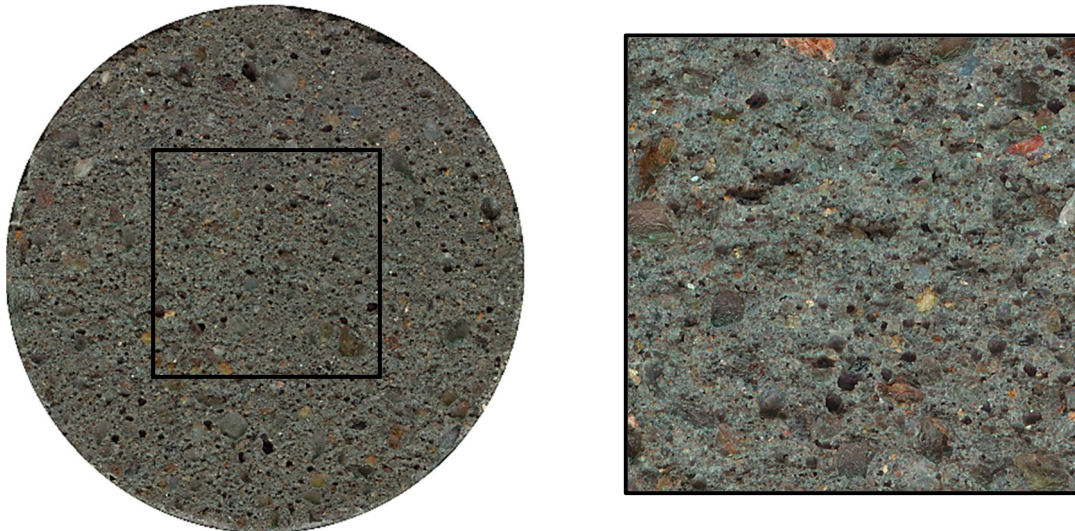


Figura 46 – Traço A3T4 – Aumento de 1,4x e 3x

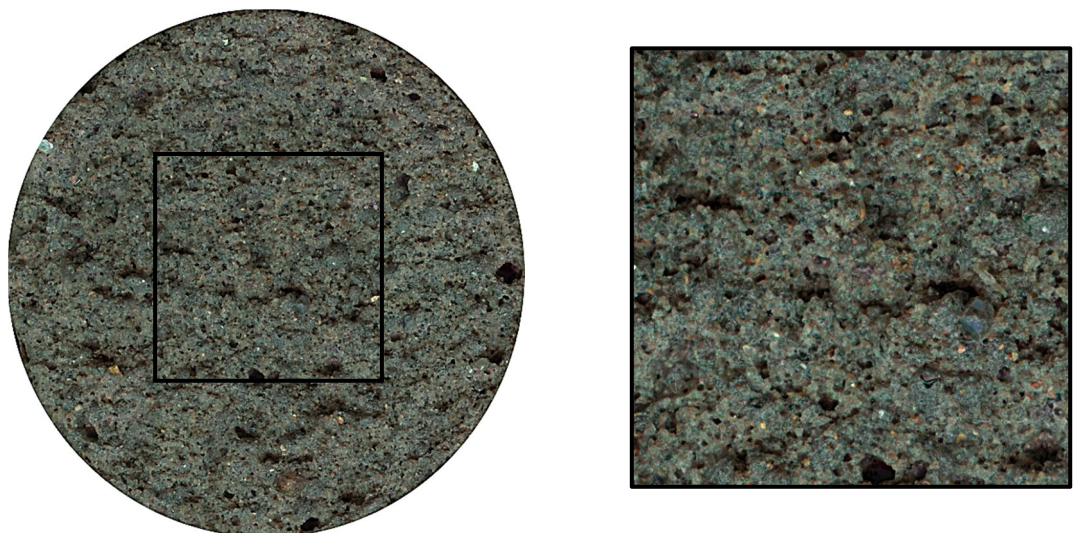
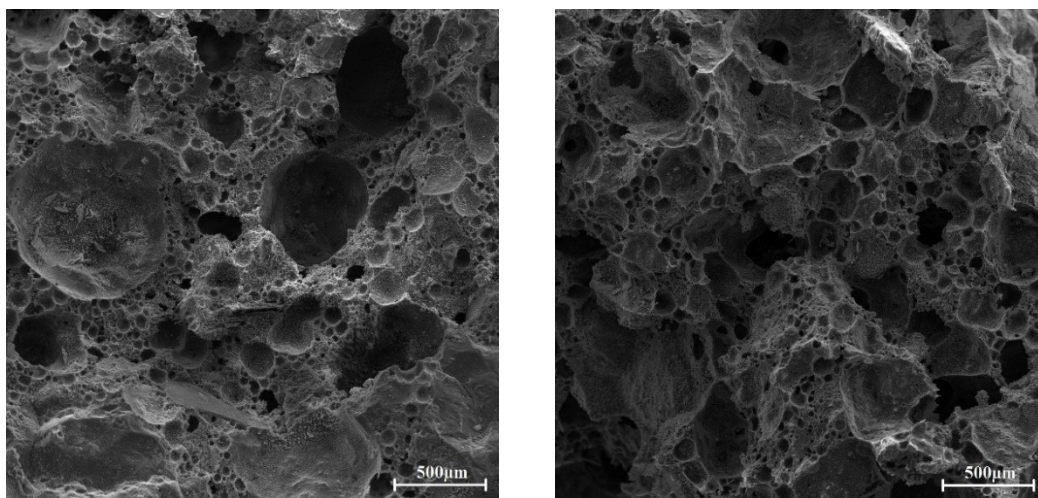


Figura 47 – Traço A4T4 – Aumento de 1,4x e 3x



a) A3T4

b) A4T4

Figura 48 - MEV de argamassas com alta concentração de AIA proposto, A3T4 e A4T4, com aumento de 100x.

Por fim, as seções das matrizes com maior dosagem de aditivo (A3T4 e A4T4) se apresentaram frágeis e quebradiças, devido ao alto teor de ar incorporado. As seções, portanto, não estão exatamente planas como nos demais casos. Apesar deste fato, é possível observar um sistema de poros numeroso, com vazios de diferentes tamanhos e bem distribuídos pela matriz. São observados microporos nas bordas de poros maiores; e também se nota que os agregados estão mais espaçados entre si, provavelmente devido a microporos internos que os separam. Esta configuração é devida à ampla disponibilidade de moléculas de surfactante, que produzem um sistema de vazios extremamente estável e, portanto, originam uma matriz extremamente porosa, o que compromete sua resistência mecânica (Figura 32) e estanqueidade (Figura 30). A partir do traço A3T4, o volume de poros não se altera significativamente, indicando que a solução de surfactantes encontrou seu ponto de concentração crítica, e passa a produzir micelas ao invés de formar novos vazios.

De modo geral, observou-se que à medida em que se aumentava a dosagem de surfactante, os vazios de ar incorporado gradualmente aumentavam em quantidade, ao mesmo tempo que se espalhavam mais pela seção, diminuindo sua área íntegra.

