

**Efeito da adição de dodecilbenzenosulfonato de sódio e dibutilftalato nas propriedades
de argamassa de cimento composto.**

Dissertação de Mestrado

Aluno: Nelson Silkunas da Silva
Orientadora: Professora Dra. Inés Joeques
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
Dezembro de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

Si381e Silva, Nelson Silkunas da.
Efeito da adição de dodecilbenzenosulfato de sódio e dibutilftalato nas propriedades de argamassa de cimento composto / Nelson Silkunas da Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientadora: Inés Joeques.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Cimento. 2. Aditivo. 3. Dibutilftalato.
4. Dodecilbenzenosulfonato de sódio. I. Joeques, Inés.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Effect of the addition of sodium dodecylbenzenesulfonate and dibutylftalate on the properties of mortars of slag-modified cements

Palavras-chaves em inglês: Cement, Admixture, Dibutilftalate, Sodiumdodecylbenzenesulfonate

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Inés Joeques (orientadora), Vladimir Antonio Paulon (FEC-UNICAMP), Paulo de Tarso Vieira e Rosa (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 14/12/2007

“Aos meus pais, Pilimana e Ilton, que me possibilitaram ser o que sou hoje e a Ana Carolina, minha amada filha”

Agradecimentos

Agradeço a Prof Dra. Inés Joekes pela paciência e ao Dr. Atílio de Oliveira Cardoso pela sua valiosa ajuda, a Aline Dalmolin nossa técnica de laboratório e também ao Prof. Dr Pedro Luiz Onófrio Volpe pelas sugestões de experimentos.

Agradeço finalmente a oportunidade recebida do Instituto Química da Unicamp.

Curriculum vitae

Graduação : Universidade de São Paulo – USP / 1989

Instituto de Física . – IFUSP.

Curso : Bacharelado em Física.

Artigos publicados:

1. Silkunas da Silva, N.; “Hedging de juros”; *Resenha da BM&F* **80** (1992).
2. Silkunas da Silva, N.; “Teste de Investimentos na Prática”; *Folha de S. Paulo* (09/06/93)
3. Silkunas da Silva, N.; “Fundos Mútuos”; *Revista Bovespa* **3** (1993).
4. Silkunas da Silva, N.; “Moedas estrangeiras”; *Resenha da BM&F* **90** (1993).
5. Silkunas da Silva, N.; “Derivativos de ouro”; *Resenha da BM&F* **92** (1993).
6. Silkunas da Silva, N.; “Hedge Dinâmico de opções de ações”; *Resenha da BM&F* **121** (1997).
7. Silkunas da Silva, N.; “Análise do Risco/Retorno de fundos indexados”; *Resenha da BM&F* **122** (1998).
8. Silkunas da Silva, N, Castro Motta, L.A.; Rodolfo, A.; Martins, S.C.F.; “Durabilidade de Polímeros”; Escola Politécnica da USP (2002).

Resumo

Uma das áreas mais importantes da química dos materiais a base de cimento é a procura pela melhoria das propriedades destes materiais utilizando-se aditivos. Neste trabalho desenvolveu-se um aditivo a base de dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS), um superplastificante, e dibutilftalato (DBP), um plastificante de PVAc que pode ser um desincorporador de ar. Inicialmente foi estabelecido o poder desincorporador de ar do dibutilftalato em argamassa, pasta e concreto de cimento portland, obtendo-se resultados de desincorporação de até 95 % do ar incorporado nas preparações. A seguir foram confeccionados corpos de prova de argamassa de cimento CP III 32 RS, traço 1:3 e relação água cimento de 0,40 com o aditivo misto em várias concentrações. Os corpos de prova foram ensaiados para sorção de água e resistência à compressão. Verificou-se que a formulação mais rica em SDBS (80 % de SDBS e 20 % de DBP, em massa) aumenta impermeabilidade (até 3 vezes), mas não aumenta a resistência à compressão proporcionalmente, indicando incorporação excessiva de ar. Com a formulação mais rica em DBP (80 % DBP e 20 % SDBS, em massa) aumenta a impermeabilidade (até 2 vezes) e a resistência à compressão (até 25 % em relação ao controle). Com este aditivo foi possível reduzir a relação água cimento para 0,35 o que aumentou a resistência à compressão em cerca de 40 %. Estes resultados mostram que o aditivo formulado pode ser usado para incrementar a resistência à compressão e a impermeabilidade de argamassas, competindo em preço com os de mercado.

