

Este exemplar corresponde à redação  
final de Tese defendida por Flávio  
Aparecido Rodrigues, e aprovada pela  
comissão julgadora

*Flávio*  
Campinas, 10 outubro 1991.

INFLUÊNCIA DE SUPERPLASTIFICANTES, ULTRA-SOM  
E REVESTIMENTO COM SILICATO DE SÓDIO  
NAS PROPRIEDADES DE CONCRETO

Tese de Mestrado

FLAVIO APARECIDO RODRIGUES

Orientadora: Profa. Inés Joekest

OC 9206979

AOS MEUS PAIS; PELA  
AMIZADE, INCENTIVO E  
DEDICAÇÃO; A QUEM  
NUNCA PODEREI SER  
COMPLETAMENTE GRATO.

É bastante provável que na História do pensamento humano, os desenvolvimentos mais fecundos, ocorram não raro, naqueles pontos para onde convergem duas linhas diversas de pensamento. Estas linhas, possuam talvez, origem em diferentes épocas, culturas ou tradições religiosas distintas. Se elas chegam a se encontrar - isto é, se possuem um ponto verdadeiro para onde convergem - podemos esperar novos e interessantes desenvolvimentos, a partir desta convergência.

W. Heisenberger.

Às vezes, estamos diante de situações extraordinariamente promissoras, muito bem disfarçadas sob a forma de problemas insolúveis.

A. Einstein.

Em verdade, em verdade vos digo, que se o grão de trigo que cai no chão não morrer, fica infecundo; mas ao contrário, se morrer, produz muito fruto.

São João, vs.23

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora, a prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Inés Joeques, pela orientação, confiança e estímulo.

Aos professores e amigos do Instituto de Química da UNESP-Campus de Araraquara- pela formação e pelo convívio extraordinário; em especial ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr., pela visão de Ciência transmitida durante o curso.

Aos amigos de república, pela amizade e paciência, sempre inesgotáveis.

Aos colegas de grupo, pelo estímulo e ajuda.

Aos amigos do Instituto de Química da Unicamp, pelo convívio e pelos bons momentos proporcionados; entre outros, à Márcia, e a todos os companheiros da cantina.

# INFLUÊNCIA DE SUPERPLASTIFICANTES, ULTRA-SOM E REVESTIMENTO COM SILICATO DE SÓDIO SOBRE AS PROPRIEDADES DE CONCRETO

por: Flávio Aparecido Rodrigues

orientadora: Inés Joekes

## RESUMO

O concreto é reconhecidamente o material de construção mais utilizado em todo o mundo. Atualmente, há grande interesse na compreensão dos fenômenos relacionados à sua durabilidade, com o objetivo de minimizar a degradação causada por intemperismo, ataque químico e mecânico. Neste trabalho foram abordados alguns aspectos físico-químicos do concreto, na expectativa de uma melhor compreensão dos fatores que influenciam as reações de hidratação de cimento.

Foram preparados corpos de prova compostos por 30% de cimento (Tipo I, ASTM C150-74) e 70% de areia selecionada (ASTM C33-74), em peso.

Foram desenvolvidos aditivos superplastificantes a base de dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (SDDS), em concentrações de 0,5 a 2,0% (v/v) e acetona, em concentrações de 0 a 4,0% (v/v). A redução de água mínima foi de 8% e a máxima de 29%. Os coeficientes de sortividade variaram de 78 a 380  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$  (controle: 744  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ ). A perda total de massa após imersão em HCl 0,6 M por 300 horas variou de 2,4 a 4,8 % (controle: 6,5%). Ao todo, o melhor desempenho foi observado usando-se 0,5% de SDDS e 4,0% de acetona; com esta adição obteve-se um aumento de 52% na resistência à compressão em relação ao controle, após 28 dias de cura. Propõe-se que o SDDS é adsorvido pelas partículas de cimento, reduzindo a tensão interfacial, diminuindo a inclusão de ar.

Foram realizados ensaios de revestimento com sílica precipitada in situ a partir de silicato de sódio, utilizando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em concentração final de 1,2, 0,8 e 0,6M. A sorção de água variou entre 3 e 9,4% (controle=9,3%). A perda total de massa após imersão em HCl 0,6M por 300 horas variou entre 0,5 e 5,7 % (controle: 5,6%). O melhor desempenho foi obtido com silicato de

sódio acidulado com  $H_2SO_4$  1,2M. A otimização do processo de aplicação do revestimento deve fornecer coeficientes de sortividade e aumento de resistência a ácidos.

A pasta freca foi sonicada às frequências de 25 e 40 kHz por tempos de 15, 60 e 120 minutos. A sorção de  $CO_2$  permaneceu inalterada. Os coeficientes de sortividade variaram entre 443 e 627  $g.m^{-2}.s^{-1/2}$  (controle: 657  $g.m^{-2}.s^{-1/2}$ ; o melhor desempenho foi obtido após sonicação a 25 kHz e por 60 minutos. Os resultados indicam que o efeito da sonicação é pronunciado apenas na superfície, nas frequências ensaiadas; há evidências de que a sonicação afeta as reações de hidratação.

THE INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZER, SONICATION AND COATINGS WITH  
SODIUM SILICATE IN THE PROPERTIES OF CONCRETE.

by: Flávio Aparecido Rodrigues

supervisor: Inés Joeques

ABSTRACTS

Concrete is the most widely used building material. Today, there is a strong interest in finding better ways of assessing the material properties of concretes which determine durability, since the degradation of concrete structures after prolonged exposure to environmental conditions should be minimized. In this work, some physicochemical properties of concrete are studied, with the aim of a better understanding of the factors involved in the hydration reactions of cement.

Mortar test specimens were obtained mixing 30% w/w (Type I, ASTM C150-74) with 70% graded sand (ASTM C33-74). Superplasticizer admixtures composed by 0.5 to 2.0% (v/v) sodium dodecylbenzene sulfonate (SDDS) and 0 to 4.0% (v/v) acetone were developed. Water reduction ranged from 8 to 28%, in the water/cement ratio. Sorptivity coefficients varied between 78 and 380  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$  (no admixture: 744  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ ). Weight-loss after 300 hours immersion in 0,6M HCl varied between 2.8 and 4.8% (no admixture: 6.5%). The best performance was observed with the 0.5% SDDS plus 4.0% acetone admixture; test specimen showed 52% increase in compressive strength, after 28 days. Results suggest that the SDDS molecules are strongly adsorbed onto the cement particles; acetone molecules increase this adsorption and are, themselves, preferentially adsorbed in the water/air surface, reducing air entrainment.

Test specimen were coated with sodium silicate solutions containing 1.2, 0.8 or 0.6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as precipitation agent. Water sorption ranged from 3.0 to 9.4% w/w (uncoated: 9.3%). Weight-loss after 300 hours immersion in HCl varied from

0.5 to 5.7% (uncoated: 5.6%). The best performance was obtained using 1.2M  $H_2SO_4$ . Results suggest that an improvement in the coating process could yield an excellent protective agent.

The fresh paste was sonicated at 25 and 40 kHz for 15, 60 and 120 minutes. The  $CO_2$  sorption of the 28 days-cured specimens showed no difference with the non-sonicated specimens. The sorptivity coefficient ranged from 443 to 627  $g.m^{-2}.s^{-1}$  (non-sonicated: 657  $g.m^{-2}.s^{-1/2}$ ); the best performance was observed in specimens sonicated at 25 kHz for 60 minutes. Results show that the effect of sonication is most pronounced in the exposed surface; there are evidences of changes in the hydration reactions.



## ÍNDICE

I- INTRODUÇÃO	01
I.1- HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND	01
I.1.1- Hidratação dos Aluminatos	02
I.1.2- Hidratação dos Silicatos	03
I.2- DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND	03
I.2.1- Permeabilidade	05
I.2.1.1- Determinação do Coeficiente de Permeabilidade a Água.	05
I.2.1.2- Determinação do Coeficiente de Permeabilidade a Gases	06
I.2.2- Coeficiente de Sortividade	07
I.3- PROCESSOS FÍSICOS DE DEGRADAÇÃO DE CONCRETO	08
I.3.1- Desgaste da Superfície de Concreto	09
I.3.2- Deterioração devida a Altas Temperaturas	10
I.3.3- Deterioração de Concreto devida a Ação Gelo-Degelo	11
I.4- DETERIORAÇÃO DE CONCRETO POR AGENTES QUÍMICOS	13
I.4.1 Formação de Sais Solúveis de Cálcio.	13
I.4.2- Ataque Químico devido a Sais de Magnésio	14
I.4.3- Degradação devida ao Ataque por Sulfatos.	14
I.4.4- Reações Químicas dos Agregados	16
I.4.5- Corrosão de Metais no Interior do Concreto	16
I.5- SUPERPLASTIFICANTES	19
I.6- PROTEÇÃO DE CONCRETO COM REVESTIMENTOS	22
I.7- OUTROS MATERIAIS A BASE DE CIMENTO	23
II- OBJETIVOS	25

III- EXPERIMENTAL	26
III.1- MATERIAIS E REAGENTES	26
III.1.1- Cimento	26
III.1.2- Areia	26
III.1.3- Corpos de Prova	26
III.1.4- Outros	27
III.2- MÉTODOS	27
III.2.1 Corpos de Prova Preparados com Ultra-Som	27
III.2.2- Revestimento com Silicato de Sódio	27
III.2.3- Preparo das Soluções Superplastificantes	28
III.2.4- Ensaio de Absorção de Água	28
III.2.5- Ensaio de Absorção de CO <sub>2</sub>	29
III.2.6- Ensaio de Resistência a Ataque Ácido	29
III.2.7- Determinação dos Coeficientes de Sortividade	29
III.2.8- Ensaio de Redução de Água e Determinação de Densidade Aparente	30
III.2.9- Ensaio de Variação de Trabalhabilidade em Função do Tempo	31
III.2.10- Ensaio de Resistência à Compressão	31
IV- RESULTADOS	32
IV.1- UTILIZAÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO COMO REVESTIMENTO	32
IV.1.1- Revestimentos	32
IV.1.2- Ensaio de Absorção de Água	33
IV.1.3- Ensaio de Resistência a Ataque Ácido	34
IV.2- MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CORPOS DE PROVA VIA ULTRA-SOM	35
IV.2.1- Ensaio de Absorção de CO <sub>2</sub>	35
IV.2.2- Determinação do Coeficiente de Sortividade	36
IV.3- SUPERPLASTIFICANTES	37
IV.3.1- Ensaio de Redução de Água e Determinação de Densidade Aparente	37
IV.3.2- Ensaio de Absorção de Água	38
IV.3.3- Determinação do Coeficiente de Sortividade	39
IV.3.4- Ensaio de Resistência a Ataque Ácido	46
IV.3.4- Ensaio de Variação de Trabalhabilidade em Função do Tempo	48

IV.3.6- Ensaio de Resistência à Compressão	50
V- DISCUSSÃO	51
V.1- OS REVESTIMENTOS ENSAIADOS	51
V.2- OS ENSAIOS COM ULTRA-SOM	52
V.3- OS SUPERPLASTIFICANTES ENSAIADOS	53
VI- CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	57
VI.1- O USO DE REVESTIMENTOS DE SILICATO DE SÓDIO PARA PROTEÇÃO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO.	57
VI.2- A APLICAÇÃO DE ULTRA-SOM NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE CURA	57
VI.3- OS SUPERPLASTIFICANTES DESENVOLVIDOS	57
VII- BIBLIOGRAFIA	59
ANEXO 1	65

## I- INTRODUÇÃO

O concreto é reconhecidamente o material de construção mais utilizado em todo o mundo, devido principalmente a seu baixo custo e facilidade de manipulação.<sup>(1)</sup> Define-se concreto como um material compósito formado por cimento, água, agregado miúdo, agregado graúdo e eventualmente aditivos e adições. O agregado graúdo possui diâmetro médio maior que 4,75 mm, enquanto o agregado miúdo possui diâmetro médio menor que 4,75 mm (ASTM C 33-74). Argamassas não possuem agregados graúdos.

Estima-se que o consumo mundial de cimento esteja por volta de 200 kg por ano por pessoa.<sup>(2)</sup>

A importância do cimento está no fato de que os produtos de sua hidratação formam uma massa compacta, capaz de unir pedras e demais agregados, resultando em estruturas de resistência mecânica e durabilidade suficientes para serem utilizadas em construções.<sup>(3)</sup>

A Tabela 1 apresenta os principais constituintes do cimento Portland, e as abreviações comumente utilizadas para descrevê-los.

### I.1- HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND.

Existem dois mecanismos propostos para a hidratação do cimento. O primeiro mecanismo é denominado "via solução", em que os compostos do cimento, em primeiro lugar são solubilizados, formando espécies iônicas, que são hidratadas, e em seguida, devido a sua baixa solubilidade, precipitam a partir da solução super-saturada. O segundo mecanismo é denominado hidratação no

TABELA 1- Principais Constituintes do Cimento Portland. (3)

COMPOSTO	ABREVI AÇÃO
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$
$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CSH}_2$

Em geral, adota-se também as seguintes abreviações para os óxidos: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\bar{\text{S}}$  = SO<sub>3</sub>, H = H<sub>2</sub>O, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

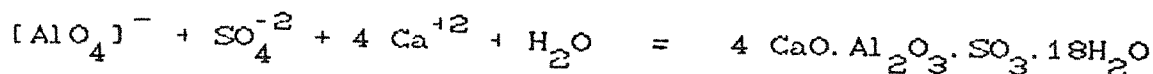
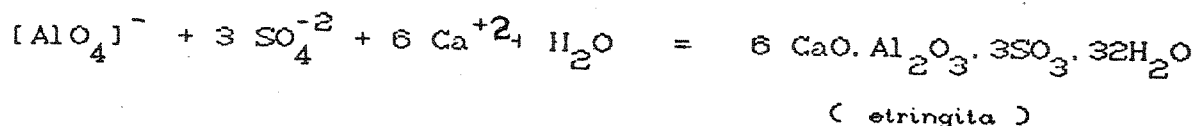
estado sólido ou topoquímico; sugere-se que a hidratação ocorre diretamente sobre a superfície das partículas de cimento, sem passar pela solução. Aparentemente, os dois mecanismos ocorrem simultaneamente, sendo o primeiro (via solução), predominante nos estágios iniciais, enquanto o segundo (estado sólido) se torna mais importante a medida que a quantidade de água disponível diminui. (1,2)

Já que o cimento é formado por diversos componentes, costuma-se estudá-los separadamente, no que se refere a suas reações de hidratação.

#### I.1.1. Hidratação dos Aluminatos.

Os aluminatos são os componentes que se hidratam mais rapidamente, sendo responsáveis pela perda de plasticidade inicial do concreto recém-preparado. A hidratação do  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  é tão rápida que para a maioria das aplicações práticas, esta

substância não teria nenhuma utilidade, a não ser para a passivação de armaduras em concreto armado. Apenas com a adição de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ao cimento (em torno de 5%), torna-se possível utilizá-lo na construção civil. Os principais hidratos formados podem ser mostrados nas equações a seguir: (1,3)



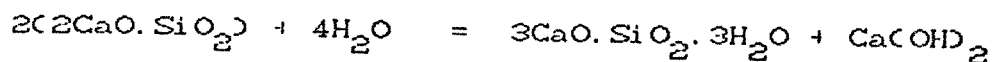
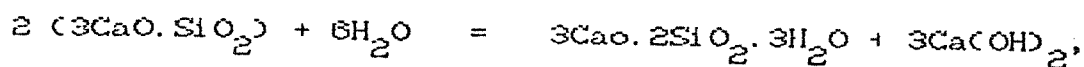
(estas reações foram literalmente transcritas da referência 2)

A etringita tende a se transformar no produto da segunda reação. Ambos os produtos são predominantemente cristalinos. (4)

#### I.1.2- Hidratação dos Silicatos.

A hidratação de  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  e  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , produz diversos silicatos hidratados, que são estruturalmente muito parecidos, mas com diferentes relações  $\text{Ca}/\text{SiO}_2$  e quantidade de água ligada quimicamente. (1)

As reações para estes componentes são geralmente descritas como:



#### I.2- DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND.

De acordo com o ACI ( American Concrete Institute ) Committee 201, "durabilidade de concreto de cimento Portland é definida como a capacidade de resistir à ação gelo-degelo, ataque

químico, abrasão, ou quaisquer outros processos de deterioração. O concreto deverá manter sua forma original, qualidade e funcionabilidade quando exposto a seu meio ambiente."(5)

Estima-se que nos países desenvolvidos, de cada 100 dólares gastos na construção civil, 40 são utilizados no reparo de estruturas danificadas, e o restante em novas construções.(2) Desta forma, o aumento do tempo de vida útil destas estruturas, além da economia que representa, também garante a conservação das fontes naturais de matéria-prima.(3)

Grande parte do conhecimento dos processos físico-químicos envolvidos na deterioração do concreto foi obtida através da experiência prática, observando seu desempenho quando exposto ao meio ambiente. Pode-se afirmar que uma completa previsão de durabilidade é impossível, devido à imprevisibilidade dos fatores que afetam esta durabilidade, tais como temperatura, umidade relativa do ar, chuvas e sobretudo poluição. No entanto, testes realizados em laboratório, têm-se mostrado um guia seguro para evitar, ou pelo menos minimizar o problema da deterioração.(6)

A degradação do concreto pode ser classificada em duas categorias, de acordo com a natureza do processo envolvido: físico ou químico. É importante notar que na natureza, ambos os processos ocorrem de forma simultânea, reforçando-se mutuamente.