A Figura 49 e Figura 50 mostram as seções obtidas com scanner de alta resolução e MEV, exibindo o sistema de poros de matrizes cimentícias com baixa (C1) concentração de AIA comercial.

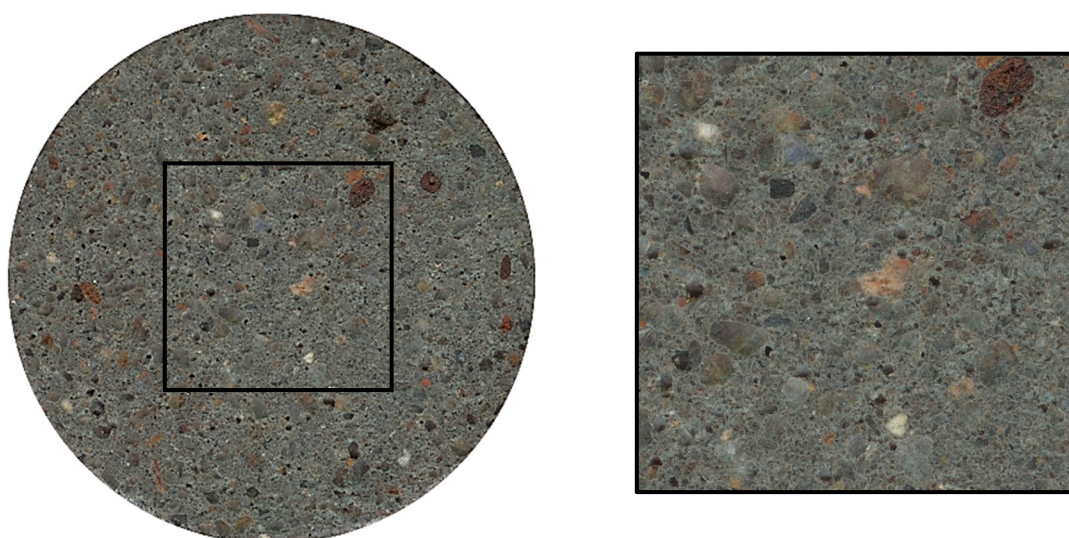


Figura 49 – Traço C1 – Aumento de 1,4x e 3x

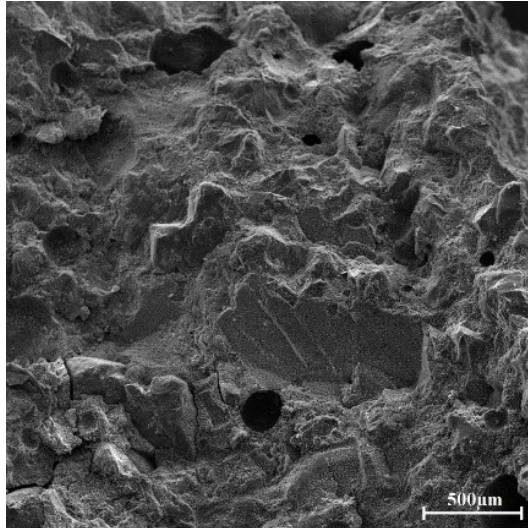


Figura 50 - MEV da argamassas com baixa concentração de AIA comercial, C1, com aumento de 100x.

As imagens a seguir (Figura 51, Figura 52 e Figura 53) mostram as seções obtidas com scanner de alta resolução e MEV, exibindo o sistema de poros de matrizes cimentícias com média (C2 e C3) concentração de AIA comercial.