Abstract

An important area in the field of cement based materials is the search for additives that improve the properties of these materials. In this work, an admixture containing sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), a superplasticizer, and dibutylphthalate (DBP), a plasticizer used in PVAc which can also be used as an air entrapment reducer, was developed. Initially, the effectiveness of DBP as air entrapment reducer was tested in pastes, mortars and concrete, obtaining results as high as 95 % reduction. Then, mortar test specimens with slag modified cement, sand-to-cement ratio 3:1 and water-to-cement ratio 0.40 were prepared using the mixed additive in different concentrations in the water. The specimens were tested for water sorption and compressive strength. It was observed that the additive formulation richest in SDBS (80 % SDBS and 20 % DBP) increases the impermeability (up to 3 times) but does not increase the compressive strength of the specimens in the same proportion, signaling that air entrapment is still high. Using the DBP richest formulation (80 % DBP and 20 % SDBS) increases the waterproofing (up to 2 times) and also the compressive strength (up to 25 %). With this additive it was possible to prepare test specimens with a water cement ratio 0.35 and a compressive strength increase of near 40 %. These results show that the admixture developed can be used to increase the impermeability and compressive strength of mortars, competing properly in price with those available in the market.

Lista de tabelas

Tabela I: Tensão superficial aparente em Dynas/cm. Executadas 5 medidas para cada amostra. ..	21
Tabela II: Desincorporação de ar em pasta de cimento CP II 32 E. Volume do frasco de prova: 0,3437 litro. Medidas em quadruplicata. Incorporador de ar: SDBS.	22
Tabela III: Desincorporação de ar em argamassa de cimento CP II 32 E, traço 1:3. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.	23
Tabela IV: Desincorporação de ar em concreto de cimento CP II 32 E. Traço em massa: 11: 19,5: 27,5. Areia média lavada, seca em estufa, e brita # 1 seca em estufa. Volume do frasco de prova: 1,00 litro. Incorporador de ar: lignossulfonato comercial. Feita em triplicata.....	23
Tabela V: Desincorporação de ar em argamassas de cimento CP I 32 S. Traço 1:2. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.	24
Tabela VI: Desincorporação de ar em argamassa de cimento CP V ARI 32. Traço 1:3. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.	24
Tabela VII: Desincorporação de ar em pastas de cimento CP III 32 RS. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.....	25
Tabela VIII: Desincorporação de ar em argamassas de cimento CP III RS 32. Traço 1:3. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporadores de ar: etanol e SDBS. ..	25
Tabela IX: Desincorporação de ar em argamassas de cimento CP V ARI. Traço 1: 1,8. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Relação água/cimento = 0,400. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.	26
Tabela X - Aumento percentual da massa em função da sorção de água. Da mistura pobre em DBP.	28
Tabela XI- Aumento percentual da massa devido a sorção de água da mistura rica em DBP.....	29
Tabela XII - Massa dos corpos dos corpos de prova em função do teor de aditivo.....	30
Tabela XIII- Massa dos corpos dos corpos de prova em função do teor de aditivo.	31

Tabela XIV - Resistência à compressão dos corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.....	32
Tabela XV: Resistência à compressão dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	34
Tabela XVI: Resistência à compressão dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), e com relação $a/c = 0,35$, como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	35

Lista de figuras

Figura 1: Sorção de água dos corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	28
Figura 2: Sorção de água dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 29	29
Figura 3: Massa dos corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	30
Figura 4: Massa dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	31
Figura 5: Resistência à compressão de corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	32
Figura 6: Resistência à compressão de corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	33
Figura 7: Resistência à compressão de corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS) e relação água/cimento 0,35 como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.	35
Figura 8: Comportamento do SDBS em solução aquosa ¹²	38
Figura 9: Mecanismo pelo qual as bolhas de ar adquirem carga negativa se repelindo mutuamente, evitando que elas se unam para formar bolhas maiores ¹²	39
Figura 10: O SDBS dissociado irá migrar para o material de acordo com a carga residual que o material adquire quando em contacto com água ¹²	40
Figura 11: Esquema da interfase agregado-ar-cimento-ar-agregado ¹²	40