Antes de iniciar a discussão dos processos degradativos é conveniente abordar alguns aspectos relacionados com a permeabilidade do concreto, importante parâmetro envolvido na durabilidade final da estrutura.

### I.2.1. Permeabilidade.

A água desempenha um papel fundamental na formação do concreto. É responsável pela hidratação do cimento e pela trabalhabilidade do concreto recém-preparado. Com o decorrer da hidratação, o concreto adquire as propriedades mecânicas que o tornam o material de construção mais utilizado em todo o mundo. Parte desta água, no entanto, acaba-se perdendo por evaporação, formando poros e vacâncias no interior da estrutura, por onde espécies nocivas poderão penetrar e comprometer sua qualidade. A permeabilidade é a propriedade que governa o fluxo de uma substância para o interior de um sólido poroso. Desta forma, a permeabilidade do concreto é uma grandeza diretamente relacionada à sua durabilidade, derivando daí sua importância<sup>(7,8)</sup>.

#### I.2.1.1. Determinação do coeficiente de Permeabilidade a água.

Duas equações são normalmente usadas para o cálculo do coeficiente de permeabilidade: a equação de Darcy (por fluxo),

$$K_{LD} = Q \cdot x / A \cdot h$$

e a equação de Valenta (por penetração),

$$K_{LV} = x_p^2 \cdot v / 2 \cdot h \cdot t$$

onde:  $K_{LV}$  e  $K_{LD}$  = coeficiente de permeabilidade para água (m/s)

$Q$  = fluxo da água (m<sup>3</sup>/s)

$x$  = espessura do corpo de concreto testado (m)

$A$  = área por onde ocorre a penetração da água (m<sup>2</sup>)

$h$  = altura atingida pela água (m).

$x_p$  = comprimento da penetração

$v$  = volume de poros preenchidos pela água, determinado pelo aumento de massa.

$t$  = tempo de penetração (s).



Pode-se definir também, a permeabilidade intrínseca,  $k_1$ , que é independente da natureza do líquido usado nas medidas:

$$k_1 = Q \cdot \eta / A \cdot (P_1 - P_2) ,$$

onde

$k_1$  = permeabilidade intrínseca do concreto

$\eta$  = viscosidade do fluido

(para a água,  $\eta = 1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ N.s/m}^3$ )

$(P_1 - P_2)$  = diferença de pressão da água =  $\rho \cdot g \cdot h$

$\rho$  = densidade, ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) e  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

portanto

$$k_1 = (Q \cdot \eta / A \cdot h \cdot \rho \cdot h) = K_{LD} \cdot \eta / \rho \cdot g$$

Para a água  $\rho = 1000 \text{ kg.m}^3$ ,

$$k_1 = K_{LD} \cdot 10^3 / 1000 \cdot 9,81$$

$$K_1 = 1,02 \cdot 10^{-7} K_{LD} ,$$

mostrando a relação entre a estrutura interna do concreto e o coeficiente de permeabilidade.<sup>(9)</sup>

### I.2.1.2- Determinação do Coeficiente de Permeabilidade a Gases.

A equação comumente utilizada é descrita abaixo:

$$K_g = Q \cdot x \cdot 2 \cdot P_2 / A(P_1^2 - P_2^2) ,$$

onde o significado dos termos empregados é idêntico ao das equações interiores<sup>(9)</sup>, a não ser para  $P$ , que é relativo à pressão para gases.

A permeabilidade é uma grandeza física teoricamente bem definida. Entretanto não existe um método de medida aceito universalmente<sup>(8,9)</sup>. Ademais, o coeficiente de permeabilidade só é definido para o concreto saturado, isto é: para corpos de prova com seus poros totalmente preenchidos com o fluido utilizado na medida experimental (fluxo saturado).<sup>(10,11)</sup> Considerando que os

materiais de construção raramente se encontram saturados, o valor experimentalmente determinado pode conduzir a interpretações errôneas. Para resolver este problema define-se a sortividade, que nada mais é do que uma grandeza semelhante à permeabilidade, mas que leva em consideração o fluxo em corpos insaturados.

### 1.2.2. Coeficientes de Sortividade.

Pode-se re-expressar a equação de Darcy da seguinte maneira: (12)

$$q = K(\theta) \cdot F_c(\theta)$$

onde  $q$  = vetor de velocidade de fluxo,  $K$  = condutividade hidráulica, e  $F_c$  = força capilar. Tanto  $K$  como  $F_c$ , dependem de  $\theta$ , a quantidade de água no corpo de prova. A condutividade hidráulica é a permeabilidade convencional, quando o corpo está completamente saturado. Podemos identificar  $F_c$  como o gradiente de potencial capilar, ou sucção  $\psi$ ,

$$F_c = -\nabla \psi(\theta)$$

Considerando  $K(\theta)$  como sendo uma propriedade isotrópica, para o caso unidimensional, obtemos a equação de Darcy modificada, que é o coração da teoria de fluxo insaturado:

$$q = -K(\theta) \cdot d\psi / dx$$

que pode ser escrita:

$$q = -D(\theta) \cdot d(\theta) / dx, \text{ onde}$$

$$D(\theta) = K(\theta) \cdot d\psi / d\theta.$$

$D$  sendo definido como a difusibilidade hidráulica.

A sortividade é obtida aplicando-se as equações anteriores, lembrando sempre que estamos tratando de um sólido poroso e anidro.

Para que possamos utilizar as informações acima, é preciso fazer 2 considerações:

1-na superfície limite da água, definimos  $\theta = \theta_1$ .

2-para as regiões em que a água não penetrou,  $\theta = \theta_0 = 0$ .

A sorção cumulativa de água (por unidade de área, no sentido do fluxo),  $i$ , aumenta com a raiz quadrada do tempo  $t$ ,

$$i = S.t^{1/2}$$

A sortividade  $S$ , está relacionada matematicamente a  $D$ , como demonstrado por Philip.<sup>(13)</sup> Foi encontrado também que para o caso unidimensional,  $\theta$  é função de uma variável simples,  $\phi$ , sendo que

$$\phi = x.t^{1/2},$$

de forma que a sorção cumulativa, num determinado tempo  $t$ , é dada por:

$$i = \int_0^1 x.d\theta = t^{1/2} \int_0^1 \phi d\theta,$$

onde os índices 0 e 1 das integrais se referem respectivamente a  $\theta_0$  e  $\theta_1$ . Desta forma,

$$S = \int_0^1 \phi.d\theta = (\theta_1 - \theta_0) \int_0^1 \phi d\theta_r,$$

onde  $\theta_r = (\theta - \theta_0) / (\theta_1 - \theta_0)$ , a quantidade de água normalizada.

Baseado no que foi exposto acima, a sortividade é uma grandeza simples, e experimentalmente fácil de ser determinada. Na prática, os resultados obtidos em laboratório são graficados obedecendo à equação:

$$i = A + S.t^{1/2}.$$

### I.3. PROCESSOS FÍSICOS DE DEGRADAÇÃO DE CONCRETO.

Metha e Gerwich<sup>(14)</sup> classificaram as causas físicas de degradação do concreto em 2 categorias: 1) desgaste da superfície, ou perda de massa devido à erosão, abrasão e

cavitação, e 2) degradação devida a gradientes de umidade e temperatura; pressão devida à cristalização de sais no interior dos poros e exposição a temperaturas extremas (ex. ação gelo-degelo e chamas prolongadas, como em incêndios) (2)

### I.3.1. Desgaste da Superfície do Concreto.

Abrasão é o desgaste devido ao atrito seco, que pode ser causado pela passagem de pedestres, veículos, etc; erosão é devida à ação de material abrasivo, como partículas sólidas, carregadas por um fluxo de água; cavitação é a perda de massa devida à formação e colapso de bolhas que variam repentinamente de direção durante o fluxo de água. (2,15)

Os fatores diretamente relacionados com a resistência à abrasão são: resistência à compressão, propriedades dos agregados, métodos de colocação do concreto e condições de cura. (5)

Testes em laboratório mostram que a resistência à compressão é o fator mais importante no controle da abrasão, existindo uma relação direta entre ambos. Um tratamento da superfície utilizando cimento e agregados adequados, ou mesmo alguns compostos de ferro, pode aumentar a vida útil da estrutura. As condições em que ocorre o processo de cura também influenciam a durabilidade.

O ACI COMMITTEE 201 recomenda que a resistência à compressão mínima seja de 27,6 MPa. Para tanto, é necessária: baixa relação água/cimento, proporcionamento adequado dos agregados, menor consistência possível para a consolidação da pasta, menor quantidade de ar ocluído no interior do concreto e condições adequadas de cura.

Estruturas de concreto já existentes podem ser revestidas com substâncias como fluor-silicatos de zinco ou magnésio ou silicato de sódio. Estas substâncias podem também reduzir a deterioração causada por ataques químicos. (15)

O interesse no controle da degradação superficial do concreto está em grande parte associado à construção de ruas e estradas. Em muitos países da Europa há grande desenvolvimento de tecnologia na área, pois estas estradas, além de mais baratas, apresentam tempo de vida útil superior às convencionais. (16)

### I.3.2-Deterioração devida a Altas Temperaturas.

Ao contrário de plásticos e madeira, o concreto é um material não combustível e que não emite gases tóxicos. Quando exposto ao fogo, por exemplo, é capaz de manter sua resistência mecânica por um tempo razoavelmente longo. A partir de 300°C, no entanto, o módulo de elasticidade diminui aproximadamente 50%, causando danos irreparáveis em estruturas como as lajes, que são completamente destruídas.

Os fatores determinantes da resistência do concreto a altas temperaturas são: sua composição, já que tanto a matriz de cimento como os agregados podem ser decompostos por temperaturas elevadas. Água presente no concreto, quando evapora muito rapidamente, pode criar pressões internas muito grandes, especialmente se a permeabilidade da estrutura for muito baixa. (6)

Agregados também podem ser afetados por altas temperaturas. Por exemplo, a arcia sofre a 573°C, uma transformação de fase, (quartzo  $\alpha$   $\rightarrow$  quartzo  $\beta$ ) que resulta numa expansão de 0,85% ; rochas carbonáceas sofrem decomposição térmica em

torno de 700°C.

### I.3.3 Deterioração do Concreto devida à Ação Gelo-Degelo.

Este tipo de degradação assume grande importância em regiões de clima frio, como o norte da Europa e Estados Unidos, e sul da América Latina. Tem havido recentemente um grande interesse no melhoramento do desempenho do concreto em climas mais frios, o quando exposto à água do mar, devido à descoberta de grandes reservas de petróleo na região Ártica. (17)

Estruturas de concreto degradadas em climas frios apresentam três formas características: aparecimento de rachaduras, formação de protuberâncias sobre a superfície e "D-cracking", geralmente atribuído aos agregados, na forma de fissuras nos cantos da superfície. (2)

É geralmente aceito que a matriz de cimento e agregados comportam-se de maneira diferente quando submetidas a estes climas, e assim são tratados separadamente:

-Efeito sobre a matriz de cimento.

Powers e colaboradores (18) estudaram o assunto exaustivamente de 1933 a 1961. Em seus primeiros trabalhos atribuíram a degradação do concreto ao congelamento da água nas cavidades do material. A transformação água líquida para gelo gera uma expansão de aproximadamente 9%, causando uma pressão hidráulica suficiente para a ruptura de poros e capilares. Inicialmente acreditava-se que num determinado instante do processo de congelamento, o concreto impedia que a água líquida pudesse fluir, resultando daí a pressão hidráulica. Assim, o valor desta pressão dependeria da velocidade de resfriamento, grau de saturação e coeficiente de permeabilidade do concreto. Em trabalhos posteriores os dados acumulados por Powers e

Helmutz<sup>(19)</sup> mostraram que esta hipótese não é verdadeira. Encontrou-se que grande parte do movimento da água no interior das cavidades do concreto dirige-se no sentido dos sítios de congelamento, e que, a expansão ou dilatação diminui com o aumento da velocidade de resfriamento. Powers e Helmutz<sup>(20)</sup> propõe que quando a temperatura do concreto cai abaixo da temperatura de congelamento da solução alcalina contida nos poros, cristais de gelo começam a se formar nas cavidades maiores. Isto resulta num aumento da concentração de álcalis na água líquida, originando um potencial osmótico, que desloca para estas cavidades as moléculas de água próximas a elas. A diluição da solução em contato com o gelo favoreceria a formação de mais gelo. Quando a cavidade torna-se completamente cheia de gelo, qualquer novo crescimento cria pressões que causam dilatação.

Recentemente, Litvan,<sup>(21)</sup> propôs que a água não congelada adsorvida na superfície ou contida nos poros, atua diretamente no processo de degradação. Devido à diferença de pressão do vapor entre o líquido super congelado e a do gelo nas vizinhanças do sistema, poderá haver migração de água adsorvida para locais onde seja possível seu congelamento. Ocorre assim, dissecação parcial da matriz, e acúmulo de gelo nas fendas e fissuras. O processo degradativo ocorre quando a água não consegue fluir ordenadamente, seja porque a quantidade de água presente é muito grande, o tempo disponível para sua acomodação é muito pequeno, ou o caminho de migração é muito longo. Litvan acredita que em tais casos, a água congelada forma um sólido semi-amorfo (diferente dos cristais de gelo) resultando em grande tensionamento interno.

- Efeito sobre os agregados.

Um grande número de rochas têm tamanho de poro maior que a matriz de cimento, e acredita-se que durante o congelamento, tais rochas expõem água (como foi apontado por Powers, em seus primeiros trabalhos)

Outro fator associado aos agregados é o tamanho das partículas. Segundo Vorbeck e Landgren,<sup>(22)</sup> de acordo com a natureza das rochas existe um tamanho crítico, abaixo do qual, a água pode congelar, sem causar danos à estrutura de concreto.

#### I. 4. DETERIORAÇÃO DE CONCRETO POR AGENTES QUÍMICOS.

Estruturas de concreto são geralmente danificadas por gases presentes na atmosfera ou por soluções aquosas contendo espécies químicas dissolvidas. Raramente ocorre ataque por agentes sólidos. Como o pH da água de poros do concreto é em geral superior a 12,5, pode-se esperar que quaisquer soluções com pH inferior a este valor sejam danosas ao concreto. No entanto, o assunto é bastante complexo, e outros aspectos como permeabilidade e porosidade são de grande importância.<sup>(6)</sup>

Além de reações químicas que ocorrem entre a matriz de cimento e estes agentes externos, deve-se considerar a possibilidade de reações entre os componentes do concreto, em especial, as reações do tipo álcali-agregados.

A seguir são descritas os principais processos de deterioração envolvendo reações químicas.