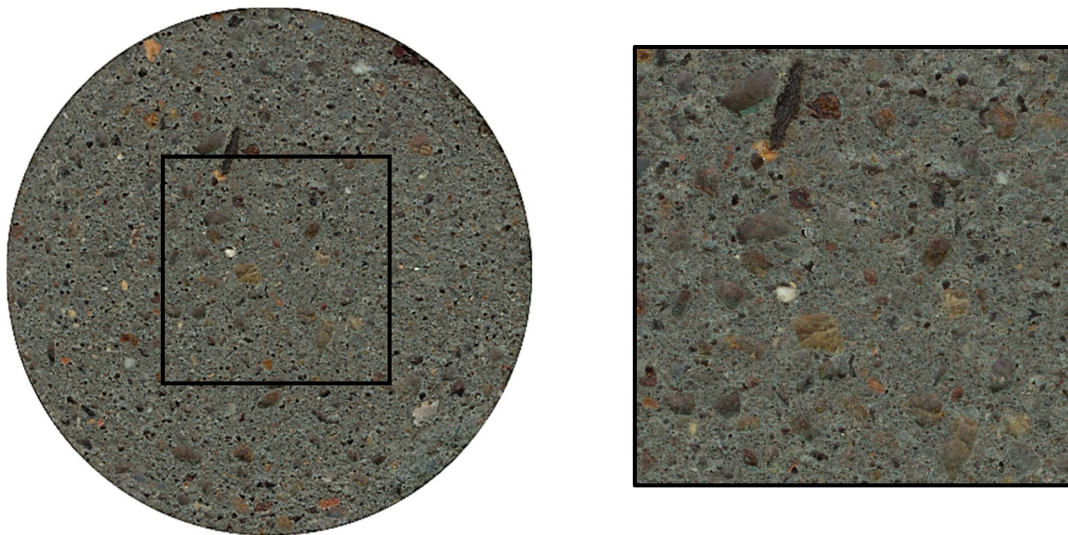


Figura 51 – Traço C2 – Aumento de 1,4x e 3x

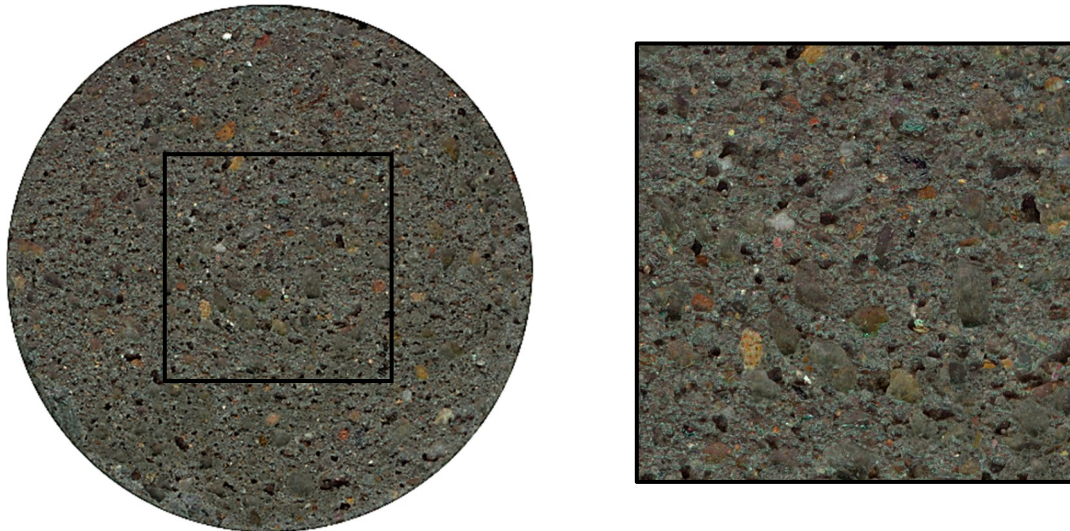
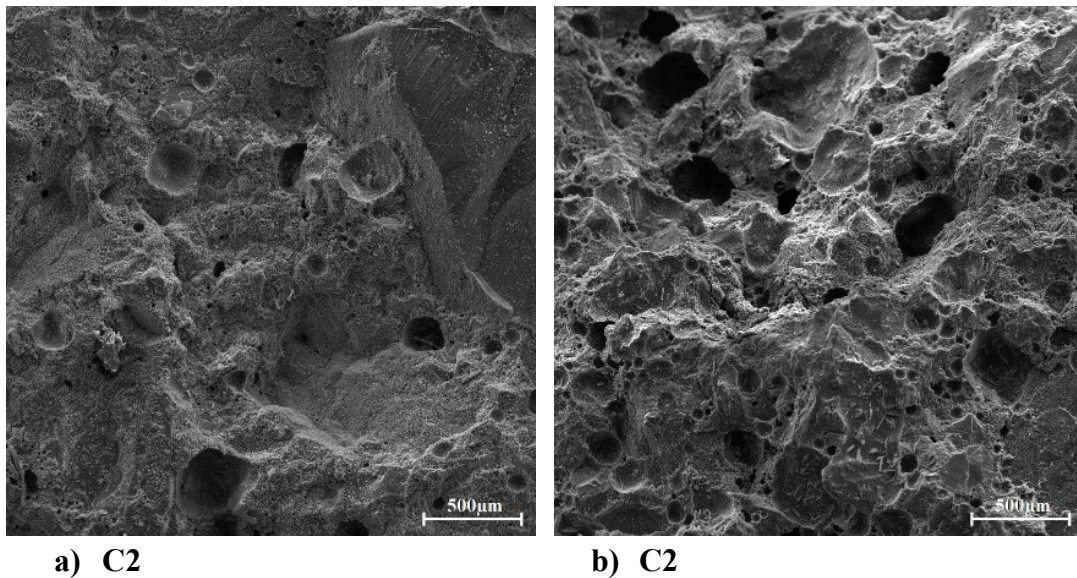


Figura 52 – Traço C3 – Aumento de 1,4x e 3x



a) C2

b) C2

Figura 53 - MEV de argamassas com média concentração de AIA comercial, C2 e C3, com aumento de 100x.

As análises das seções com AIA comercial (C1, C2 e C3), resultaram em observações semelhantes às dos aditivos propostos com dosagem similar (A1T3, A3T2 e A3T3).

Resumindo as observações, a Figura 54 exhibe a porcentagem de poros sobre a área total da seção no estado endurecido.

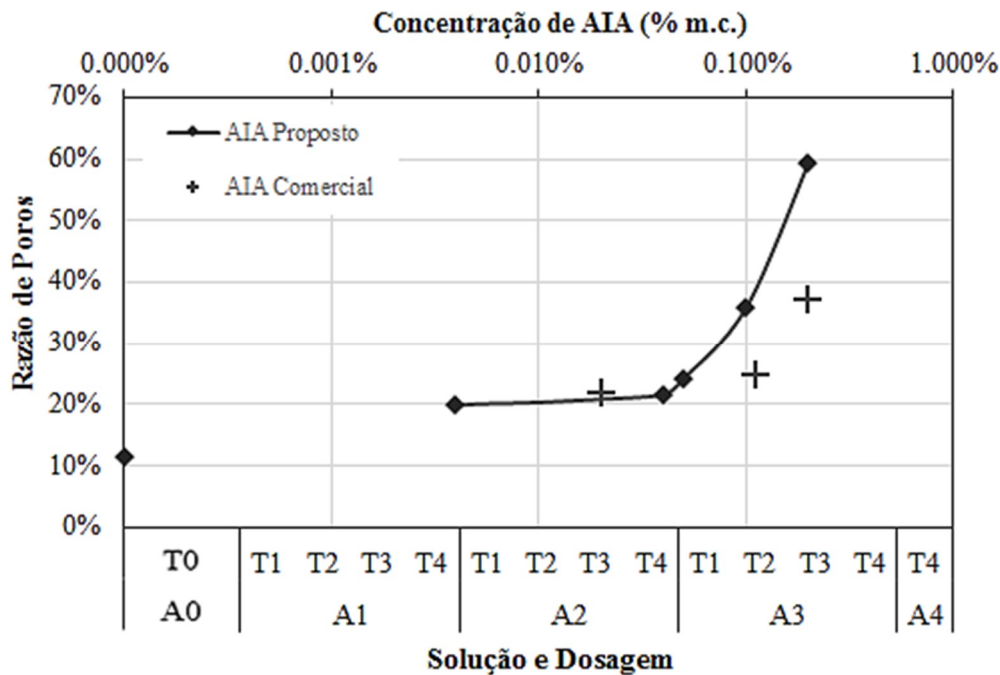


Figura 54 – Razão de Poros sobre a área total da seção. Esta análise não foi realizada para os traços A3T4 e A4T4 devido à irregularidade da seção destas amostras.

Como esperado, a razão de poros aumenta com o aumento da dosagem de surfactantes, mais expressivamente para os traços com dosagem intermediária de AIA. A seção do traço A3T3 tem em média 59.4% da sua superfície coberta por poros. A mesma tendência foi observada para os traços com AIA comercial. O comportamento da curva para o AIA proposto foi similar aos resultados de Teor de Ar Incorporado (Figura 29), embora o AIA comercial não tenha atingido os mesmos níveis. Esta relação indica que o AIA proposto tem uma capacidade de estabilizar os vazios de ar mais significativa do que o AIA comercial. Dessa forma, os poros incorporados durante a mistura se mantêm após o endurecimento da matriz com AIA proposto, indicando uma boa qualidade do aditivo. Todos os traços apresentaram um desvio padrão inferior a 4.9% de razão de poros. As seções dos corpos-de-prova dos traços A3T4 e A4T4 eram muito irregulares, devido à alta porosidade e baixa resistência, para permitir a aplicação desta metodologia.

Similarmente, a Figura 55 mostra a quantidade relativa de poros de uma dada faixa de raios sobre o total de poros identificados.