Índice

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS	15
3	PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1	Materiais.....	16
3.2	Corpos de prova	17
3.3	Métodos.....	18
3.3.1	Ensaio de sorção de água	18
3.3.2	Ensaio de resistência mecânica.....	19
3.4	Determinação de tensão superficial.....	20
4	RESULTADOS	21
4.1	Efeito da tensão superficial.....	21
4.2	Efeito do desincorporador de ar em pasta, argamassa e concreto de CP II 32 E. 22	
4.3	Efeito do tipo de cimento e da quantidade de DBP na desincorporação de ar... 24	
4.4	Efeito do desincorporador de ar junto com um incorporador de ar.....	26
4.5	Ensaio de sorção, densidade e resistência mecânica usando o aditivo composto de DBP e SDBS	27
4.6	Ensaio de minimização da relação água/cimento.	34
5	DISCUSSÃO	37
6	CONCLUSÕES.....	41
7	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de materiais para a construção civil exige-se que estes atendam várias propriedades físicas para que se tornem úteis. Um destes materiais, o concreto, deverá atender a determinados requisitos de tensão para atuar como estruturas. Por exemplo. Barragens de concreto além de resistência mecânica devem apresentar baixa permeabilidade.

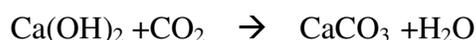
O concreto é uma mistura de cimento e areia (também chamado de agregado miúdo) e pedra britada (agregado graúdo) e água. À mistura de água com o cimento chamamos de pasta a qual fará o papel de aglomerar os agregados, ou seja, encher os vazios entre os agregados. O agregado graúdo geralmente é constituído de rochas (granitos ou basalto entre outras) britadas. As pedras devem ter o tamanho adequado ao propósito de aplicação: O graute não tem pedra já o concreto massa, utilizado em barragens, tem pedras maiores. Temos ainda vazios dentro do concreto endurecido tais como capilares de dimensão da ordem de $0,1\mu\text{m}$, as bolhas de ar incorporado com dimensão em torno de $200\mu\text{m}$ e ar aprisionado com dimensões da ordem de milímetro^{1,2,3,4}.

Ainda existe a zona de transição que é uma região entre o agregado graúdo, miúdo e a pasta de cimento. Esta zona de transição tende a ter maior importância quando o concreto possuir brita de tamanho maior⁵. Pedras de tamanhos maiores tendem a reter mais água em sua superfície alterando localmente a relação entre a quantidade de água e do cimento colocado⁶.

Uma maior quantidade de água entre o agregado graúdo e a matriz cimentante irá provocar o surgimento de uma maior quantidade de vazios fazendo com que fique

enfraquecida a aderência (que é um fenômeno de superfície) entre a pedra e a argamassa^{5,7,8}, é como se localmente tivéssemos relações a/c maiores e portanto não desenvolvendo produtos de hidratação desejados. Pode-se controlar o enfraquecimento da zona de transição quando for necessário por motivos econômicos e usar britas menores, adicionando-se sílica ativa, látex de PVA ou SBR^{9,10} (estireno butadieno).

O cimento é essencialmente um aglomerante hidráulico, na linguagem técnica da área de cimento isto significa que ele endurece mesmo submerso em água ou de outra forma, ele não necessita de nenhum componente químico do ar para dar prosseguimento as reações que formarão os produtos finais, aglomerantes aéreos são aqueles que necessitam do ar para endurecerem¹¹. Exemplo é a cal hidratada que reage com o gás carbônico dando calcário:



O cimento é obtido da calcinação de argila e calcário a 1500 graus centígrados com a posterior adição de gesso (sulfato de cálcio) para controlar as velocidades de reação. Geralmente se caracteriza um cimento pelos teores de óxidos que ele possui. Uma composição típica¹ é:

67% CaO (abreviado para C)

22% SiO₂ (abreviado para S)

5% Al₂O₃ (abreviado para A)

3% Fe₂O₃ (abreviado para F)

Geralmente se obtém estes dados por difração de raios X. As fases cristalinas anidras meta estáveis são¹:

Silicato tricálcico 3CaO.SiO₂ ou C₃S 45 a 60%

Silicato dicálcico $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C_2S 15 a 30%

Aluminato tricálcico $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A 6 a 12%

Ferroaluminato tetracálcico $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF 6 a 8%

A argila fornece: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; a rocha calcárea o CaO .