##### I. 4.1- Formação de Sais Solúveis de Cálcio.

Soluções ácidas contendo ânions que formam sais de cálcio solúveis são frequentemente usadas nas indústrias. Muitos



resíduos industriais contém ácidos como o sulfúrico, nítrico, clorídrico, etc. Ácidos acético, láctico ou fórmico são encontrados em diversas indústrias de alimentos. Ácido carbônico está presente na indústria de refrigerantes. Em muitas águas naturais são encontrados altos teores de  $\text{CO}_2$ . Reações de troca catiônica entre soluções ácidas e a matriz de cimento formam sais solúveis de cálcio, como cloreto de cálcio, acetato de cálcio e bicarbonatos, que podem ser removidos por lixiviação. Soluções de cloreto de amônio e sulfato de amônio, que são encontradas na indústria de fertilizantes, podem transformar componentes da matriz de cimento em outros produtos solúveis, como cloreto de sódio e sulfato de cálcio

#### I.4.2. Ataque Químico devido a Sais de Magnésio.

Cloreto, sulfeto ou bicarbonato de magnésio são espécies comuns em determinadas águas naturais, e são mais prejudiciais ao concreto do que os correspondentes sulfatos, por reagirem não apenas com hidróxido de cálcio, mas também com outros componentes. (23)

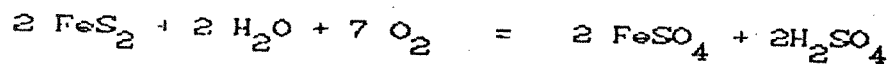
V. V. Kind<sup>(24)</sup> propôs a seguinte reação como responsável pela deterioração do concreto:



#### I.4.3. Degradação devida ao Ataque por Sulfatos.

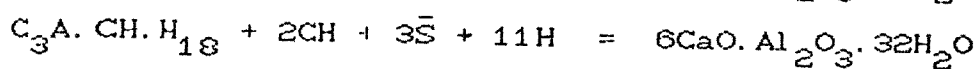
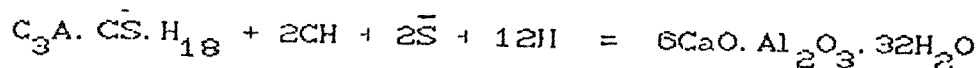
Sulfatos de sódio, cálcio ou magnésio, algumas vezes encontrados no solo ou em águas naturais próximas a estruturas de concreto podem danificá-las. Sulfatos de chumbo e bário, por serem insolúveis em água, são menos prejudiciais. Os sulfatos são formados de diversas maneiras na natureza; por exemplo, a partir

de pirita:



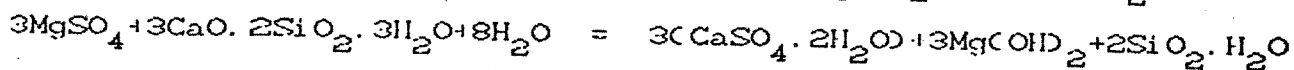
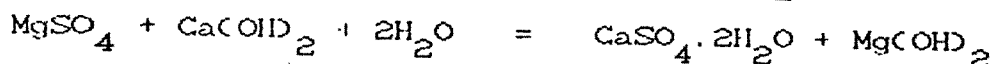
Resíduos industriais também podem conter quantidades relativamente grandes de sulfatos.

Hidróxido de cálcio e as fases da matriz de cimento compostas por alumínio são mais vulneráveis ao ataque por sulfatos. Durante a hidratação, cimentos Portland com mais de 5% de  $\text{C}_3\text{A}$ , apresentarão a maior parte da alumina na forma de mono-sulfato hidratado,  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot \text{H}_{18}$ . Na presença de hidróxido de cálcio, quando o cimento entra em contato com íons sulfato, ambos os hidratos contendo alumina, serão convertidos a etringita:



Há uma concordância geral de que a etringita é a responsável pela expansão do concreto; no entanto seu mecanismo de formação ainda é objeto de controvérsia. (26,27,28)

A formação de gipso como resultado de uma reação de troca catiônica, também pode causar expansão. Dependendo do cátion presente na solução de sulfato ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Mg}^{+2}$ ), tanto o hidróxido de cálcio como os silicatos de cálcio hidratados podem ser convertido a gipso devido ao ataque por sulfato. (29,30)



No primeiro caso (ataque por sulfato de sódio), a formação de NaOH garante a conservação da alta alcalinidade do meio, o que é essencial para a estabilização da fase C-S-H. Por

outro lado, no ataque por sulfato de magnésio, a conversão de  $\text{Ca(OH)}_2$  a gipso é acompanhada pela formação de  $\text{Mg(OH)}_2$ , relativamente insolúvel, diminuindo a estabilidade do C-S-H.

#### I.4.4-Reações Químicas dos Agregados.

Reações químicas envolvendo agregados afetam o desempenho do concreto. Algumas podem ser benéficas, mas outras podem causar sérios danos, como expansão anormal, micro-fissuras e perda de resistência mecânica. (1,2)

A reação mais conhecida e estudada é a chamada reação álcali-silica. O primeiro trabalho descrevendo-a apareceu em 1940, por Stanton. (31) Além desta, devem ser citadas as reações cimento-agregados e álcali-carbonato.

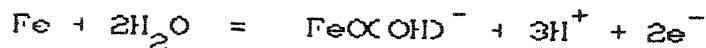
A reação álcali-silica pode causar expansão e perda de resistência mecânica em estruturas de concreto e pavimentos. O fenômeno é bastante complexo e pouco compreendido. Aparentemente, certos agregados reagem com hidróxido de cálcio, sódio ou potássio, derivados do cimento, formando um complexo não expansivo, composto por cálcio, sílica e álcali, ou ainda um outro complexo, composto por álcali e sílica, que pode expandir quando umidificado. A formação destes complexos depende da concentração de álcalis e hidróxido de sódio, para concentrações suficientemente baixas, o complexo não expansivo é preferencialmente formado, ocorrendo o contrário para altas concentrações. (5,32,51)

#### II.4.5-Corrosão de Metais no Interior do Concreto.

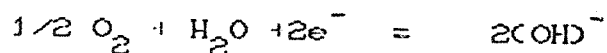
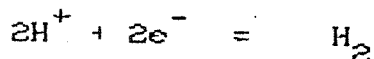
A alta alcalinidade da pasta de cimento oferece proteção satisfatória contra a corrosão de metais no interior do

concreto. Acredita-se que tal proteção seja devida à formação de uma película de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , na interface metal-concreto. A passivação do metal também depende da existência de um potencial eletroquímico adequado. (33)

As reações anódicas são:



As duas reações prováveis no catodo são:



Com base na redução do oxigênio, é possível prever diversas rotas que levariam à formação da camada passivadora de óxido. Comumente supõe-se que o fluxo de corrente, de sítios anódicos para sítios catódicos, na presença de água e oxigênio, resultaria na formação desta camada. (1,2,34)

As reações responsáveis pela formação de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  são bastante rápidas, e ocorrem nos estágios iniciais da hidratação do cimento. O filme de óxido tem espessura que varia de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$ . A formação deste filme é evidenciada por medidas de polarização eletroquímica. Entretanto, conhece-se muito pouco a respeito das condições em que o filme se forma. A análise de sua estabilidade sugere que ele é muito estável em larga faixa de condições redox, já que uma de suas superfícies coexiste com um metal, enquanto a outra coexiste com a matriz de cimento rica em  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{O}_2$ . (35,36,37)

Os fatores determinantes da passividade do metal são o teor de  $\text{O}_2$ , o potencial eletroquímico e as propriedades da matriz de cimento.

O transporte de  $\text{O}_2$  para a interface metal-cimento é

devido à porosidade do concreto. A medida da difusão de  $O_2$  na matriz de cimento foi efetuada através de eletro-gravimetria, dando valores de  $10^{-12}$  a  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Tuuti mostrou que a difusão de  $O_2$  diminui com o aumento da quantidade de água no concreto, e aumenta com o aumento da relação água/cimento, devido ao aumento da porosidade. (38)

Teoricamente, o potencial eletroquímico está na faixa de 200 a -1100 mV, (medidos em relação ao eletrodo saturado de calomelano), em pH = 12,5. Experimentalmente verificou-se que os potenciais estão na faixa de 200 a -200 mV.

É geralmente aceito que a despassivação do metal no concreto armado é resultado direto da reação com ânions corrosivos. Cloreto é o ânion mais extensivamente estudado. A presença de oxigênio é necessária para que ocorra a reação com íons cloreto; por outro lado,  $OH^-$  atua como retardador da corrosão. Em princípio os íons cloreto presentes durante a mistura do concreto reagem com os aluminatos formando complexos insolúveis. Os processos pelos quais íons cloreto podem influir sobre as reações na interface metal-cimento têm sido estudadas por Foley. Existem basicamente duas teorias: a teoria de adsorção e a teoria do filme de óxido. (1,2,35)

A teoria de adsorção considera que íons cloreto são preferencialmente adsorvidos na superfície do metal, competindo com o  $O_2$  dissolvido e  $OH^-$ ; é possível também que desloquem outras espécies passivantes. Com o aumento da extensão do processo, ocorre a formação de espécies solúveis, que resultaria em sítios de corrosão (pittings).

A teoria de filme de óxido sugere que íons cloreto penetrem no filme de óxido mais facilmente que qualquer outro

ânion. A penetração ocorre através de poros e defeitos no filme, levando à formação dos pittings.

### I.5- SUPERPLASTIFICANTES

A relação água/cimento mínima teórica para que ocorra a hidratação completa do cimento Portland comum, está em torno de 0,27. Na prática, este valor muitas vezes excede a 0,5. O excesso de água é responsável por grande parte da porosidade da estrutura, o que limita sua resistência mecânica e durabilidade. (54)

Na figura abaixo, é apresentada a variação de resistência à compressão em função da relação água/cimento (w/c), para corpos de prova de diversas idades.

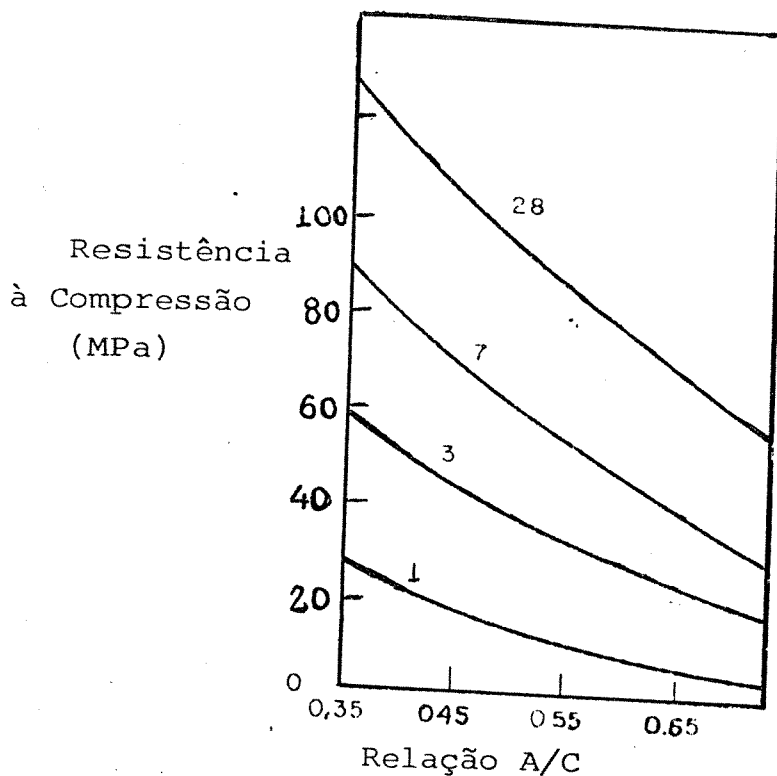


Figura 1: Resistência à compressão para corpos de prova de diversas idades, em função da relação água/cimento. (2)

Redutores de água são substâncias que diminuem a quantidade de água necessária para o preparo de concreto e argamassa. Redutores de água que promovem reduções de mais de 12% são denominados superplastificantes. (2,3)

Como exemplos de redutores de água, podem ser citados o ácido cítrico e ácido glucônico. (2)

Os superplastificantes são, em geral, polímeros de condensação formaldeído / naftaleno-sulfonatos, e formaldeído/melamina sulfonatos. (39)

Os superplastificantes são aditivos de grande interesse, pois além de aumentarem a resistência mecânica e durabilidade, podem ser utilizados para facilitar a execução de obras, por tornarem o concreto recém-preparado mais fluido. (54) Além disso, superplastificantes podem ser utilizados para reduzir a quantidade de cimento, sem perda da resistência mecânica. Estima-se que nos Estados Unidos, cerca de 40% do concreto utilizado na construção civil contenha superplastificantes. (55,56)

A maior parte dos superplastificantes comercialmente disponíveis diferencia-se pelo grau de polimerização, que é resultante das condições em que a síntese é realizada, tais como, temperatura, relação molar entre os reagentes e tempo de reação. (40)

O mecanismo de atuação destes aditivos é semelhante: os grupos polares ligados à cadeia carbônica são adsorvidos pelas partículas de cimento, modificando sua carga elétrica. Esta mudança pode criar uma força repulsiva entre as partículas, superando as forças de atração de van der Waals, estabilizando a suspensão. Outros fatores estão ainda associados a este

mecanismo: 1) estabilização devida à formação de multicamadas adsorvidas, e 2) a adsorção aumenta o caráter hidrofílico das partículas de cimento, facilitando sua hidratação. (41)

Existem dois grandes problemas associados ao uso de superplastificantes:

1) Oclusão de ar na estrutura: devido à natureza surfactante das moléculas dos superplastificantes, muitas vezes ocorre diminuição da tensão superficial, e com a forte agitação necessária para a produção do concreto grandes quantidades de ar são ocluídas na estrutura. Desta forma, apesar da diminuição da relação água/cimento, a resistência mecânica é muito prejudicada.

2) rápida perda de trabalhabilidade com o tempo: de acordo com o ACI Committee 116, "trabalhabilidade é aquela propriedade de concreto e argamassa recém-preparados, que determina a facilidade e homogeneidade com que podem ser misturados, moldados e compactados". Imediatamente após a adição de água, o cimento começa a hidratar-se, e o processo é acompanhado por uma perda natural de trabalhabilidade. Este processo é acelerado por superplastificantes, devido à rápida precipitação dos componentes hidratados. Este efeito de aceleração da perda de plasticidade é ainda mais acentuado quando se trabalha a temperaturas elevadas (acima de 28° C). Para se minimizar tal efeito recomenda-se manter o concreto ou argamassa a temperaturas inferiores, utilizando-se gelo picado ou água gelada. (2,3,42) No entanto, por ser muito dispendioso, costuma-se adicionar o superplastificante apenas no momento da concretagem.

Dodecilsulfonato de sódio (SDDS), é reconhecidamente um bom agente dispersante, sendo largamente utilizado na fabricação de detergentes comerciais. Por outro

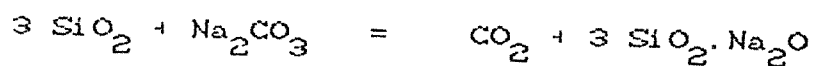


lado, sabe-se que é um agente surfactante, promovendo a inclusão de ar nas estruturas do concreto. Levando-se em consideração as condições climáticas brasileiras, onde é bastante comum o predomínio de altas temperaturas, procurou-se buscar um agente que, ao mesmo tempo em que diminuísse a inclusão de ar (via aumento da tensão superficial da mistura água-SDDS), pudesse retardar o processo de precipitação dos hidratos e/ou a solubilização dos compostos anidros.

Após um série de ensaios preliminares, resolveu-se estudar o comportamento de misturas aquosas de SDDS e acetona, que apresentaram grande potencial no que se refere à inclusão de ar, redução de água e variação de trabalhabilidade com o tempo.

#### I.6. PROTEÇÃO DE CONCRETO COM REVESTIMENTOS.

Silicato de sódio é produzido comercialmente por aquecimento de arcia e barrilha, em fornos abertos, a temperaturas de 1300°C, aproximadamente, como descrito na equação abaixo:



Na sequência, o material resultante, que é sólido a temperatura ambiente, é dissolvido em NaOH. A concentração final determina as características físicas mais importantes do produto, como viscosidade e densidade. Em geral, os produtos são caracterizados ainda pela relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  e porcentagem de sólidos. (43)

A natureza química destes silicatos não é bem conhecida, mas pode-se afirmar que são constituídos por diversas espécies como:  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , sílica coloidal, e espécies oligoméricas, que são estáveis a valores altos de pH, em geral,

acima de 10. A proporção entre as diversas espécies é função de fatores como temperatura, concentração, relação  $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$ , etc.