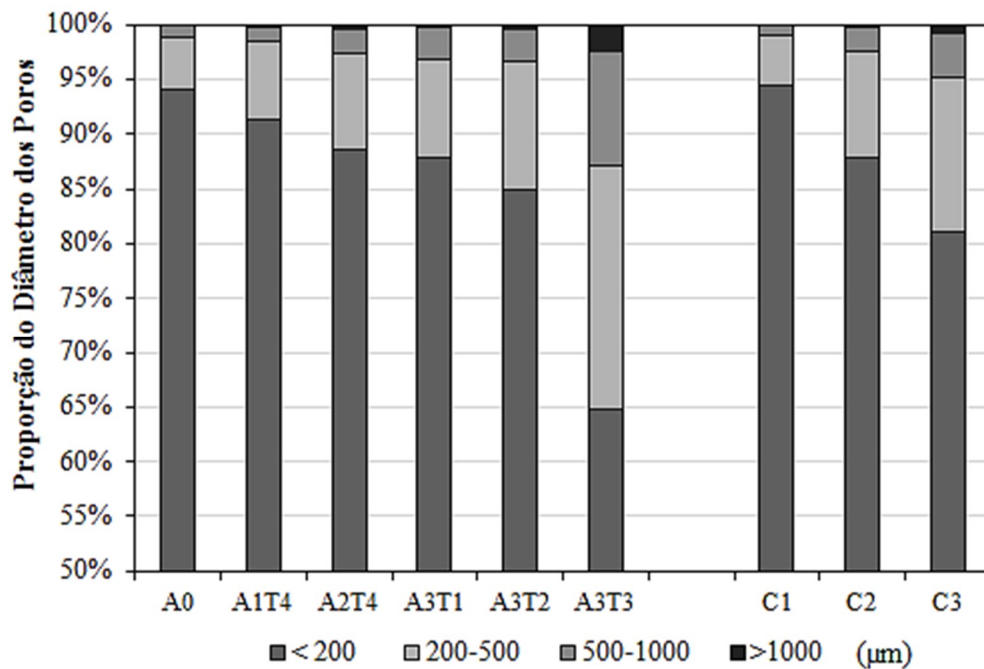


Figura 55 – Proporção relativa do diâmetro dos poros. Esta análise não foi realizada para os traços A3T4 e A4T4 devido à irregularidade da seção destas amostras.

A argamassa de referência, A0, apresenta 94% dos seus poros com diâmetro inferior a 200 μm . Com o aumento da concentração de AIA, a fração de poros pequenos diminui expressivamente e a fração de poros com raios maiores aumenta, culminando em quase 13% dos poros do traço A3T3 com diâmetro superior a 1000 μm . Comportamento similar foi observado nas matrizes com aditivo comercial. Entretanto, observa-se que para concentrações de aditivo similares intermediárias (A3T2 e C2; A3T3 e C3) o sistema de poros formado pelo AIA comercial possui diâmetros relativamente menores. Poros de maiores dimensões comprometem a integridade da matriz e são responsáveis pela queda da resistência mecânica, como se observou no resultado deste parâmetro na Figura 32 (Zhao, et al., 2014).

4.5.2 Análise Microestrutural

As imagens a seguir, produzidas com o MEV em aumento de 10.000x, mostram a superfície dos poros com AIA proposto para diversas concentrações (Figura 56), em especial o invólucro de hidratação ao seu redor.

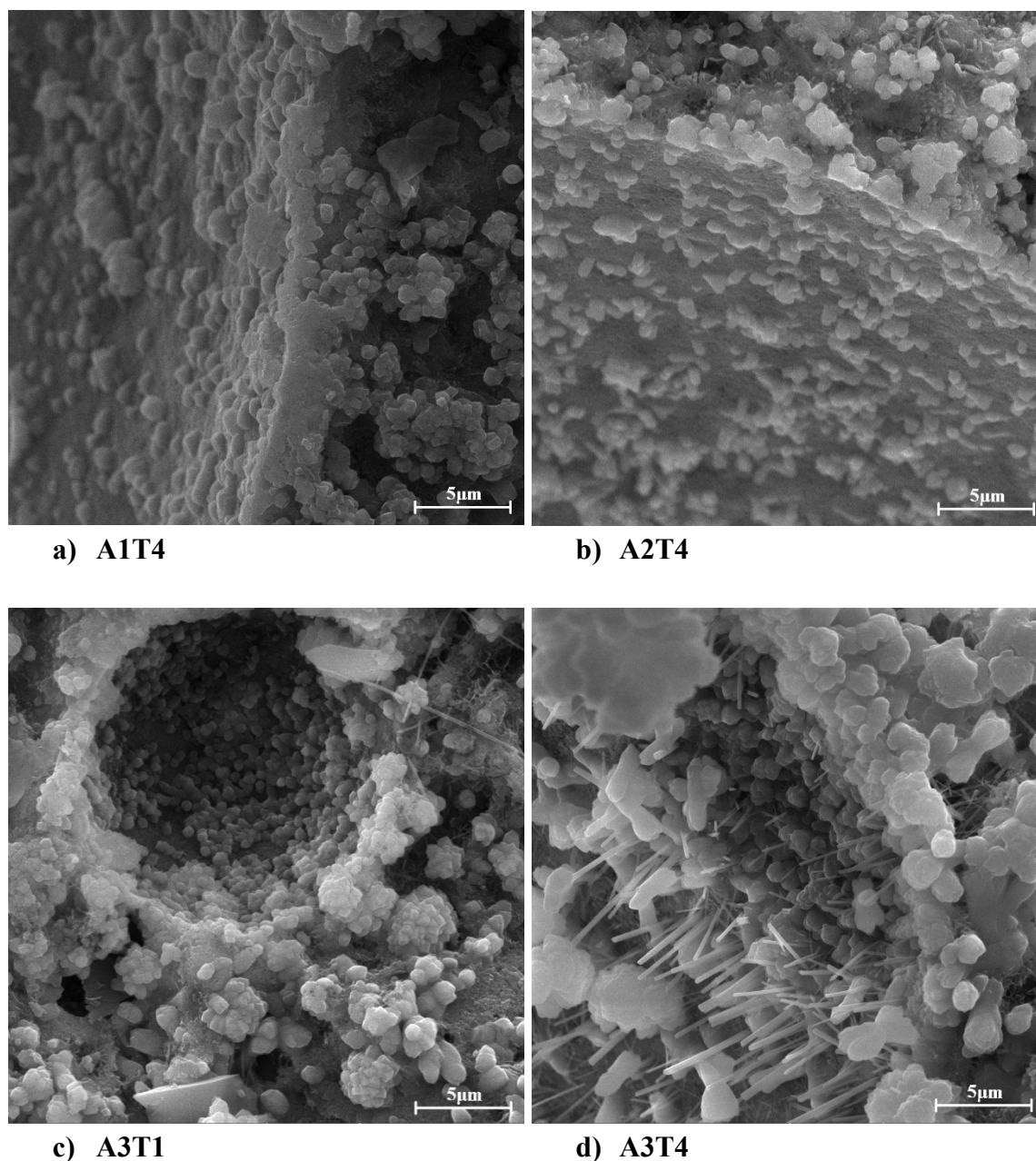
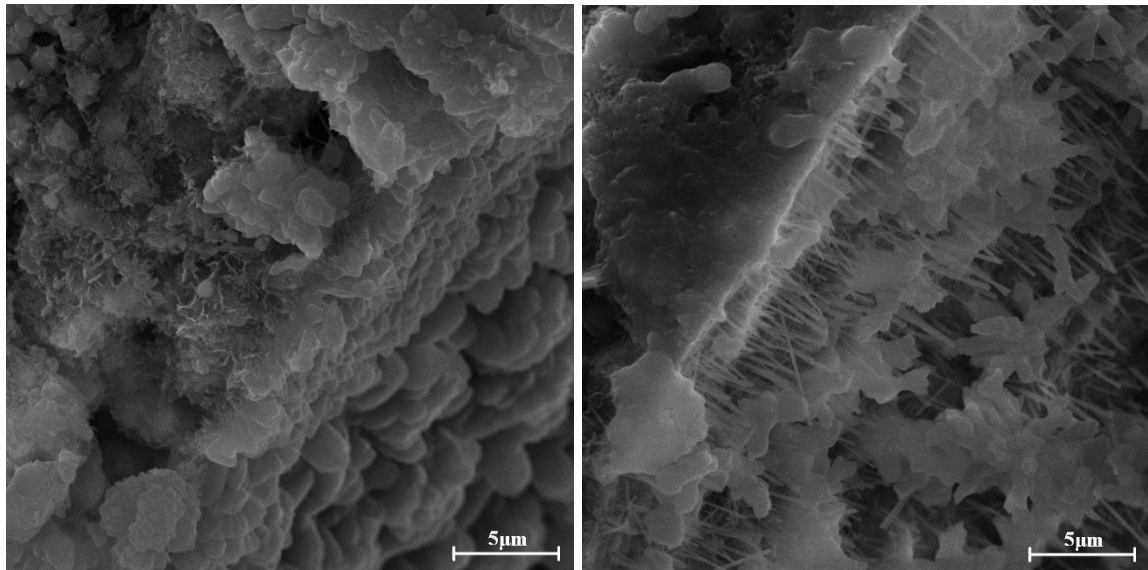