Tipos de Cimento.

No Brasil, devido a adições que são feitas ao cimento, temos vários tipos. São usualmente denotados pela sigla “CP” de cimento Portland. Portland que é uma ilha rochosa do Reino Unido¹² cuja coloração das rochas é muito semelhante ao aspecto final da cor do cimento.

Os cimentos podem receber adições de substâncias que lhe conferem propriedades especiais. Cabe aqui um parentes sobre a diferença entre aditivos e adições: As adições são feitas geralmente em uma porcentagem acima de 5% da massa do cimento e é feito pelo fabricante do cimento¹. Já os aditivos são adicionados pelo usuário para conferir propriedades particulares a determinado tipo de cimento ao qual seu projeto de engenharia requer, também são adicionados em proporções que no máximo chega a 2% da massa de cimento.

O gesso é uma adição especial, é obrigatória no cimento Portland, para retardar a reação do C_3A que na ausência do gesso tem reação imediata com a água^{1,12,13}.

Outras adições podem ser feitas, como por exemplo, pó de calcário finamente moído com o intuito de as partículas de cimento nuclearem em torno das partículas de calcário para uma melhor formação dos produtos de hidratação^{1,12,13}.

Já outros tipos de adições podem contribuir para o poder cimentante do cimento Portland; as escórias siderúrgicas quando finamente moída e em meio básico contribuem como aglomerante.

São exemplos de adições com poder aglomerante as escórias de alto forno siderúrgicas, a pozolana que é uma cinza vulcânica, terras diatomáceas (diatomito) que são minúsculas plantas aquáticas com rede celulares composta de carapaças silicosa, esta sílica é amorfa e termodinamicamente instável. Estes materiais não exibem as propriedades aglomerantes em qualquer ambiente de ph, ou seja se pegarmos diatomito e moermos finamente e misturar a água ela não irá desenvolver atividade cimentante a não ser que ela esteja em ambiente básico^{1,14}. Usualmente para testar se o material tem atividade pozolânica e, portanto, desenvolve atividade cimentante adiciona-se hidróxido de cálcio para elevar o ph. Brevemente, o experimento consiste em fazer uma argamassa à base de cal e outra com a mesma quantidade de cal, porém com a pozolana que se quer estudar, submetidos a um ensaio de compressão se a argamassa com a pozolana desenvolver um aumento na resistência após 28 dias, então o material será considerado pozolânico^{1,14,15}.

Em matéria de aumento de pH podemos também utilizar o cimento Portland que possui um ph elevado (12-13) ou seja nesta faixa de ph ele ativa a escoria.. A escória de alto forno siderúrgico também pode ser ativada pelo hidróxido de cálcio^{1,16,17}.

O cimento Portland propriamente dito é uma invenção do século XIX¹², entretanto já se observava na antiga Roma construções com argamassas que tinham algum tipo natural

de aglomerante hidráulico. Na realidade eles adicionavam cinzas vulcânicas à argamassa de cal desenvolvendo assim a atividade pozolânica das cinzas vulcânicas^{1,12}.

Os cimentos utilizados neste trabalho possuem adições elevadas de escória (35 a 70%). Sendo a escória um resíduo industrial é interessante aproveitá-lo tanto no sentido econômico como no ambiental, pois reduz as emissões de CO₂ na atmosfera uma vez que esta substitui em parte o cimento Portland.

A indústria do cimento é uma grande produtora de gás carbônico tanto devido a queima de combustíveis fósseis para fazer a calcinação da argila e calcário como na calcinação do calcário que libera também CO₂^{1,12,14}.