A utilização de ácidos como agente de precipitação é bastante comum; a diminuição do pH da dispersão, instabiliza as diversas espécies, que precipitam na forma de sílica, formando uma massa sólida. O processo pode ser controlado de forma a se obter partículas com tamanho e porosidade controlados. Neste trabalho utilizou-se ácido sulfúrico como agente de precipitação, com o objetivo de obter-se uma camada de sílica, suficientemente homogênea e aderente ao concreto. Do ponto de vista químico, a sílica pode ser considerado um material inerte frente à maior parte das condições ambientais, a que uma estrutura de concreto pode estar sujeita, sendo portanto bastante promissora sua utilização como revestimento.

#### I.7. OUTROS MATERIAIS A BASE DE CIMENTO.

O cimento e seus compósitos têm sido encarados tradicionalmente como materiais estruturais. Recentemente tem sido bastante estudada sua utilização em outras áreas de interesse científico e tecnológico, em especial, suas propriedades elétricas.<sup>(45)</sup> Young e colaboradores, desenvolveram um excelente material dielétrico. Neste trabalho, foram utilizados cimento e micro-sílica de alta densidade em iguais proporções, relação água/cimento = 0,10 e pressão de compactação de 30 Mpa. Após secagem do material, sua resistividade variou de  $10^{10}$  a  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ . Entretanto, quando o material é exposto ao ambiente, absorve água e umidade, e sua resistividade chega próxima de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . A diminuição da resistividade é atribuída à inter-conexão entre os poros do material, que permitem a

passagem de água em seu interior. Mesmo após a impregnação com polímeros, o tempo de vida útil do compósito ainda é limitado. (46)

A sorção da umidade é uma característica da superfície de um material; portanto é de grande interesse desenvolver um método adequado que permita impedir ou pelo menos minimizar este efeito. Neste trabalho foi estudada a utilização de ultra-som, como um método para diminuir a permeação de substâncias através da superfície de corpos de prova.

## II- OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho podem ser resumidos em três pontos:

1. Estudar a viabilidade da utilização de silicato de sódio como material de partida para a obtenção de um revestimento sobre a superfície de concreto, a base de sílica, capaz de aumentar seu tempo de vida útil.
2. Estudar a utilização de ultra-som como um método apropriado para diminuir a permeabilidade de materiais a base de cimento.
3. Desenvolver de um superplastificante a base de SDDS e acetona, para a utilização na construção civil.

## III- EXPERIMENTAL

### III.1- MATERIAIS E REAGENTES.

#### III.1.1- Cimento

Utilizou-se cimento comercial, marca Nassau, tipo I, de acordo com a norma ASTM C 150-74: Specifications for Portland Cement.

#### III.1.2- Areia

Utilizou-se areia dentro dos padrões fixados pela norma ASTM C 33-74: Specifications for Concrete Aggregates

#### III.1.3- Corpos de Prova

Os corpos de prova utilizados nos ensaios com superplastificantes e com silicato de sódio tiveram dimensões de 2,5 x 5,0 x 5,0 cm, sendo compostos por 30% de cimento e 70% de areia. Nos ensaios realizados com ultra-som, foram empregados corpos de prova cilíndricos, com 4,0 cm de diâmetro e 3,0 cm de altura, e com igual constituição. Em todos os casos, os corpos de prova foram preparados, desmoldados após 24 horas, e curados nas condições de laboratório por 28 dias. Em seguida, foram secos em estufa por 24 horas, entre 100-110° C, estocados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e iniciados os ensaios.

Para o preparo dos corpos de prova foram consultadas as seguintes normas:

- ASTM C 172-71: Sampling Fresh Concrete
- ASTM C 192-75: Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory

- ASTM C 494-71: Specifications for Chemical Admixtures for Concrete

- ASTM D 75-71: Sampling Aggregates

#### III.1.4- Outros

- Dodocilbenzeno-sulfonato de Sódio: foi fornecido pela Gossy Lever do Brasil, na forma ácida, sendo neutralizado como descrito no item III.2.3

- Silicato de Sódio: fornecido pela Gossy Lever do Brasil, disponível comercialmente sob o nome H 300 ND.

### III.2- MÉTODOS

#### III.2.1- Corpos de Prova Preparados com Ultra-Som.

Imediatamente após a adição de água ao cimento e areia, e homogeneização da pasta, os moldes foram preenchidos e expostos ao ultra-som, em aparelhos Thornton, modelos T-14 (frequência de 40 kHz), e TA-400 (frequência de 25 kHz), por tempos de 15, 60 e 120 minutos. A partir desta etapa, foi adotado o procedimento descrito no item III.1.3.

#### III.2.2- Revestimento com Silicato de Sódio.

A dispersão de silicato de sódio foi ativada por adição de uma solução aquosa de  $H_2SO_4$  2,4 M, sob agitação constante, até que a concentração final do ácido atingisse valores de 1,2, 0,8, e 0,6 M.

Imediatamente após o término da adição do ácido, os corpos de prova foram recobertos, utilizando-se um pincel, com o silicato de sódio e silicato de sódio acidulado. Para efeito de comparação, foram preparados corpos de prova sem nenhum tipo de

revestimento (controle), e corpos de prova revestidos com silicato de sódio não-acidulado. Após receberem este revestimento, os corpos de prova foram mantidos em dessecador, com sílica-gel e sob vácuo até o início dos ensaios.

### III.2.3- Preparo das Soluções Superplastificantes.

Foram preparadas soluções aquosas de dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (SDDS) e acetona, sendo o pH final ajustado em 7,0 com uma solução aquosa saturada de NaOH. As soluções foram sempre utilizadas imediatamente após o preparo.

Ensaio preliminares mostraram que as composições mais promissoras para utilização como aditivo para concreto e argamassa, são aquelas descritas na Tabela II.

Para maior brevidade, as diferentes composições serão expressas como por ex., x S /y A, querendo significar que a solução aquosa apresenta concentração de x % de SDDS e y % de acetona, (v/v).

### III.2.4- Ensaio de Absorção de Água.

Os corpos de prova foram imersos em água a 25° por 48 horas, e na sequência, em água a 70°C, por 12 horas. Foi determinada a diferença de massa dos corpos de prova, antes e depois da imersão, gravimetricamente.

### III.2.5- Ensaio de Absorção de CO<sub>2</sub>.

Os corpos de prova foram colocados em dessecador e expostos a um fluxo de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 1L.min<sup>-1</sup>, até atingirem peso constante.

Tabela II · Concentração soluções aquosas de SDDS e acetona, ensaiadas como superplastificantes para concreto.

SDDS % (V/V)	ACETONA % (V/V)
0,5	0
0,5	0,5
0,5	1,0
0,5	4,0
1,0	0
1,0	1,0
1,0	2,0
2,0	0
2,0	1,0
2,0	2,0

### III.2.6- Ensaios de Resistência a Ataque Ácido.

Os corpos de prova foram imersos em solução aquosa de HCl 0,6 M, sob agitação constante, e verificada a variação de massa em função do tempo. A solução foi renovada a cada 72 horas.

### III.2.7- Determinação do Coeficiente de Sortividade.

Os corpos de prova foram colocados em contato com a água como mostrado na figura 2. Mediu-se a variação cumulativa de massa em função do tempo.



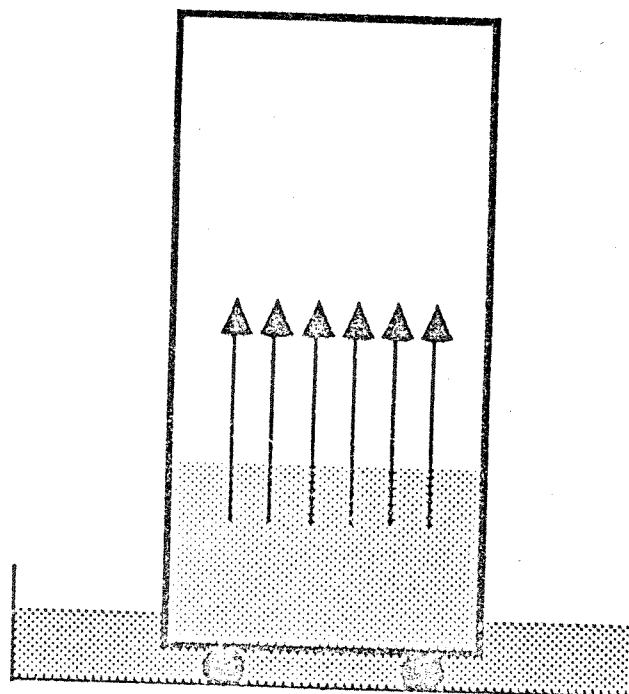


Figura 2: Representação Esquemática do Ensaio de Determinação do Coeficiente de Sortividade.

### III.2.8: Ensaio de Redução de Água e Determinação de Densidade Aparente.

Utilizou-se misturas compostas de 30% de cimento e 70% de areia. Foram determinados os volumes mínimos das soluções necessários para a obtenção de argamassas de trabalhabilidade suficiente para serem moldadas. Para efeito de comparação, o mesmo procedimento foi adotado utilizando-se apenas água (controle).

A densidade aparente é a relação entre a massa do corpo de prova e o seu volume. Para efeito de cálculo, foi considerado o volume interno dos moldes empregados.

### III.2.9- Ensaio de Variação de Trabalhabilidade em Função do Tempo.

A medida de trabalhabilidade foi feita de acordo com a norma ASTM C 143. Utiliza-se um cone com as extremidades inferior e superior abertas. O diâmetro inferior é de 20cm, e o superior é de 10cm, com altura de 30cm. Para a compactação do concreto utiliza-se uma haste metálica com 1,8cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. O procedimento é descrito pela série de figuras abaixo. Para medidas de variação de trabalhabilidade em função do tempo o procedimento adotado é o mesmo, sendo que o concreto ou argamassa recém-preparados devem ser deixados em repouso no intervalo entre as medidas. Os valores de redução de água foram obtidos mantendo-se constante o valor do abatimento do cone, e verificando-se o volume de água utilizado.

Nestes ensaios foram utilizadas misturas compostas por 30% de cimento e 70% areia, e determinado o valor de abatimento do cone, em função do tempo.

### III.2.10- Ensaio de Resistência à Compressão.

Foram realizados de acordo com a norma ASTM C 103- 74, usando corpos de prova cúbicos, com 5,0 cm de aresta, compostos de cimento e areia na proporção de 1:2,75. Os ensaios foram realizados em máquina de ensaio universal. A carga foi progressivamente aumentada até que os corpos de prova não oferecessem mais resistência mecânica.

## IV-RESULTADOS

### IV.1. UTILIZAÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO COMO REVESTIMENTO.

O objetivo destes experimentos é a obtenção de um revestimento de sílica, que é um agente de proteção bastante interessante, tanto sob o ponto de econômico quanto de resistência.

#### IV.1.1. Revestimentos.

A medida que a concentração de  $H_2SO_4$  aumenta, a viscosidade da dispersão de silicato de sódio aumenta, tornando cada vez mais difícil sua aplicação. A Tabela III apresenta o aumento percentual em massa dos corpos de prova após serem revestidos. Os resultados foram obtidos em triplicata.

TABELA III: Variação de massa dos corpos de prova, após revestimento com silicato de sódio e silicato de sódio acidulado. Corpos de prova compostos de 30% de cimento e 70% de areia e relação água/cimento = 0,6, desmoldados após 24 horas de cura, revestidos com silicato de sódio ou silicato de sódio acidulado; ensaio iniciado após 72 horas. Média de triplicatas.

TIPO DE REVESTIMENTO	VARIAÇÃO (%) EM MASSA APÓS REVESTIMENTO
SILICATO DE SÓDIO	2,2 ± 0,2
SILICATO DE SÓDIO + $H_2SO_4$ 0,6 M	3,3 ± 0,3
SILICATO DE SÓDIO + $H_2SO_4$ 0,8 M	4,3 ± 0,2
SILICATO DE SÓDIO + $H_2SO_4$ 1,2 M	6,1 ± 0,4

#### IV.1.2. Ensaios de Absorção de Água.

O procedimento adotado foi descrito no item III.2.4. O objetivo do experimento é verificar a permeabilidade de cada tipo de revestimento. Os resultados obtidos em triplicata, são apresentados na Tabela IV.

TABELA IV: Variação de massa dos corpos de prova após imersão em água, a 25°C. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, e relação água/cimento= 0,6, desmoldados após 24 horas, revestidos com silicato de sódio ou silicato de sódio acidulado; ensaio iniciado após 72 horas. Média de triplicata.

TIPO DE REVESTIMENTO	VARIAÇÃO DE MASSA (%)
nenhum (controle)	9,3 ± 0,5
silicato de sódio	9,4 ± 0,6
silicato de sódio + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,6 M	3,1 ± 0,4
silicato de sódio + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,8 M	3,8 ± 0,5
silicato de sódio + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,2 M	3,0 ± 0,3

A tabela mostra que, em relação ao controle, as dispersões de silicato de sódio aciduladas diminuem a absorção de água, em especial, silicato de sódio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,2 M.

#### IV.1.3- Ensaio de Resistência a Ataque Ácido.

O objetivo do experimento descrito, no item III.2.6, é verificar o comportamento e o estado final de cada tipo de revestimento, quando exposto a um ambiente altamente agressivo. Os resultados, em triplicata, são apresentados na Tabela V.

TABELA V.: Variação de massa dos corpos de prova após imersão em, HCl 0,6 M, por 300 horas. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia e relação água/cimento = 0,6, desmoldados após 24 horas, revestidos com silicato de sódio ou silicato de sódio acidulado, e após 72 horas iniciado o ensaio. Resultados obtidos em triplicata.

TIPO DE REVESTIMENTO	VARIAÇÃO DE MASSA (%)
nenhum (controle)	- 5,6 ± 0,5
silicato de sódio	- 5,7 ± 0,4
silicato de sódio + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,6 M	- 6,1 ± 0,6
silicato de sódio + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,8 M	- 2,0 ± 0,7
silicato de sódio + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,2 M	+ 0,5 ± 0,4

Os resultados mostram que o revestimento de silicato de sódio + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,2 M apresenta o melhor comportamento em termos de impermeabilização, sendo que visualmente é o único revestimento que apresenta-se inalterado após o ensaio.

## IV.2- MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CORPOS DE PROVA VIA ULTRA-SOM

O objetivo destes experimentos é observar se o uso de ultra-som nos estágios iniciais de cura pode alterar as propriedades da superfície dos corpos de prova.

Experimentalmente, apenas a superfície inferior dos corpos de prova foi diretamente exposta à fonte de ultra-som, e procurou observar-se se o efeito do ultra-som é sentido exclusivamente nesta superfície, ou se é extensivo a todo o corpo de prova.

### IV.2.1- Ensaio de Absorção de $\text{CO}_2$ .

O procedimento adotado foi descrito no item III.2.5. Neste ensaio toda a superfície externa dos corpos de prova é exposta ao fluxo de gás. Os resultados, obtidos em triplicata, estão condensados na Tabela VI.

TABELA VI- Variação de massa dos corpos de prova após exposição a CO<sub>2</sub>. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, submetidos ao ultra-som. Ensaio iniciado após 28 dias de cura. Média de triplicata.

FREQUÊNCIA DO ULTRA-SOM (kHz)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO (MIN)	VARIAÇÃO EM MASSA (%)
0	0	6,2 <sup>+</sup> 0,4
25	15	6,3 <sup>+</sup> 0,4
25	60	6,1 <sup>+</sup> 0,3
25	120	6,1 <sup>+</sup> 0,4
40	15	6,3 <sup>+</sup> 0,4
40	60	6,1 <sup>+</sup> 0,4
40	120	6,0 <sup>+</sup> 0,4

Os resultados mostram que não se observa diferença de comportamento para qualquer série de corpos de prova.

#### IV.2.2- DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE SORTIVIDADE.

Neste experimento, descrito no ítem III.2.2, apenas a superfície do corpo de prova diretamente exposta à fonte de ultra-som é ensaiada. Nesta superfície pode-se esperar que o efeito do ultra-som seja mais intenso.

A Tabela VII apresenta os valores de coeficientes de sortividade determinados em duplicata.

TABELA VII- Coeficientes de Sortividade determinados para corpos de prova submetidos ao ultra-som, imediatamente após serem moldados, compostos por 30% de cimento e 70% de areia e relação A/C = 0,6. Ensaio iniciado após 28 dias de cura. Média de duplicata.

FREQUÊNCIA DE ULTRA-SOM (kHz)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO (MIN)	COEFICIENTE DE SORTIVIDADE ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ )
0	0	712
25	15	583
25	60	443
25	120	627
40	15	566
40	60	575
40	120	604

Os resultados mostram que é possível identificar diferenças de comportamento das superfícies submetidas ao ultra-som, especialmente para frequência de 25 kHz, e tempo de exposição de 60 minutos.