Figura 56 - MEV das argamassas com aditivo proposto, aumento de 10.000x

As imagens a seguir, produzidas com o MEV em aumento de 10.000x, mostram a superfície dos poros com AIA comercial para diversas concentrações (Figura 57), em especial o invólucro de hidratação ao seu redor.



a) C1

b) C3

Figura 57 - MEV das argamassas com aditivo comercial, aumento de 10.000x

A concentração de produtos de hidratação do cimento no invólucro é claramente visível em todos os traços, com aditivo proposto ou comercial. Ela é seguida por uma zona de transição entre o invólucro e o resto da matriz, na qual a concentração de produtos de hidratação é menor. A zona de transição aparenta ser mais larga para traços com maior concentração de AIA (A3T4 e C3). Pesquisadores afirmam unanimemente que o invólucro de hidratação, formado pela superposição de cristais volumétricos, consiste de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Estruturas lamelares de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) podem ser identificadas na Figura 56c). Foram observados na Figura 56d) e Figura 57b) alguns cristais em forma de agulha que também são, possivelmente, hidróxidos de cálcio, como também observado por Atahan et al. (2008) e Ley et al. (2009).

Em altas dosagens de AIA, nota-se que o vazio está preenchido mais expressivamente com produtos de hidratação. Esse fato é provavelmente devido à maior porosidade do invólucro, à presença de canais capilares e microporos nas vizinhanças dos poros, além da maior facilidade do fluxo de água entre eles. Cabe mencionar que o preenchimento dos poros pode comprometer a durabilidade da matriz aos ciclos de congelamento (Atahan et al., 2008, Chatterji, 2003). De modo geral, a porosidade do invólucro permite a difusão do ar para fora do vazio, aumentando a quantidade de poros de maior diâmetro e comprometendo a resistência mecânica (Ley, et al., 2009). Assim, não apenas o volume de ar incorporado da matriz, como também a porosidade do invólucro de hidratação, foram provavelmente responsáveis pela formação dos poros de grandes dimensões que provocaram queda na resistência mecânica de matrizes com AIA proposto e AIA comercial.

4.5.3 Análise Química

A análise química por EDS foi efetuada em pontos e linhas selecionados arbitrariamente em poros das amostras A3T1. A Figura 58 mostra os pontos e a linha com configuração típica observada. A Figura 59 mostra os resultados do MEV/EDS para os pontos 1 (no interior do poro) e 5 (na borda do poro); e a Figura 60 mostra a variação da concentração de elementos químicos ao longo da Linha 1 traçada na Figura 58.