Ou seja, estamos liberando carbono preso nas rochas calcárias. Portanto, menos cimento Portland implica em menos gás carbônico na atmosfera. A escória, que desenvolve poder cimentante quando finamente moída e misturada ao cimento Portland, possui outras propriedades benéficas que surgiram deste cimento composto. Em construções de concreto sujeitas a ambientes agressivos, por exemplo, o ataque de sulfatos ao cimento em tubulações de esgoto a adição de escória faz com que a resistência a sulfatos aumente^{1,12}. Outro aspecto positivo da adição de escória é que ela reduz a reação álcali agregado. No cimento Portland existem pequenas quantidades de álcalis que podem reagir com a sílica do agregado graúdo (pedra). Esta reação é expansiva e provoca fissuras muito perigosas no concreto e ainda pode originar tensões internas que contribuirão para a perda de durabilidade. A presença da escória diminui este efeito^{1,7}. Pelo fato da escória proporcionar tantos efeitos benéficos este tipo de cimento composto foi escolhido para testar os aditivos deste trabalho.

A nomenclatura dos tipos de cimentos propriamente dita é a seguinte¹:

Cimento Portland Comum CP I. Este cimento é o puro cimento Portland e possui só adição de gesso pelo próprio fabricante.

Cimento Portland Composto CP II E. Admite adições de escória de alto forno siderúrgico. De 6 a 34 % de escória.

Cimento Portland Composto de alto forno CP III. É o cimento Portland que admite a adição de 35 a 70% de escória de alto forno. Também é o cimento com o qual foram realizados a maioria dos experimentos deste trabalho.

Cimento Portland Pozolânico CP IV. Não há adição de escória mas de outros materiais pozolânicos como por exemplo diatomito, de 5 a 50%

Cimento Portland de alta resistência inicial CP V-ARI. Um cimento Portland que tem uma combinação de C_3S , C_2S , CA_3 , C_4AF e gesso com uma finura maior de tal maneira que lhe confere altas resistências nas primeiras idades. O motivo de se querer uma alta resistência inicial é a necessidade de se mover e transportar o material a base de cimento depois de 24 horas por isso ele, nesta idade, precisa de uma resistência mecânica mínima para ser manipulado^{18,19}. Por exemplo: indústria de pré-moldados; blocos de cimento, postes, tubulações de esgoto, e também em estruturas protendidas requer-se alta resistência inicial.

Temos dentro destas cinco categorias subdivisões onde se agrega um sufixo à sigla para salientar alguma propriedade especial como resistência a sulfatos (RS), baixo calor de hidratação (BC) que é utilizado em barragens onde a quantidade de calor liberada pode comprometer a qualidade do concreto. Também se coloca um numero na sigla, por

exemplo, CP II 32 E. Isto significa que se utilizarmos este cimento para a confecção de um corpo de prova padrão de argamassa deste cimento na proporção de 1 de cimento e 3 de areia (traço 1:3) ele adquirirá após 28 dias uma resistência mínima de compressão de 32 MPa (Mega Pascal).

Também existe o cimento Portland branco (CPB) que permite a confecção de peças de cor branca e, portanto passível de pigmentação, possibilitando toda uma gama de cimentos coloridos. Obtém-se o cimento Portland branco usando argilas com baixo teor de Fe_2O_3 , por exemplo, o caulim^{1,13,14}.

Outro tipo de cimento, o aluminoso, é obtido da mistura de calcário e bauxita, este último conferindo propriedades refratárias as argamassas¹.

Os produtos da hidratação.

Silicato de cálcio hidratado. C-S-H: Este é o principal composto do cimento hidratado e é um composto pouco definido não sendo CSH propriamente dito. A morfologia do C-S-H varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino e dependem da relação entre C/S. É o principal contribuinte para a resistência estrutural^{1,20}.