#### IV.3- SUPERPLASTIFICANTES

IV.3.1- Ensaio de Redução de Água e Determinação de Densidade Aparente.

Foram realizados ensaios preliminares de redução de água, como descrito no item III.2.8, para avaliar o potencial das diferentes soluções para sua utilização como superplastificante. Os valores de densidade aparente indicam a quantidade de ar ocluída no interior dos corpos de prova. Os resultados, obtidos em quintuplicata, são apresentados na Tabela VIII. São apresentados ainda os valores de relação água/cimento obtidos.



TABELA VIII: Resultados de redução de água, relação água/cimento e densidade aparente, para corpos de prova compostos 30% de cimento e 70% de areia, aditivados com as soluções superplastificantes ensaiadas. Os resultados de densidade aparente referem-se aos corpos de prova após 28 dias de cura, nas condições de laboratório. Resultados obtidos em quintuplicata.

COMPOSIÇÃO		REDUÇÃO DE ÁGUA (%)	RELAÇÃO A/C	DENSIDADE APARENTE (kg/m <sup>3</sup> )
SDDS	ACETONA			
0	0	0	0,66	2250 <sup>+</sup> <sub>-60</sub>
0,5	0	8,6 <sup>+</sup> <sub>-0,6</sub>	0,60	2145 <sup>+</sup> <sub>-15</sub>
0,5	0,5	17,4 <sup>+</sup> <sub>-0,6</sub>	0,55	2140 <sup>+</sup> <sub>-35</sub>
0,5	1,0	18,6 <sup>+</sup> <sub>-0,3</sub>	0,54	2115 <sup>+</sup> <sub>-34</sub>
0,5	4,0	17,5 <sup>+</sup> <sub>-0,6</sub>	0,55	2204 <sup>+</sup> <sub>-34</sub>
1,0	0	16,4 <sup>+</sup> <sub>-0,5</sub>	0,55	1900 <sup>+</sup> <sub>-51</sub>
1,0	1,0	19,4 <sup>+</sup> <sub>-1,3</sub>	0,53	2010 <sup>+</sup> <sub>-35</sub>
1,0	2,0	19,8 <sup>+</sup> <sub>-0,8</sub>	0,54	2020 <sup>+</sup> <sub>-62</sub>
2,0	0	18,2 <sup>+</sup> <sub>-0,9</sub>	0,54	1910 <sup>+</sup> <sub>-68</sub>
2,0	1,0	28,3 <sup>+</sup> <sub>-1,4</sub>	0,47	1910 <sup>+</sup> <sub>-58</sub>
2,0	2,0	27,3 <sup>+</sup> <sub>-0,5</sub>	0,48	1930 <sup>+</sup> <sub>-59</sub>

Os resultados mostram que os valores de redução de água são maiores quanto maior a concentração de SDDS, e que a adição de acetona acentua estes valores. Por outro lado, apenas a composição 0,5S/4,0A apresenta valores de densidade aparente comparáveis ao controle.

#### IV.3.2- Ensaio de Absorção de Água.

O procedimento adotado foi descrito no item III.2.4. Estes resultados indicam a quantidade de ar ocluída no interior dos poros, bem como a homogeneidade de tamanho de poros.

Os resultados obtidos em triplicata estão condensados na Tabela IX.

TABELA IX : Variação de massa para corpos de prova aditivados com soluções superplastificantes, após sua imersão em água a 25 e 70° C. Os ensaios foram iniciados após 28 dias de cura nas condições de laboratório. Média de triplicata.

COMPOSIÇÃO		% AUMENTO DE MASSA (25° C)	% AUMENTO DE MASSA (70°)
SDDS	ACETONA		
0	0	10,5 ± 0,3	10,7 ± 0,3
0,5	0	7,6 ± 1,0	9,0 ± 0,9
0,5	0,5	6,9 ± 0,5	7,9 ± 0,3
0,5	1,0	7,9 ± 0,3	8,8 ± 1,2
0,5	4,0	7,0 ± 0,2	7,1 ± 0,2
1,0	0	5,0 ± 0,1	10,0 ± 2,0
1,0	0,5	6,8 ± 0,4	11,0 ± 0,7
1,0	1,0	8,8 ± 0,4	10,1 ± 0,6
1,0	2,0	8,5 ± 0,6	10,4 ± 0,6
2,0	0	6,6 ± 0,5	9,0 ± 0,3
2,0	1,0	8,5 ± 1,3	9,6 ± 0,2
2,0	2,0	7,3 ± 0,4	9,4 ± 1,2

#### IV.3.3- Determinação dos Coeficientes de Sortividade.

O procedimento adotado foi descrito no item III.2.2.

As Figuras 3 a 5 mostram a variação de massa dos corpos de prova em função do tempo, enquanto as Figuras 6 a 8 apresentam as curvas linearizadas (variação de massa em função da raiz quadrada do tempo).

Os resultados mostram que a sortividade dos corpos ensaiados está de acordo com o comportamento teoricamente previsto sendo possível o cálculo dos coeficientes de sortividade a partir destes dados experimentais. A Tabela X apresenta os

valores finais dos coeficientes de sortividade calculados.

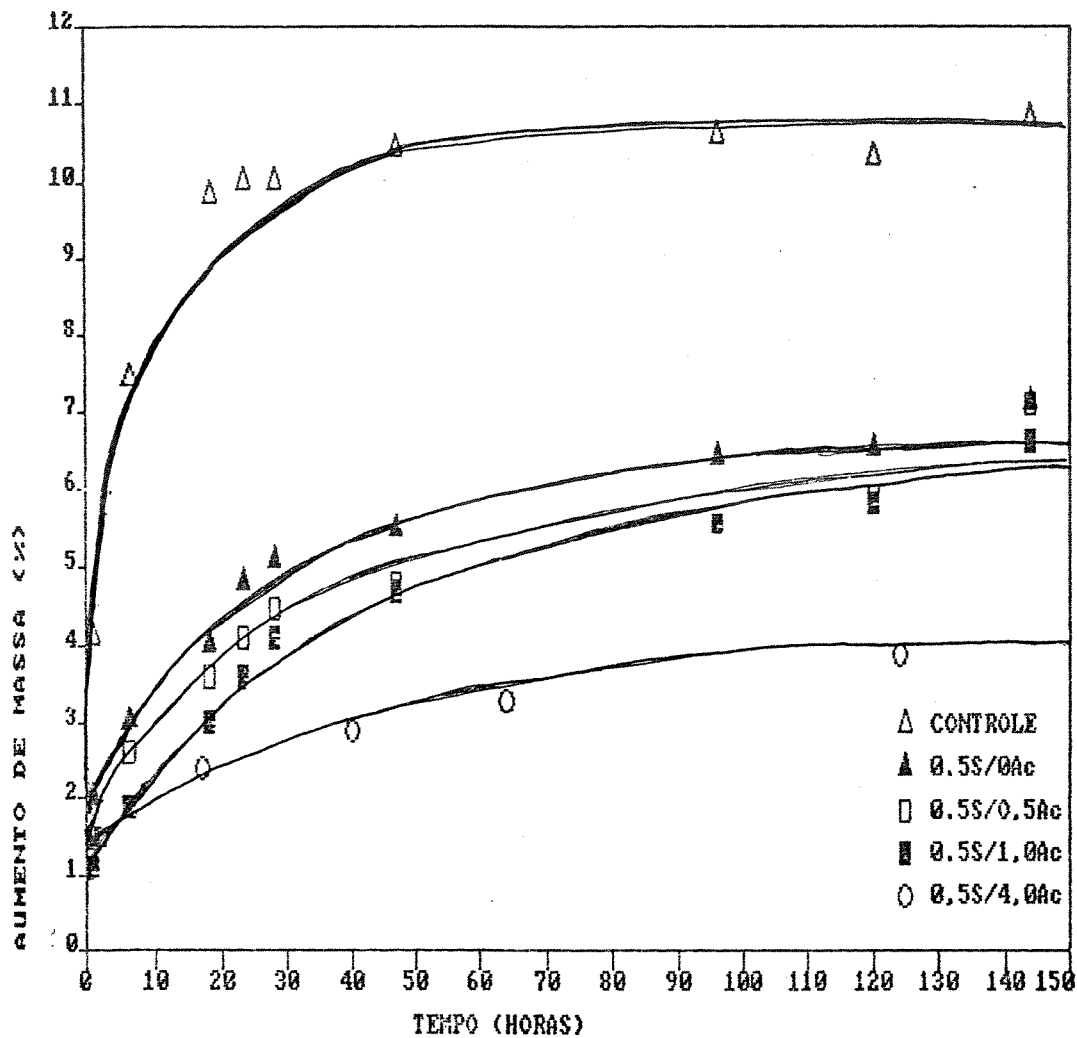


Figura 3: Absorção de água por capilaridade, expressa como variação de massa de corpos de prova aditivados com SDDS e acetona, em função do tempo. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, curados por 28 dias nas condições de laboratório. As legendas da figura referem-se às composições das soluções aquosas de SDDS e acetona, ensaiadas como superplastificantes para concreto.

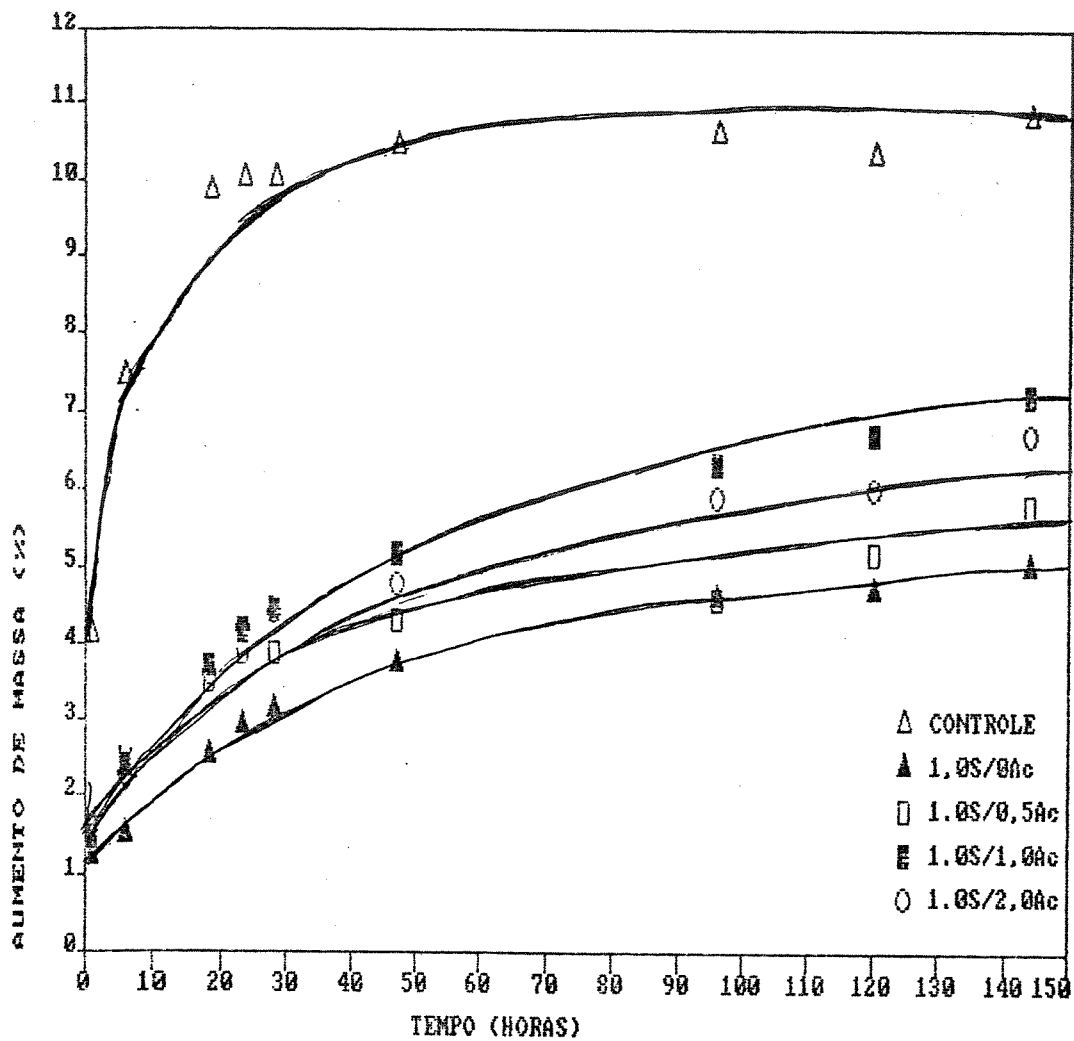


Figura 4: Absorção de água por capilaridade, expressa como variação de massa de corpos de prova aditivados com SDDS e acetona, em função do tempo. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, curados por 28 dias em condições de laboratório. As legendas da figura referem-se às composição das soluções aquosas do SDDS e acetona, ensaiadas como superplastificantes.

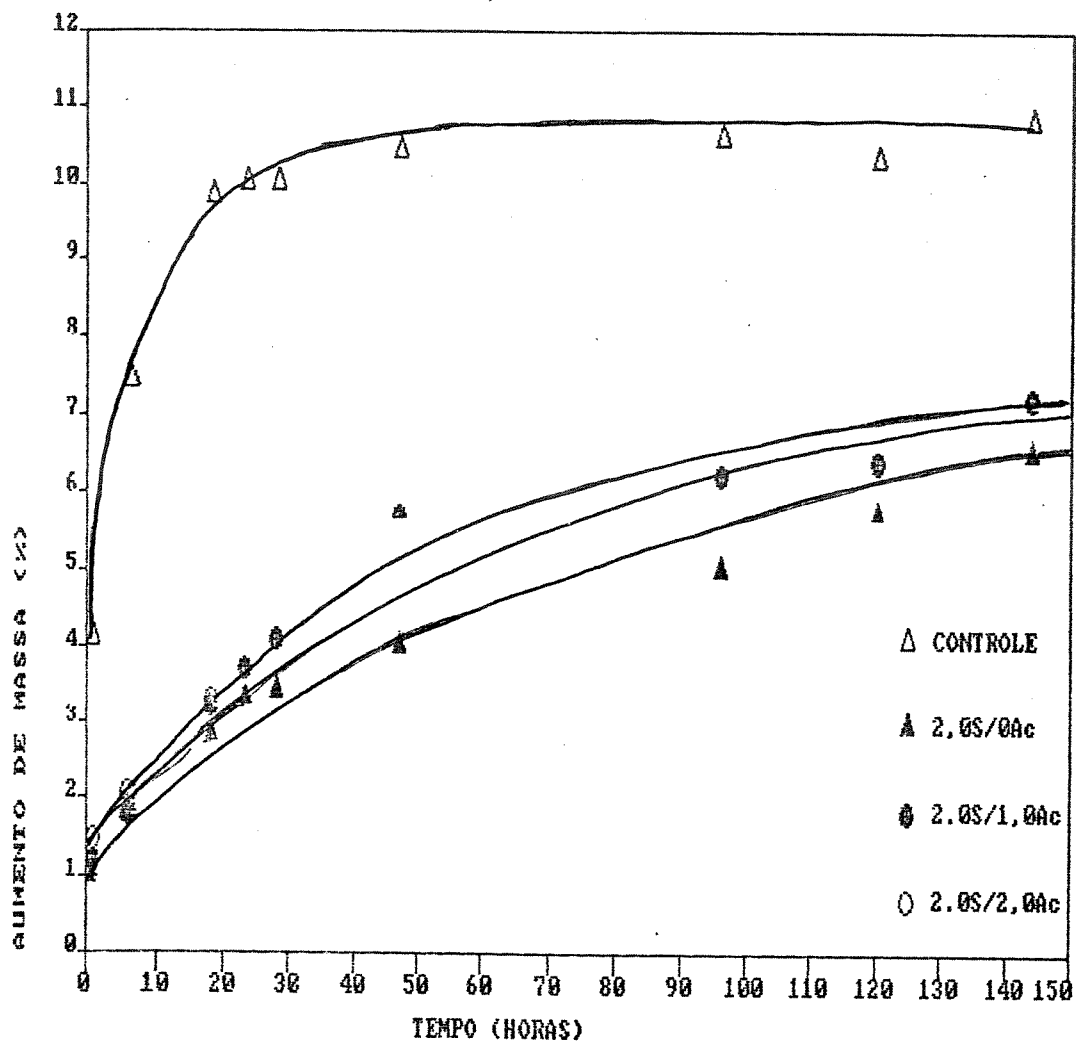


Figura 5: Absorção de água por capilaridade, expressa como variação de massa em função do tempo, para corpos de prova aditivados com SDDS e acetona. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, curados por 28 dias nas condições do laboratório. As legendas na figura referem-se à composição das soluções aquosas de SDDS e acetona, ensaiadas como superplastificantes para concreto.