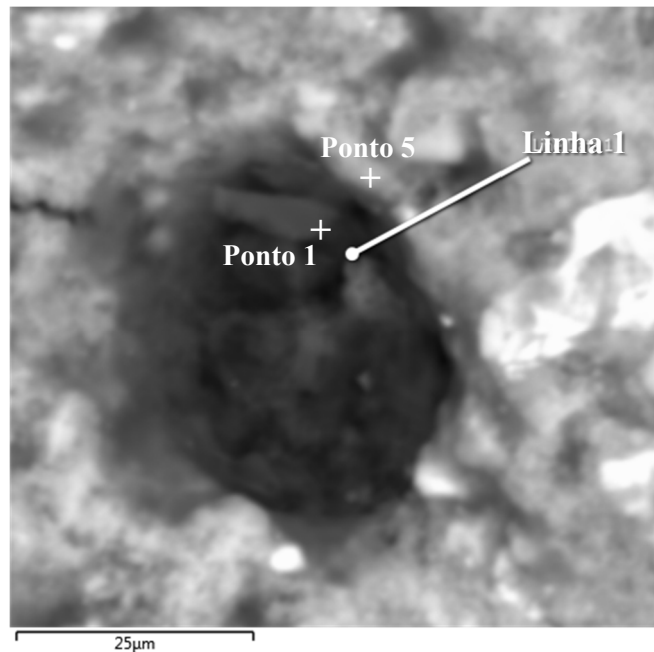


Figura 58 – Pontos e Linha de análise química por EDS na amostra A3T1

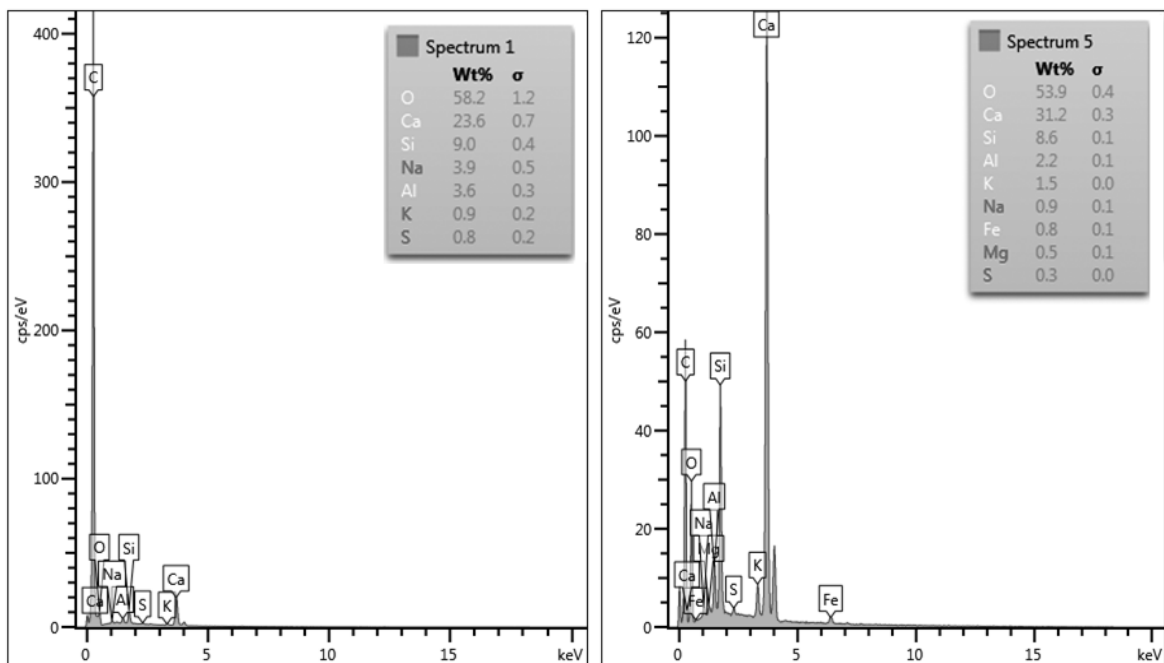


Figura 59 – EDS dos pontos 1 e 5 da amostra A3T1, respectivamente

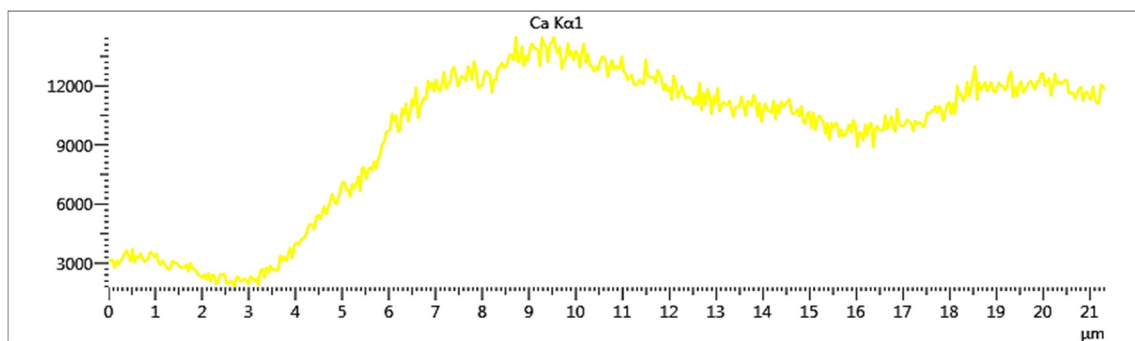
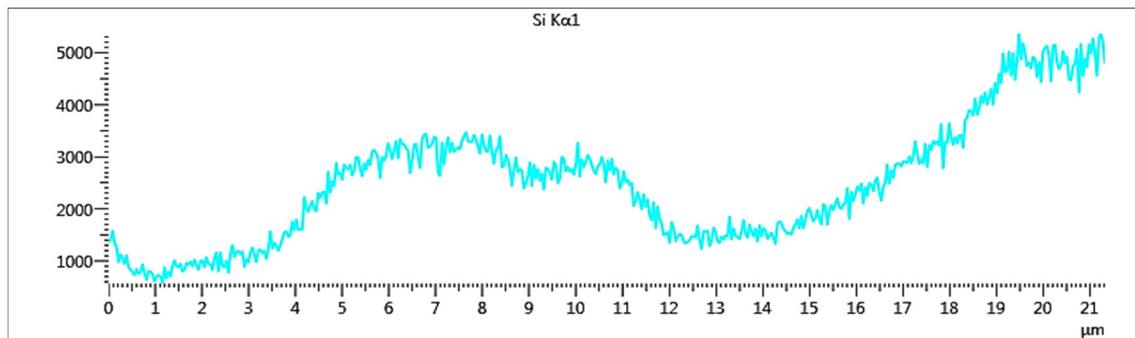
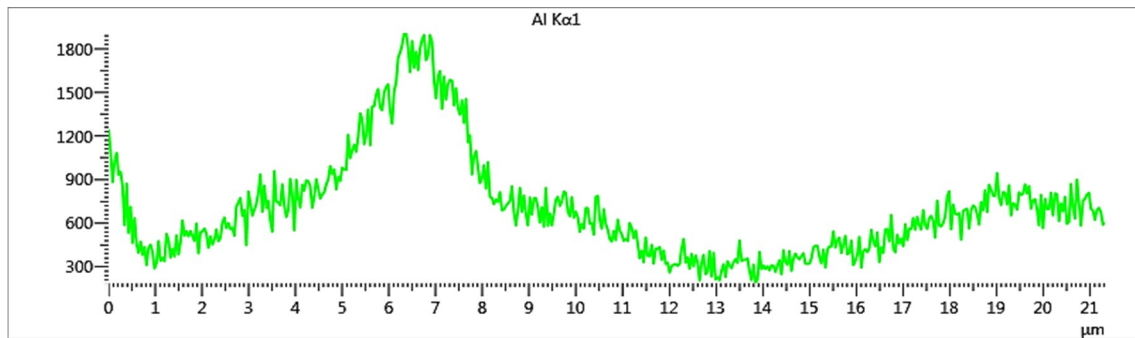
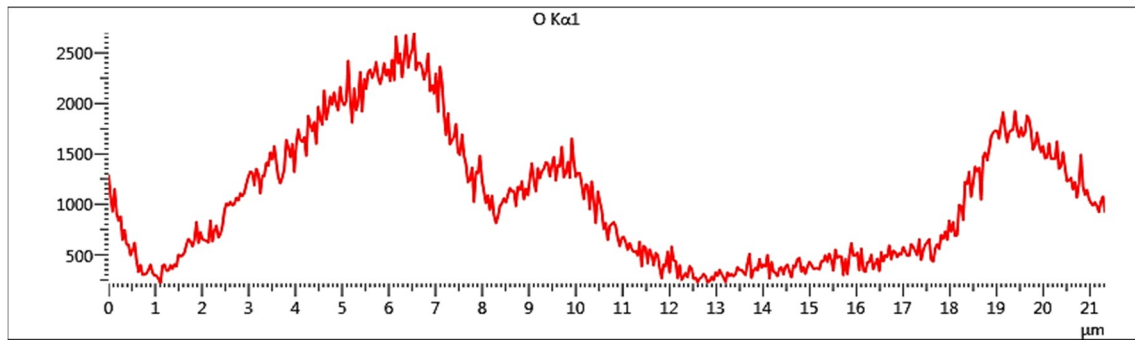
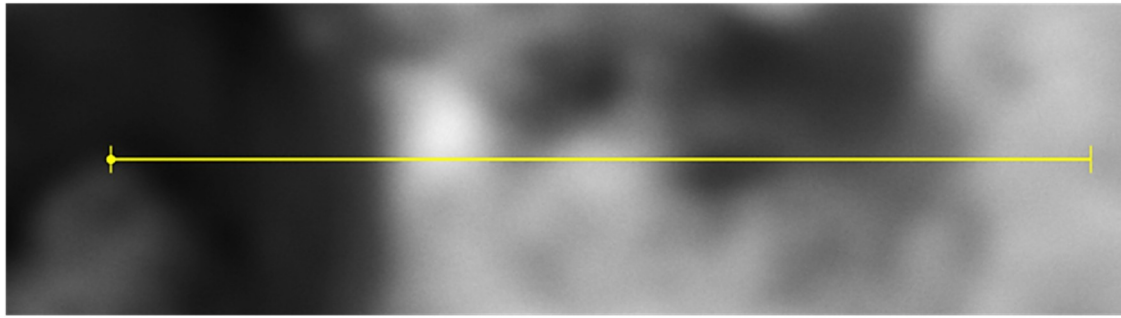