Hidróxido de cálcio (Portlandita): Pelo fato dele formar cristais prismáticos hexagonais grandes ele tem uma área específica consideravelmente menor que o C-S-H e como as forças de superfície (Van der Waals) são as que dominam, o hidróxido de cálcio contribui menos para a resistência mecânica^{1,21,22,23}. Ele é responsável pela carbonatação do concreto que é um fenômeno onde o hidróxido de cálcio reage de fora para dentro do

concreto transformando em calcário pela ação do gás carbônico atmosférico, bastante utilizado também é o recobrimento da superfície de concreto aparente com uma solução de silicato de sódio para que este último reaja com o hidróxido de cálcio produzindo silicato de cálcio hidratado o qual interromperá o caminho do gás carbônico rumo ao interior do concreto^{24,25}.

Sulfoaluminatos de cálcio: Tem pouca contribuição para a resistência mecânica. Conhecida como etringita, constitui-se de cristais acidulares prismáticos^{1,13,14}. A etringita pode se transformar em monossulfato hidratado que tem aparência de pétalas de uma rosa.

Formulações de cimentos e suas dosagens já foram objeto de bastante estudo, de onde surgiram conclusões importantes. A dosagem é fator dominante da resistência e impermeabilidade destes materiais^{1,14,26,27}. Há algumas décadas surgiram os aditivos químicos, substâncias que reforçam ainda mais as propriedades desejadas pela indústria de construção civil. O sucesso e popularização do uso de aditivos representa uma grande economia no consumo de cimento, que é o material mais caro da mistura cimento/areia/agregado. Eles são classificados segundo o efeito principal que proporcionam à mistura.

A importância da relação água/cimento.

A quantidade de água numa mistura cimento-areia está relacionada exponencialmente a sua resistência à compressão^{1,26,14,15,28}, através da lei de Abrams¹.

$$F = k_1 / (k_2^{a/c})$$

Onde F é a resistência à compressão, k_1 e k_2 são constantes, “ a ” é a massa de água adicionada e c é a massa de cimento utilizada¹.

A função da água é dar início às reações de hidratação do cimento para formar produtos que tem propriedades aglomerantes. Sabe-se que a quantidade estequiométrica necessária para a hidratação completa do cimento é de 0,32 sempre como uma relação entre massa de água e massa de cimento^{1,14}. Considerando a relação de resistência à compressão citada acima, a resistência máxima seria obtida teoricamente neste valor. Entretanto, a prática mostra que para relações a/c baixas, a mistura cimento/areia/água se transforma numa “farofa”, ou seja, uma mistura não uniforme, sem plasticidade, sem consistência ou “trabalhabilidade”, que será definida a seguir, e portanto, sem aplicações práticas.

Aos aumentarmos a quantidade disponível de água, além da quantidade estequiométrica, começam a surgir propriedades como a fluidez, a continuidade, a possibilidade de dar forma à massa, conjunto de atributos a que se costuma denominar “trabalhabilidade”, que é objeto, inclusive, de medida experimental quantitativa. Mede-se a “trabalhabilidade” enchendo-se um forma da forma de tronco de cone, de concreto e depois se retira a forma e mede-se o abatimento do cone ou seja quanto da altura do concreto diminui., se o abatimento é grande o concreto será mais “trabalhável” do que um com pouco abatimento.

Pode-se dizer que o objetivo final da tecnologia de concretos é tentar harmonizar a busca pela menor quantidade de água aliada a uma trabalhabilidade pré-determinada.

Os fenômenos de hidratação parecem ter uma natureza puramente de forças de superfície; daí a relevância do estudo físico-químico dos aditivos. Em uma experiência de

hidratação do cimento^{29,30} colocou-se uma colher de chá de cimento em uma xícara com água e se esperou completar as reações de hidratação. Obviamente, com o excesso de água, é de se esperar que não ocorra nenhuma solidificação, entretanto se filtrarmos o cimento hidratado e compactarmos até obter uma quantidade de vazios semelhante a que obteríamos usando a quantidade correta de água obteríamos a mesma resistência. Isto mostra que na verdade não existe uma ligação química entre os produtos de hidratação e os agregados e sim um fenômeno de aderência superficial. Outro experimento^{29,30} que foi feito veio reforçar esta idéia: moeu-se uma porção de cimento endurecido até se obter um pó muito fino que se compactou até novamente se obter a mesma porosidade do cimento endurecido original. De novo, as resistências eram as mesmas. Os aditivos agindo exatamente na modificação de propriedades de superfície podem alterar em muito o resultado final do desempenho de um concreto.