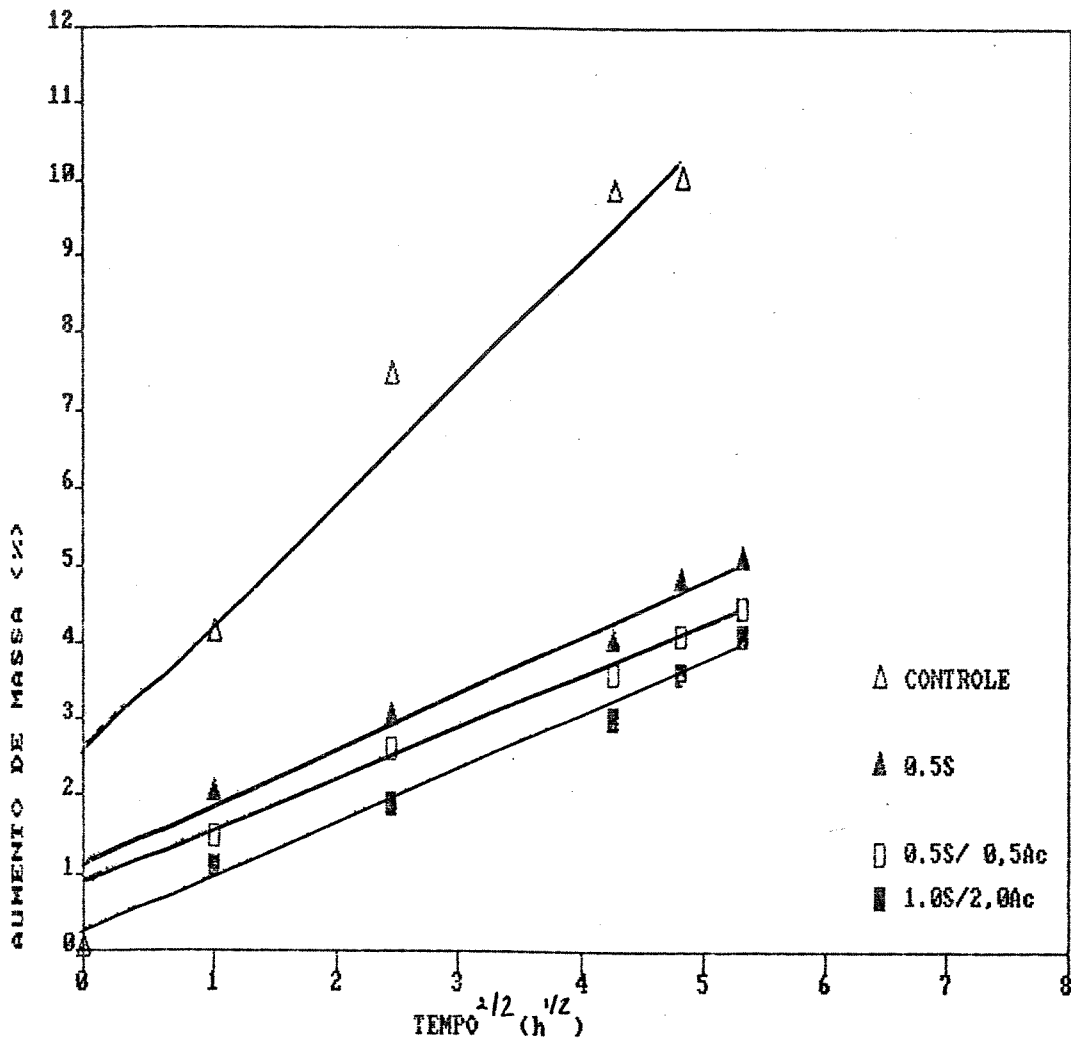


Figura 6: Linearização dos dados experimentais de absorção de água por capilaridade, expressos como variação de massa em função da raiz quadrada do tempo. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, curados por 28 dias nas condições de laboratório até o início dos ensaios.

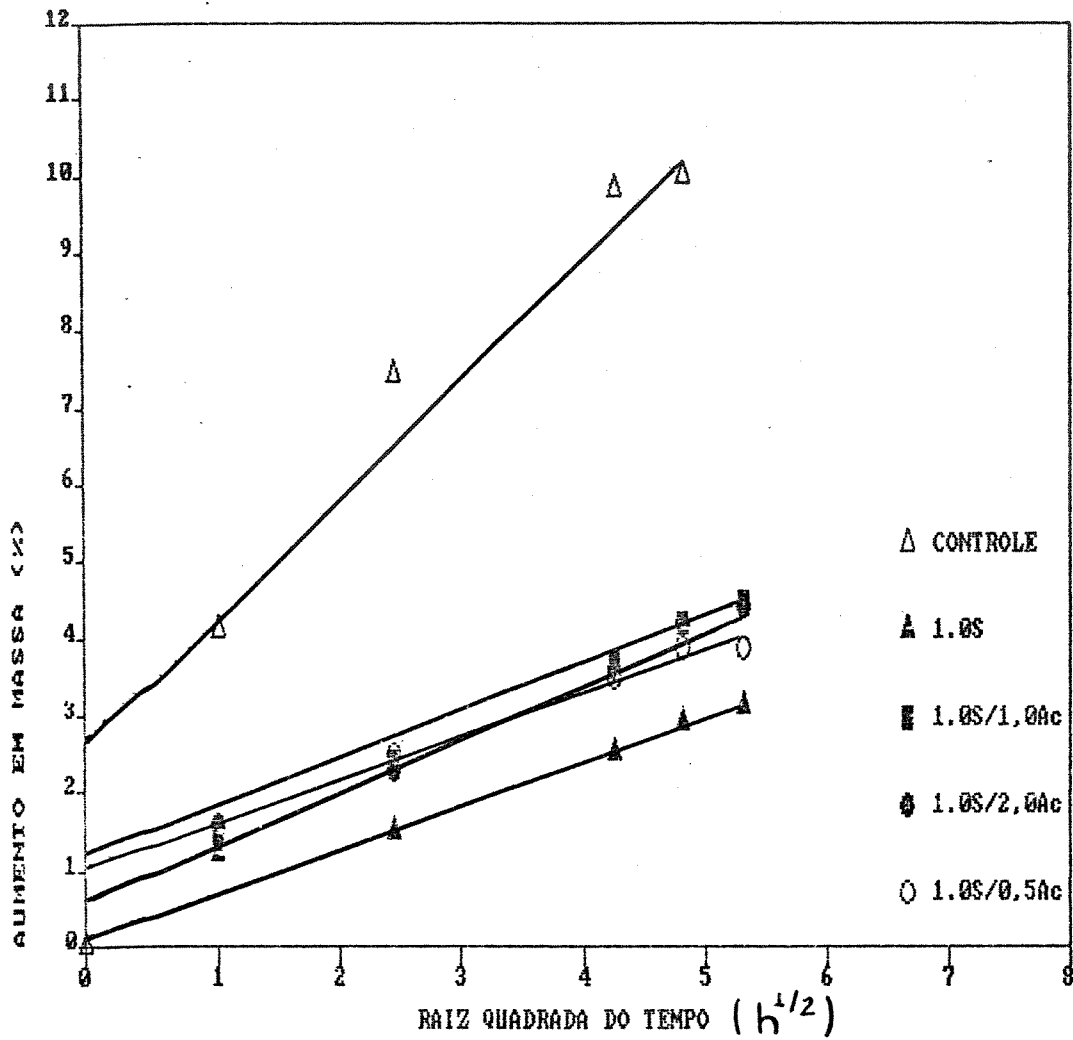


Figura 7: Linearização dos dados experimentais de absorção de água por capilaridade, expressos como variação de massa em função da raiz quadrada do tempo. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, curados por 28 dias nas condições de laboratório até o início dos ensaios.

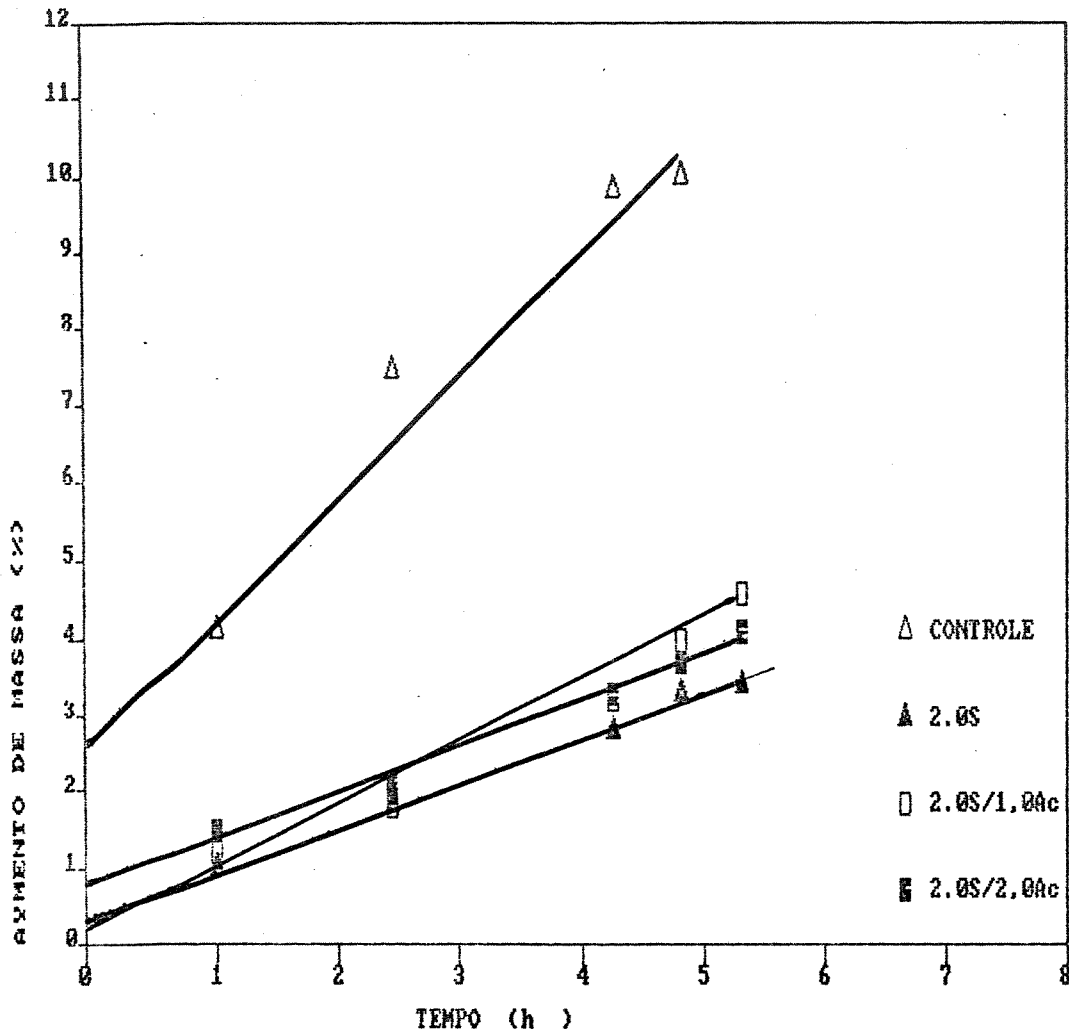


Figura 8: Linearização dos dados experimentais de absorção de água, expressos como variação de massa, em função da raiz quadrada do tempo. Corpos de prova, compostos por 30% de cimento e 70% de areia curados nas condições de laboratório por 28 dias até o início dos ensaios.



Tabela X- Coeficientes de Sortividade obtidos para corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, curados em laboratório por 28 dias. A primeira coluna representa a composição das soluções aquosas de SDDS e acetona utilizadas como superplastificantes para concreto.

COMPOSIÇÃO SDDS	(v/v) ACETONA	Coeficiente de Sortividade (grama.m <sup>2</sup> .s <sup>-1/2</sup> )
0	0	744
0,5	0	336
0,5	0,5	282
0,5	1,0	306
0,5	4,0	78
1,0	0	216
1,0	0,5	228
1,0	1,0	312
1,0	2,0	216
2,0	0	252
2,0	1,0	378
2,0	2,0	336

#### III.3.4- Ensaio de Resistência a Ataque Ácido.

O objetivo deste ensaio é comparar o comportamento dos corpos de prova aditivados em relação ao controle, quando expostos a um ambiente agressivo. O procedimento adotado foi descrito no item III.2.6, e os resultados, obtidos em triplicata, são apresentados na tabela XI.

TABELA XI: Ensaio de ataque ácido em solução de HCl 0,6 M, por 300 horas. Corpos de prova compostos por 30% de cimento e 70% de areia, curados nas condições de laboratório, por 28 dias. Média de triplicatas.

COMPOSIÇÃO % (V/V)		VARIAÇÃO DE MASSA
SDDS	ACETONA	(%)
0	0	- 6,5 ± 0,4
0,5	0	- 4,8 ± 0,4
0,5	0,5	- 5,1 ± 0,3
0,5	1,0	- 5,2 ± 0,3
0,5	4,0	- 2,4 ± 0,3
1,0	0	- 4,5 ± 0,3
1,0	1,0	- 6,6 ± 0,4
1,0	2,0	- 7,1 ± 0,6
2,0	0	- 4,3 ± 0,6
2,0	1,0	- 4,2 ± 0,4
2,0	2,0	- 3,8 ± 0,7

Podem-se observar que ocorrem diferenças substanciais no grau de ataque ácido.

#### IV.3.5- Ensaios de Variação de Trabalhabilidade em Função do Tempo.

Os ensaios foram realizados como descrito no item III.2.9. Foram ensaiadas apenas argamassas aditivadas com 0,5S/4,0 A, que apresentaram o melhor desempenho nos ensaios anteriores.

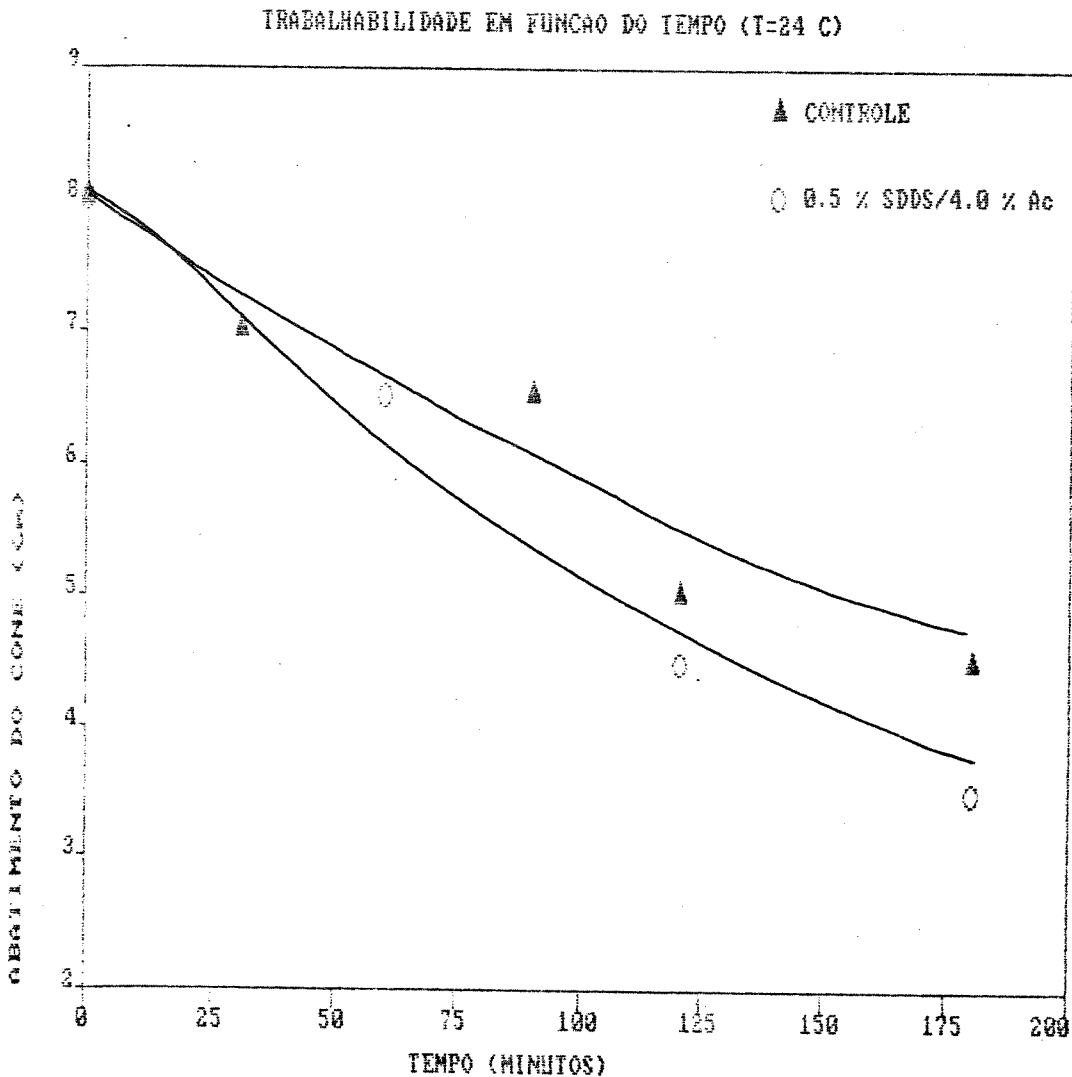


Figura 9: Variação da trabalhabilidade de argamassas aditivadas com 0,5 S/ 4,0 A em função do tempo, a T = 24°C.