Figura 60 – Resultados da EDS da Linha 1 para os elementos Oxigênio (O), Alumínio (Al), Silício (Si) e Cálcio (Ca) do traço A3T1.

A partir da análise das imagens, é possível observar que a concentração de átomos de cálcio, silício, oxigênio e alumínio, componentes dos principais dos produtos de hidratação do cimento, aumenta nas proximidades do invólucro de hidratação. Este comportamento origina-se da adsorção das partículas de cimento às moléculas de surfactante que se situam nas bordas do poro, devido ao seu caráter polar-apolar. Essa observação é consonante com a Análise Microestrutural realizada, e também com os trabalhos de Atahan et al. (2008), Ley et al. (2009) e Corr et al. (2004).

Foi notado também que a concentração de átomos de silício é, na maioria dos pontos analisados, superior no interior do poro em comparação com sua borda, ao contrário da concentração de cálcio. Esta variação na proporção dos átomos sugere uma maior quantidade de óxidos de cálcio nas extremidades do poro, e C-S-H nas microestruturas do seu interior.

5

Conclusão

Determinação da viabilidade técnica do aditivo proposto.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, é possível observar que as dosagens de 0,05% a 0,15% de AIA proposto melhoram as características da matriz sem redução significativa da resistência mecânica. Dosagens acima de 0,2% provocam resultados indesejáveis. Assim, conclui-se que o AIA biodegradável baseado em Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio proveniente de detergente doméstico produz um sistema de espuma eficaz e estável. Um agente incorporador de ar estável garante a manutenção do teor de ar incorporado do estado fresco para o estado endurecido, assegurando, assim, a conservação das propriedades de interesse. Portanto, seu uso em matrizes cimentícias foi provado técnica e ambientalmente viável dentro das dosagens recomendadas.

Com o aumento da sua dosagem, o AIA proposto:

- Melhora significativamente a trabalhabilidade e a coesão dos compostos no estado fresco;
- Reduz a massa específica, diminuindo o esforço estrutural;
- Distribui melhor o calor das reações de hidratação do cimento ao longo do tempo, sugerindo uma redução potencial de fissuração térmica;
- Não altera a porosidade e a absorção de água da matriz na faixa de dosagem indicada;
- Provoca queda nas propriedades mecânicas, o que pode ser mitigado pela correção do traço e da relação a/c;
- Não altera de modo relevante o tempo de início de pega, mas retarda o tempo de fim de pega em até 30 minutos;
- Apresenta maior retração ao ar, mas aparentemente mantendo a integridade da matriz;

O AIA proposto promoveu uma maior incorporação de ar e um sistema de vazios mais estável do que o AIA comercial para dosagens próximas. Esta observação é mostrada pelo maior teor de ar incorporado; maior aumento da trabalhabilidade da mistura; menor massa específica da matriz resultante; e pela razão de poros, indicando maior volume de vazios no estado endurecido para os traços com AIA proposto. A queda mais acentuada nas propriedades mecânicas com o AIA proposto também ilustra este fato. Para os demais ensaios, os aditivos comercial e proposto exibiram comportamentos similares.

Por fim, o presente trabalho demonstrou que uma concentração relativamente pequena de detergente (cerca de 1g/kg de cimento) é capaz de afetar significativamente as propriedades das matrizes cimentícias no estado fresco e endurecido. Logo, adverte-se pesquisadores e laboratoristas sobre a necessidade do bom enxágue dos equipamentos sob risco de alteração dos parâmetros avaliados.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As dosagens que cujo teor de ar incorporado resultaram em desempenho mecânico reduzido ainda podem ser utilizadas para outras finalidades, como argamassas de assentamento, painéis de isolamento térmico/acústico, e de proteção contra fogo.

Para validação do aditivo para uso em concretos estruturais e concretos armados, sugere-se a realização de ensaios com concreto, além de testes de durabilidade, de absorção de água por capilaridade, de corrosão e aderência da armadura, além da compatibilidade com outros tipos de aditivos. Ainda, sugere-se o prosseguimento da caracterização das argamassas com ar incorporado pelo aditivo proposto, avaliando-se sua performance térmica e acústica.

7

Bibliografia

Autores e publicações que foram indispensáveis ao desenvolvimento deste trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

Aligizaki, K. K. & Cady, P. D., 1999. Air content and size distribution of air voids in hardened cement pastes using the section-analysis method. *Cement and Concrete Research*, Volume 29, p. 273–280.

Almeida, S. & Hanai, J., 2008. Análise Dinâmica Experimental da Rigidez de Elementos de Concreto Submetidos à Danificação Progressiva até a Ruptura. *Cadernos de Engenharia de Estruturas*, Volume 10, pp. 49-66.

ANVISA, 2008. *RESOLUÇÃO-RDC No- 40 - Regulamento Técnico para Produtos de Limpeza e Afins*. [Online] Available at: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1e808a8047fe1527bc0dbe9f306e0947/RDC+40.2008.pdf?MOD=AJPERES> [Acesso em 04 08 2015].

ARMCON, 2013. *Frost Proof Now for the Winter months*. [Online] Available at: <https://armconprecast.wordpress.com/tag/freeze-thaw-in-concrete/> [Acesso em 04 08 2015].

Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins, 2013. *13ª Edição Anuário Abipla*, São Paulo: ABIPLA.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997. *NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003. *NBR NM 43 - Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003. *NBR NM 65 - Cimento Portland - Determinação do tempo de pega*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005. *NBR 13280 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005. *NBR 15261 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear)*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008. *NBR 8522 - Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009. *NBR 15630 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica*. Rio de Janeiro: ABNT.

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

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011. *NBR 11768 - Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011. *NBR 7222 - Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos*. Rio de Janeiro: ABNT.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015. *NBR 7214 - Areia normal para ensaio de cimento - Especificação*. Rio de Janeiro: ABNT.