Vide III.2.9.

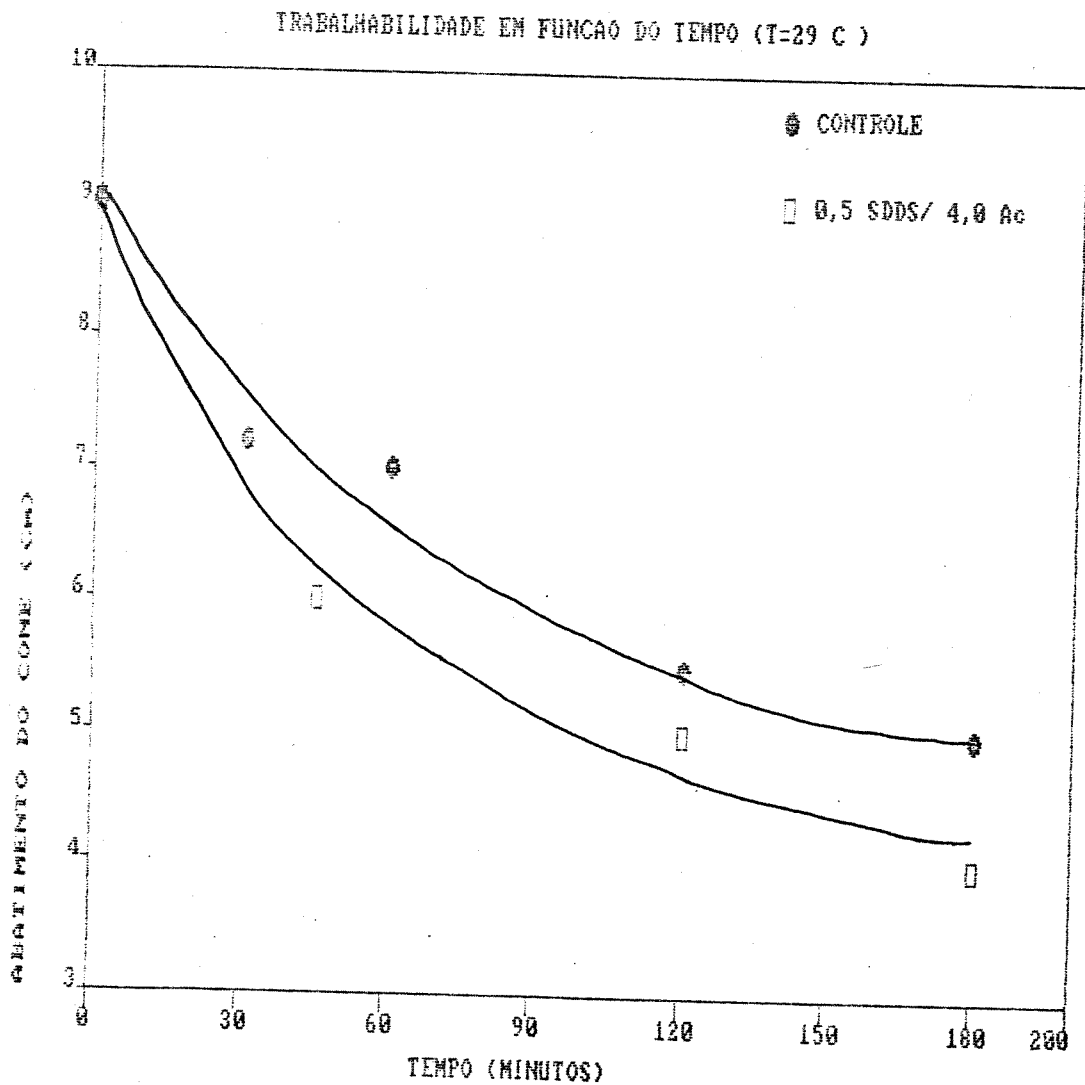


Figura 10:- Variação da trabalhabilidade de argamassas aditivadas com 0,5S/4,0A, em função do tempo a T=29° C. Vide III.2.9.

#### IV.3.6- Ensaios de Resistência à Compressão.

O procedimento foi descrito no item III.2.10. Os resultados são apresentados na Tabela XII.

TABELA XII: Ensaios de resistência à compressão, realizados de acordo com a norma ASTM C 103-74, para corpos de prova argamassas aditivadas com solução 0,5S/ 4,0A. Utilizou-se relação água/cimento = 0,55 para o controle e 0,42 para os corpos de prova aditivados.

IDADE DOS CORPOS DE PROVA (DIAS)	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)	
	CONTROLE	ADITIVADO
3	17,0 ± 0,1	19,8 ± 0,3
28	31,3 ± 0,4	47,6 ± 0,5

## V- DISCUSSÃO

### V.1- OS REVESTIMENTOS ENSAIADOS.

A maneira mais eficiente de proteger estruturas de concreto é a aplicação de revestimentos sobre sua superfície, que minimizam a penetração de agentes externos. Existem diversos tipos de revestimentos, destacando-se as resinas epoxídicas e alquídicas e os silanos<sup>(47)</sup>, aplicadas na forma de tintas.

A escolha do revestimento é feita de acordo com as condições de agressividade do ambiente. A aplicação de um sólido inorgânico como sílica, diretamente sobre a superfície do concreto, é sem dúvida, um meio bastante eficiente de impedir a ação da maior parte dos agentes agressivos.

Neste trabalho procurou-se utilizar silicato de sódio como fonte de sílica, para a obtenção de um revestimento inorgânico in situ. Os resultados apresentados na Tabela III, mostram que a medida que a concentração final de  $H_2SO_4$  adicionada ao silicato aumenta, maior é a variação de massa devida ao revestimento. De acordo com a literatura a adição de ácidos ao silicato provoca a precipitação de sílica, que é acompanhada por um aumento da viscosidade da dispersão<sup>(48)</sup>; quanto maior a viscosidade, mais difícil torna-se a aplicação do revestimento, e maior o consumo.

Um fator de grande importância na proteção de estruturas de concreto é a taxa de penetração do revestimento.<sup>(47)</sup> Os principais parâmetros envolvidos são: a) a porosidade do concreto, b) umidade relativa e c) tipo de revestimento. O silicato de sódio, devido à alta viscosidade, especialmente para as maiores concentrações de  $H_2SO_4$ , não deve

apresentar grande penetração.

Os ensaios de sorção de água apresentados na Tabela IV mostram que o silicato de sódio não acidulado apresenta comportamento idêntico ao controle, e portanto não oferece proteção efetiva. Já para os revestimentos de silicato de sódio acidulado ocorre diminuição considerável na absorção de água, e todos apresentam aparência idêntica antes, e depois do ensaio. Os valores obtidos são bastante razoáveis; já que a redução máxima é da ordem de 3:1, apesar de não ter-se otimizado o processo de aplicação do revestimento. McGettigan<sup>(47)</sup> utilizando monômeros de alquil-alcóxi-silano (considerado o melhor impermeabilizante), em condições de campo, conseguiu reduzir a absorção de água de 12 para 1,1%.

Quanto à resistência ao ataque ácido, os resultados apresentados na Tabela V mostram que silicato de sódio +  $H_2SO_4$  1,2 M é o único revestimento que apresentou proteção realmente efetiva. Todos os demais, após o final do ensaio, foram total ou parcialmente destruídos. Isto pode ser associado à taxa incompleta de conversão do silicato à sílica.

## V.2- OS ENSAIOS COM ULTRA-SOM.

Os corpos de prova submetidos ao ultra-som apresentam a superfície modificada, quando comparadas ao controle, em especial para corpos de prova expostos à frequência de 25 kHz. Este efeito é proporcional ao tempo de exposição. A superfície que é diretamente exposta à fonte geradora do ultra-som apresenta o aspecto vítreo, além de ser mais escura.

Entretanto, os ensaios de absorção de  $CO_2$  não revelaram qualquer diferença de comportamento para os corpos de prova

submetidos ao ultra-som em relação ao controle. Já os valores dos coeficientes de sortividade mostram um decréscimo para os corpos de prova submetidos ao ultra-som em relação ao controle. Neste caso é ensaiada a superfície que esteve diretamente exposta à fonte de ultra-som que é onde se espera sentir mais intensamente seu efeito. Assim, a ineficiência do ensaio de sorção de CO<sub>2</sub> para revelar diferenças entre os corpos de prova sonicados e o controle pode ser atribuída à ineficiência do ultra-som em promover alterações nas superfícies não diretamente expostas à onda de choque.

Ao todo, o efeito do ultra-som na sortividade é menor que o efeito da adição dos superplastificantes ensaiados, revelando que as alterações induzidas pelo ultra-som são limitadas.

Esperava-se que a sonicação da pasta nos estágios iniciais de cura provocasse expulsão do excesso de água pela formação de cavidades menores; isto não foi observado. O ensaio de sortividade sugere que a energia empregada é baixa, e que o maior efeito da sonicação ocorre a tempos curtos após o preparo da argamassa. Há indícios de que a sonicação por tempos maiores interfere negativamente na cura.

### V.3- OS SUPERPLASTIFICANTES ENSAIADOS

Os ensaios realizados com acetona e SDDS foram muito animadores, tendo sido solicitada uma patente<sup>(53)</sup>.

Os resultados apresentados na Tabela VII mostram que a redução de água é proporcional à quantidade de SDDS presente, e que a adição de acetona, em qualquer proporção acentua este efeito. O efeito de redução de água apresentado pelo SDDS é



esperado, com base nas suas propriedades surfactantes. Por outro lado, este efeito aumenta marcadamente ao se duplicar a concentração de SDDS de 0,5 para 1,0%; já que a concentração de 0,5% é muito superior à concentração micelar crítica de SDDS em solução aquosa à força iônica do meio,<sup>(52)</sup> o efeito observado deve ser atribuído à adsorção do SDDS sobre as partículas da pasta. Quanto ao efeito da acetona, observa-se que sua adição, em qualquer quantidade, fornece valores de redução de água semelhantes; isto é um indicativo de que o papel da acetona é ligado ao do SDDS apenas, já que a utilização de acetona na ausência de SDDS, não promove reduções de água. Os valores de densidade aparente mostram que, quanto maior o teor de SDDS, maior a inclusão de ar, como esperado a partir da redução de tensão superficial. Entretanto, a adição de acetona provoca redução na inclusão de ar, sendo esta redução bem marcada para 0,5S/4,0A e 1,0S/1,0A; o efeito pode ser atribuído ao deslocamento do SDDS da interface solução/ar pela acetona, com consequente aumento relativo da tensão interfacial. Esta interpretação é parcialmente confirmada pelos resultados de sorção de água.

Os ensaios de absorção de água a 25 e 70°C (Tabela IX), mostram que a solução 0,5S/4,0A, apresenta o melhor desempenho. Conforme apontou Marusim,<sup>(49)</sup> a relação entre os valores de absorção de água a frio e a quente, (coeficiente de saturação), é um indicativo da homogeneidade dos poros. Quanto mais próxima de 1 for esta relação, maior a homogeneidade. Para climas com predomínio de baixas temperaturas, o coeficiente de saturação deve ser inferior a 0,80 para permitir a expansão da água quando esta congela. Para a maior parte do território brasileiro,

isto não é necessário.

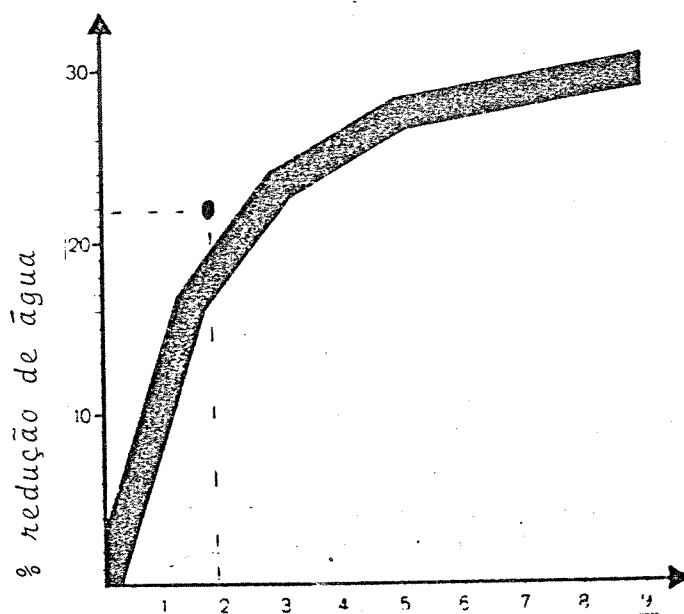
Para valores de coeficiente de saturação muito distantes de 1, pode-se esperar uma estrutura de poros muito heterogênea, o que prejudica a resistência mecânica. Comparando-se os valores dos coeficientes de saturação para o controle (0,98) e as soluções, observamos que, em todos os casos, quanto maior o teor de acetona mais próximos do controle são os valores obtidos, chegando-se a superá-lo para 0,5S/4,0A (0,99).

Os resultados apresentados na Tabela X mostram que os corpos de prova aditivados com superplastificantes apresentam grande diminuição nos valores de coeficiente de sortividade, em especial para a solução 0,5S/4,0A. Segundo Garboczi,<sup>(50)</sup> nenhum valor de coeficiente de permeabilidade ou sortividade, isoladamente garante um aumento de durabilidade de uma estrutura, No entanto, é um dos parâmetros mais importantes a ser levado em consideração. Neste caso específico, ocorre uma diminuição de dez vezes, que é bastante significativa.

O ensaio mais importante para diversos tipos de aditivos é o ensaio de resistência à compressão, pois que de pouco adianta melhorar determinadas propriedades do concreto se é prejudicada sua mais importante propriedade de uso. Neste sentido observou-se que após 28 dias de cura, os corpos de prova aditivados com a solução 0,5S/4,0A, apresentaram um aumento de resistência mecânica de 52% com relação ao controle. Este aumento é esperado com base nos dados obtidos para sorção de água, coeficiente de sortividade e diminuição da relação água/cimento.

Ao todo, pode-se comparar o desempenho da solução 0,5S/4,0A com dados da literatura. A figura 10 apresenta dados de

redução de água para um dos aditivos típicos de mercado, como função da relação massa de aditivo/massa de cimento. O ponto corresponde à formulação usada nos ensaios de compressão.



Relação massa de aditivo/ massa cimento (%)  
(Melment l-10)

Figura 10: Dados de literatura ( ) para os valores de redução de água em função da quantidade de um aditivo superplastificante do tipo formaldeído-melamina-sulfonato. O ponto na parte superior à esquerda corresponde ao valor experimental encontrado para os corpos de prova formulados com 0,5S/4,0A utilizados nos ensaios de resistência à compressão.

## VI - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### VI.1- O USO DE REVESTIMENTOS DE SILICATO DE SÓDIO PARA PROTEÇÃO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO.

A utilização de silicato de sódio mostrou ser promissora. Os ensaios realizados revelaram boa capacidade de impermeabilização e aumento na resistência ao ataque ácido. No entanto, os resultados são preliminares, sendo necessário aprofundá-los, com o objetivo de obter-se uma camada de sílica com as características desejáveis. Poder-se-ia também trabalhar na obtenção in situ de sílica vítrea, que é reconhecidamente um material muito inerte, além de apresentar baixa porosidade.

### VI.2- A APLICAÇÃO DE ULTRA-SOM NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE CURA.

O uso do ultra-som como descrito nos experimentos mostrou ser capaz de diminuir a permeabilidade da superfície dos corpos de prova. A sua limitação reside em que o ultra-som atua apenas na superfície diretamente exposta à fonte. No entanto, pode ser utilizado para materiais de pequena espessura ou que necessitem apenas de uma superfície de baixa permeabilidade. O desenvolvimento de materiais a base de cimento é ainda muito recente; seria conveniente aprimorar este método como alternativa à utilização de polímeros para redução de permeabilidade.

### VI.3- OS SUPERPLASTIFICANTES DESENVOLVIDOS.

Todas as soluções de SDDS e acetona ensaiadas mostraram ação de superplastificantes para concreto. O melhor desempenho foi obtido usando-se 0,5% de SDDS e 4,0% de acetona, em volume, com relação à água; dados de resistência à compressão de corpos

de prova assim aditivados, mostraram um aumento muito significativo com relação ao controle. A sortividade é reduzida em até 10 vezes, e a homogeneidade dos poros é excelente. Em relação aos superplastificantes do mercado, o teor de aditivo necessário é comparável, sendo de custo inferior. Além do mais, os resultados mostraram que a perda da trabalhabilidade em função do tempo é pequena, sendo comparável à do controle.

## VII-BIBLIOGRAFIA

- 1- Lea, F.M. " The Chemistry of Cement and Concrete", Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1971
- 2- Mehta, K.M. " Concrete: Structure, Properties and Materials", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1986
- 3- Taylor, H. F. W., " Cement Chemistry", Academic Press, London, 1990.
- 4- Czerin, W. " La Quimica del Cemento ", 1<sup>a</sup> edición, Ediciones Palestra- Barcelona, 1962.
- 5- ACI Committee 201, " Guide to Durable Concrete", J. ACI, Proc., vol.74, pp.573-609, 1977.
- 6- Biczock, I. " Concrete Corrosion and Concrete Protection", Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1971
- 7-Bamforth, P.B. "The Relationship between Permeability Coefficients Using Liquid and Gas", Mag. Concr. Res., vol.39, n.13, pp.3-11, 1989
- 8- Dhir, R.K., Hewlett, P. " Near Surfaces Characteristics of Concrete: Intrinsic Permeability", Mag. Concr. Res., vol.41, n.147, pp. 87-89, 1989
- 9- Kelham, S. "A Water Absorption Test for Concrete", Mag. Concr. Res., vol.40, n. 143, pp.106-110, 1988
- 10-Figg, J.W. "Methods of Measuring Air and Water Permeability of Concrete", Mag. Concr. Res., vol.25, n.12, pp.213-219, 1973
- 11- Dhir, R.K. " Near Surface Characteristics of Concrete: Assessment and Development of in situ Test Methods", Mag. Concr. Res., vol.2, n. 39, pp. 183-195, 1987

- 12- Hall, C. "Water Sorptivity of Mortars and Concretes: a Review" Mag. Concr. Res., vol. 41, n. 147, pp.51-61, 1989
- 13-Philip, J. R. " Numerical Solution of Equations of the Diffusion type with Diffusivity Concentration-Dependent" Trans. Faraday Soc., vol.16, n.51, pp.885-892, 1955.
- 14-Metha, P.K. and Gerwick, B. C."Physical Causes of Deterioration of Concrete", Concr. Int., nol.4, n.10, pp.45-51, 1982.
- 15-Sadegzadeh, M., Page, C. L. and Kettle, R. J."Surface Microstruture and Abrasion Resistence of Concrete", Cem. Concr. Res., vol.17, n.4, pp.581-591, 1987.
- 16- Alberola, R. y Minguela, J. D." La Autovia de Aragón", Cem. Hormigon, vol.2, n. 664, pp. 162-232, 1988.
- 17-Mouka, M., Aitcin, P.C., Pigeon, G." Freeze-Thaw Tests of Concrete in Sea Water", ACI Mat. J.,vol.86, n.4, pp. 361-366, 1989
- 18-Powers, T. C., " A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete", ACI J., Proceedings, vol. 41, n.4, pp. 245-272, 1954.
- 19- Powers, T. C. " Void Spacing as a Basis for Producing Air-Entrainig Concrete", ACI J., Proceedings, vol.50. n. 9, pp.741-760, 1954.
- 20-Powers, T. C., "The Resistance of Concrete to Frost Action at Early Ages", Res. Bull., n.71, 1956.
- Helmuth, R.A., "Dimensional Changes of Hardened Portland Cement Pastas Caused by Temperature Change", Proceedings, Highway (Transportation) Res. Board, vol.41,pp. 315-336, 1961.

- 21-Litvan, G.G. "Phase Transition of Adsorbates" Journal, Am. Cer. Soc., vol.55, n.1, pp.38-42, 1972.
- 22-Verbeg, G. and Landgren, R. "Influence of Physical Characteristics of Aggregates on the Forst Resistance of Concrete", Proceedings, ASTM, vol.60, pp. 1063-1079, 1960.
- 23- Cohen, M. D. and Bentur, A. "Durability of Portland Cement-Silica Fume Pastes in Magnesium Sulfate and Sodium Sulfates Solutions", ACI Mat. J., vol.3, n.7, pp.149-157, 1988
- 24- Irassár, F. and Batic, O. "Effects Of Low Calcium Fly Ash on Sulfate Resistance of OPC Cement", Cem. Concr. Res., vol.19, n.4, pp.194-202, 1989
- 25- Ouyang, C., Suaris, W. and Chang, F. "Effect of Attack on Compression Properties of Cement Based Mixtures Containing Phosphogypsum", ACI Mat. J., vol.86, n.10, pp.82-89, 1988.
- 26-Moukwa, M. "Charachteristics of the Attack of Cement Paste by  $MgSO_4$  and  $MgCl_2$  from the Pore Structure Measurements", Cem. Concr. Res., vol.20, n.1, pp. 148-158, 1990.
- 27-Attiogbe, E. K. and Rizkalla, S. H., "Response of Concrete to Sulfuric Acid Attack", ACI Mat. J., vol.2, n.6, pp.481-488, 1988
- 28-Hendrick,K. and Orbison, J. "Concrete Deterioration Due to Acid Precipitation", Aci Mat. J.,vol.84, n.2, pp.110-116, 1987.
- 29-Samanta, S. and Chatterjje, M.K." Sulfate Attack on Concrete, Cem. Concr. Res., vol.12, n.6, pp.726-734,1982
- 30-Attiogbe, E. and Darwin, D. "Submicrocracking in Cement Paste and Mortar", ACI Mat. J., vol 84, n. 6, pp.491-500, 1987
- 31-Stanton, T. E. "Expansion of Concrete Through Reaction Between Cement and Aggregates" J.PCA Res. Dev., vol.10, n. 1,



pp.17-33, 1968.

32 -Swamy, R. N. and Al- Asali, M.M. "Expansion of Concrete due to Alkali-Silica Reaction", ACI Mat. J., vol.6, n.12. pp.33-40, 1989.

33- Sagoe-Crentsil, K.K. and Glasser, F. P." Steel in Concrete: Part I- A Review of the Electrochemical and Thermodynamics Aspects", Mag. Concr. Res., vol.41, n.149, pp.205-212, 1989.

34- Hope, B. and Ip, A. " Corrosion Inhibitor for Use in Concrete", ACI Mat. J., vol. 86, n.6, pp.602-608, 1989.

35-Corbo, J. and Farazam, H. " Influence of three Commonly Used Inorganic Salts on Pore Solution Chemistry and Their Possible Implications to the Use of Steel in Concrete", ACI Mat. J., vol. 86, n.5, pp.498-502, 1989.

36- Diamond, S. " Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars", Cem. Concr. Res., vol.11, n. 2. pp.279-285, 1981.

37- Glasser , F. P.and Sagoe-Crentsil, K. K." Steel in Concrete: Part II- Electron Microscopy Analysis", Mag. Concr. Res., vol.41, n. 149, pp.2130220, 1989.

38- Page, C. L. " Mechanisms of Corrosion Protection in Reinforced Concrete in Marine Structures", Nature, vol.258, pp.514-515.

39-Aignesberger, A, and Kern, A. " Use of Melamine -Based Superplasticizer as a Water Reduction", Development in the Use of Superplsticizer (V.M. Malhotra-editor)- Ottawa, 1981

40 Colleparidi, M. , Corradi, M. and Valente, M." Influence of Polymerization of Sulfonated Naphthalene Condensate and its

- Interaction with Cement" Development in the Use of Superplasticizer (V.M. Malhotra- editor)
- 41-Massazza, F., Costa, U. and Barrilla, A. " Adsorption of Superplasticizer on Calcium Aluminate Monosulfate Hidrate", Development in the Use of Superplasticizer (V.M. Malhotra- Editor)
- 42-Hampton, J. S. " Extended Workability of Concrete Containing High-Range Water-Reducing Admixture in Hot Weather", Development in the Use of Superplasticizer (V. M. Malhotra-editor).
- 43-Rodrigues, F. A., Pedroso, P. R., Zoega, M. A. e Joekes, I. "Utilização de Silicato de Sódio para Proteção de Estruturas de Concreto", Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro, dezembro de 1990.
- 44- Roy, D. M. " The Effects of Adsorption of Superplasticizer on the Surface of Cement", Cem. Concr. Res., vol.17, n.5, pp.805-813, 1987.
- 45- Young, J.F. and Shah, S, P. " Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced Cement Based Materials", Ceramic Bulletin, vol 69, n.8, pp.1319-1331, 1990.
- 46-Mobasher, A. Castro-Montero, A. and Shah, S.P., " A Study of Fracture in Fiber Reinforced Cement-based Composites Using Laser Holographic Interferometry , ACI Mat. J., vol.86, n. 2, pp.394-402, 1990.
- 47- McGettigan, E. " Application Mechanism of Silane Weatherproofers", Concr. Int., vol.10, pp.66-68,1989.
- 48-Iler, R. K. " The Chemistry of Silica and Silicate", John Willey And Sons, 2<sup>nd</sup> edition, New York, 1981.
- 49- Marusin, S. L. " Failure of Brick with High Compressive Strength, Low Water Absorption and Saturation Coefficient Higher

than 0,80 under Severe Exposure Weather Conditions", Cer. Bull., vol.69, n.8, pp.1332-1337, 1980.

50- Garbogzi, E. J. " Permeability, Diffusivity and Microstrutural Parameters: A Critical Review", Cem. Concr. Res., vol. 20, n.4, pp.591-601.

51- Paulon, V.A., "Reação Álcali - Agregado em Concreto" Dissertação de Mestrado - USP -SP, 1982.

52- Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B. and Isemura, T., "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York, 1963.

53- Joekes, I., Pedroso, P.R. e Rodrigues, F. A., " Composições Superplastificantes para Preparação de Concreto" Pedido de Privilégio de Patente, Sedai nº 3.689, Protocolo INPI nº002435.

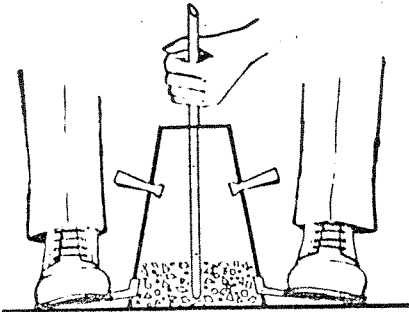
54-Soshiroda, T. " The Indicators of Concrete Quality", Cem. and Concr., vol.2, n.330, pp.2-10, 1974.

55- Giovanetti, E. " Princípios Básicos sobre Concreto Fluido", Editora Pini, Ibracon, São Paulo, 1989.

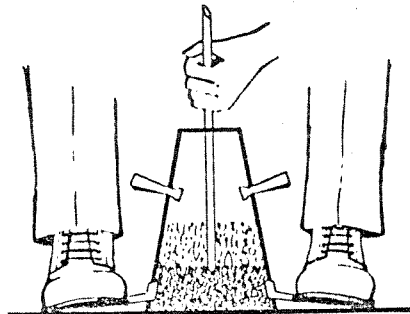
56- Rixon, M. R. and Waddicor, A., " Role of Lignosulfonates of Superplasticizer" , Development of Superplasticizer (V. M. Malhotra-editor)

## ANEXO I

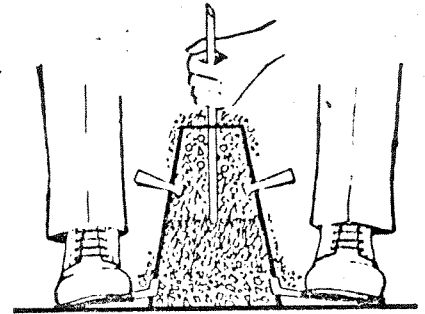
Representação esquemática do procedimento usado nas medidas de trabalhabilidade, extraído da norma ASTM C 143-78.



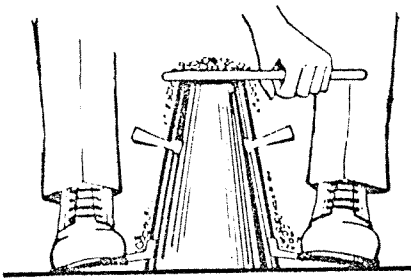
1. Stand on the two foot pieces of cone to hold it firmly in place during Steps 1 through 4. Fill cone mold 1/3 full by volume [2.5/8" (67 mm) high] with the concrete sample and rod it with 25 strokes using a round, straight steel rod of 5/8" (16 mm) diameter x 24" (600 mm) long with a hemispherical tip end. Uniformly distribute strokes over the cross section of each layer. For the bottom layer, this will necessitate inclining the rod slightly and making approximately half the strokes near the perimeter (outer edge), then progressing with vertical strokes spirally toward the center.



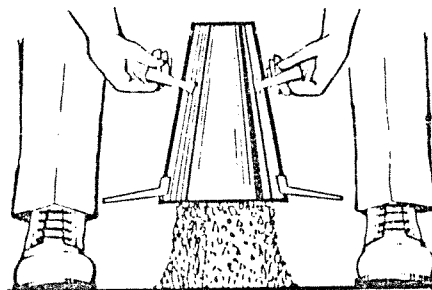
2. Fill cone 2/3 full by volume (half the height) and again rod 25 times with rod just penetrating into, but not through, the first layer. Distribute strokes evenly as described in Step 1.



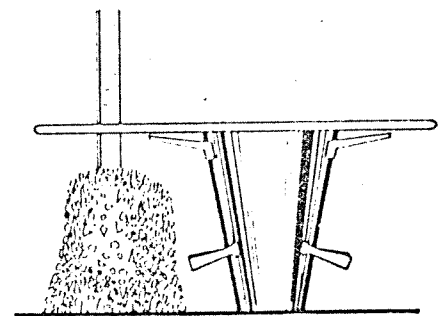
3. Fill cone to overflowing and again rod 25 times with rod just penetrating into, but not through, the second layer. Again distribute strokes evenly.



4. Strike off excess concrete from top of cone with the steel rod so the cone is exactly level full. Clean the overflow away from the base of the cone mold.



5. Immediately after completion of Step 4, the operation of raising the mold shall be performed in  $5 \pm 2$  sec. by a steady upward lift with no lateral or torsional motion being imparted to the concrete. The entire operation from the start of the tilting through removal of the mold shall be carried out without interruption and shall be completed within an elapsed time of 2-1/2 minutes.



6. Place the steel rod horizontally across the inverted mold so the rod extends over the slumped concrete. Immediately measure the distance from bottom of the steel rod to the displaced original center of the top of the specimen. This distance, to the nearest 1/4 inch (6 mm), is the slump of the concrete. If a decided falling away or shearing off of concrete from one side or portion of the mass occurs, disregard the test and make a new test on another portion of the sample.