ASTM International, 2012. *ASTM C457 / C457M-12, Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete*. West Conshohocken: s.n.

Atahan, H. N. et al., 2008. The morphology of entrained air voids in hardened cement paste generated with different anionic surfactants. *Cement & Concrete Composites*, Volume 30, p. 566–575.

BASF Chemical Company, 2014. *Ficha de Segurança MasterAir 900*. [Online] Available at: [http://assets.master-builders-solutions.basf.com/Shared%20Documents/PDF/Portuguese%20\(Brazil\)/FICHA_DE_SEGURANCA_MasterAir-900.pdf](http://assets.master-builders-solutions.basf.com/Shared%20Documents/PDF/Portuguese%20(Brazil)/FICHA_DE_SEGURANCA_MasterAir-900.pdf) [Acesso em 18 08 2015].

BASF Chemical Company, 2014. *Master Builders Solutions - Manual Técnico 2014*. São Paulo: s.n.

Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E. & Bahadori, A., 2013. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production*, Volume 51, pp. 142-161.

Brackmann, B. & Hager, C., 2004. *THE STATISTICAL WORLD OF RAW MATERIALS, FATTY ALCOHOLS AND SURFACTANTS*. Berlin, s.n.

Brooze, G., 1999. *Handbook of Detergentes*. Nova York: Marcel Dekker.

Cement Admixtures Association, 2010. *CAA Guidance on use of Air Entraining Admixtures*, West Midlands: EFCA.

Cengel, Y. & Cimbala, J., 2008. *Mecânica dos Fluidos - Fundamentos e Aplicações* -. 3a ed. s.l.:McGraw Hill.

Chatterji, S., 2003. Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents. *Cement & Concrete Composites*, Volume 25, p. 759–765.

Chemical Book, 2010. *Sodium dodecylbenzenesulphonate*. [Online] Available at: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4852054.htm [Acesso em 13 04 2015].

Chen, X. & Zhou, J., 2013. Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and Building Materials*, Volume 40, p. 869–874.

Collepari, S., Coppola, L., Troli, M. & Collepari, M., 1999. Mechanisms of Actions of Different Superplasticizers For High Performance Concrete. Em: *High-Performance Concrete*. s.l.:ACI Special Publication, pp. 503-523.

Corr, D. J., Juenger, M. C. G., Monteiro, P. J. M. & Bastacky, J., 2004. Investigating entrained air voids and Portland cement hydration with low-temperature scanning electron microscopy. *Cement & Concrete Composites*, Volume 26, p. 1007–1012.

Du, L. & Folliard, K. J., 2005. Mechanisms of air entrainment in concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 35, p. 1463–1471.

Felice, R., Freeman, J. & Ley, T., 2014. Durable Concrete with Modern Air Entraining Admixtures. *Concrete International*, Volume Agosto, pp. 37-45.

GEPEQ, 2005. *Interações e Transformações: Aluno - Química e a Sobrevivência: Hidrosfera - Fonte de Materiais*. São Paulo: EdUSP.

Gueit, E., Darque-Ceretti, E., Tintillier, P. & Horgnies, M., 2012. Surfactant-induced growth of a calcium hydroxide coating at the concrete surface. *Journal of Coatings Technology and Research*, 9(3a), p. 337–346.

Jasiczak, J. & Zielinski, K., 2006. Effect of protein additive on properties of mortar. *Cement & Concrete Composites*, Volume 28, p. 451–457.

Kumar, R. & Bhattacharjee, B., 2003. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, pp. 155-164.

Lai, K., 2005. *Liquid Detergents*. 2^a ed. Boca Raton: CRC Press.

Lea, F., 1971. *The Chemistry of Cement and Concrete*. Nova York: Chemical Publishing Company.

Ley, M., Chancey, R., Juenger, M. & Folliard, K., 2009. The physical and chemical characteristics of the shell of air-entrained bubbles in the cement paste. *Cement and Concrete Research*, Volume 39, pp. 417-425.

Mehta, P. & Monteiro, P. J. M., 2014. *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 2^a ed. São Paulo: IBRACON.

Minkara, R. et al., 2015. *A Novel Method for Determining the Adsorptive Capacity of Carbon Containing Fly Ash*, s.l.: s.n.

Nitschke, M. & Pastore, G., 2002. Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações. *Química Nova*, Volume 25, pp. 772-776.

Noik, C., Bavière, M. & Defives, D., 1987. Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(1), pp. 36-45.

Ouyang, X., Guo, Y. & Qiu, X., 2008. The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix. *Construction and Building Materials*, Volume 22, p. 1774–1779.

Paillere, A., 1995. *Application of Admixtures in Concrete*. 1a ed. Londres: RILEM.

Powers, T., 1968. *The Properties of Fresh Concrete*. New York: John Wiley & Sons.

Powers, T. C., 1949. The air requirement of frost-resistant concrete. *Proceedings of Highway Research Board*, Volume 29, p. 184–202.

Química Amparo LTDA, 2011. *Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ - Detergente Ypê Neutro*. [Online]

Available at: http://www.ype.ind.br/wp-content/uploads/2014/08/FISPO_LAVA-LOUCAS_YPE_CLEAR.zip

[Acesso em 14 09 2015].

Rabbani, A., Jamshidi, S. & Salehi, S., 2014. An automated simple algorithm for realistic pore network extraction from micro-tomography images. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 123, pp. 164-171.

Ramachandran, V., 1995. *Concrete Admixtures Handbook*. 2a ed. New Jersey: Noyes Publications.

Roberts, A. & Garboczi, E., 2000. Elastic Properties of Model Porous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(12), p. 3041–3048.

Rodriguez, C., Lowery, L., Scamehorn, J. & Harwell, J., 2001. Kinetics of Precipitation of Surfactants. I. Anionic Surfactants with Calcium and with Cationic Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 4(1), pp. 1-14.

SOLOTEST LTDA., s.d. *Instrução de Uso do Medidor de Ar Incorporado ao Concreto e Argamassa*. São Paulo: s.n.

Turatsinze, A., Bonnet, S. & Granju, J., 2007. Potential of rubber aggregates to modify properties of cement based-mortars: Improvement in cracking shrinkage resistance. *Construction and Building Materials*, Volume 21, p. 176–181.

Yang, Q., Zhu, P., Wu, Z. & Huang, S., 2000. Properties of concrete with a new type of saponin air-entraining agent. *Cement and Concrete Research*, Volume 30, pp. 1313-1317.

Young, J., Mindess, S., Gray, R. & Bentur, A., 1998. *The Science and Technology of Civil Engineering Materials*. s.l.:Prentice Hall.

Zhao, H., Xiao, Q., Huang, D. & Zhang, S., 2014. Influence of Pore Structure on Compressive Strength of Cement Mortar. *The Scientific World Journal*, Volume 2014, p. 12 pages.

Zoller, U., 2009. *Handbook of Detergents, Part F: Production*. 1a ed. Boca Raton, Florida: CRC Press.