A importância dos aditivos

Da busca de um concreto que atenda as suas finalidades, feito com a menor quantidade de água possível, podemos entender melhor os termos das principais classes de aditivos, que são:

1. Aditivos redutores de água, ou plastificantes, ou ainda superplastificantes.
2. Aditivos incorporadores/desincorporadores de ar.
3. Aceleradores de pega.
4. Retardadores de pega.
5. Impermeabilizantes.

Deve-se notar a possibilidade de que certos integrantes de um aditivo podem ser classificados em mais de uma classe.

Plastificantes são substâncias tenso-ativas que alteram a tensão superficial da água, aumentando o poder de molhabilidade de uma mesma quantidade de água sobre o cimento ou 'lubrificando' as partículas. Ao agir assim, consegue-se uma determinada trabalhabilidade que só seria possível com uma maior quantidade de água e como já vimos uma redução de água aumenta resistência e impermeabilidade. São exemplos de plastificantes ^{1,12,16,27} : lignossulfonato de sódio, naftaleno sulfonado, melamina formaldeído, ácidos carboxílicos hidroxilados. A maior ou menor eficiência os classifica como normais ou super; efeitos secundários podem colocá-los em mais de uma categoria.

Os incorporadores de ar são substâncias que tornam as partículas de cimento hidrofóbicas permitindo que micro-bolhas se formem nos interstícios da areia e cimento, com finalidades diversas ^{1,12,17,31}. Uma delas é uma maior resistência ao enrijecimento ^{1, 14} provocado pelos ciclos gelo/degelo que ocorrem em países com temperaturas baixas ^{14,32}. O problema da fissuração por gelo/degelo ocorre porque o concreto possui água incorporada, quando esta água congela, a presença de micro-bolhas ajuda na acomodação da expansão da água que ocorre quando ela muda de estado. As micro-bolhas têm também o efeito colateral de melhorar a trabalhabilidade ^{1,31}, que é sinônimo de aumento de resistência, pois para uma mesma trabalhabilidade, a argamassa demanda menos água.

Se o aditivo deixa as partículas de cimento hidrofóbicas isto não dificultaria as reações de hidratação? A resposta é sim. Por isso o aditivo é utilizado em quantidades mínimas; excesso provoca retardamento da pega (endurecimento do cimento). Outra questão é que, ao se introduzir micro-bolhas de ar, portanto vazios, a resistência à

compressão diminui. Porém, esta perda é menor que o ganho proporcionado pela redução de água devido à presença das micro-bolhas.

Exemplos de aditivos incorporadores de ar são^{1,13,14,17,27,31,33,34,35} lignosulfonatos, dodecilbenzenossulfonatos, acetato de celulose e açúcares.

Aceleradores de pega são substâncias que fazem a argamassa endurecer mais rápido. É conveniente possuir certo domínio sobre a velocidade de endurecimento dos concretos. Por exemplo, ao se fazer uma concretagem em um clima frio as reações de hidratação sofrem um retardo que pode ser corrigido com o aditivo. Também, consertos de buracos em rodovias podem ser feitos de concreto com pega acelerada para poder liberar mais rapidamente a estrada. Exemplos de aditivos aceleradores de pega^{1,12,14,27} são: cloreto de cálcio, formiato de cálcio, trietanolamina, silicato de sódio.

Obviamente os retardadores de pega têm efeito contrário. Uma situação interessante é sua utilização no transporte de concreto usinado, da usina à obra. Muitas vezes a distância a ser vencida é grande e se o tempo de pega não fosse controlável o raio de atuação das usinas de concreto ficaria extremamente reduzido. Inclusive os caminhões betoneiras transportam uma quantidade literalmente letal (letal para o concreto) de retardador de pega para ser utilizado em emergências de quebra do veículo para retardar a pega. Basta transportar um quilo de açúcar comum para retardar 6 toneladas de concreto^{1,12,14}.

As reações de hidratação do cimento são bastante exotérmicas e isto pode ser um problema em grandes obras de engenharia. Uma barragem consome uma quantidade tal de concreto que fica difícil a dissipação do calor produzido devido à baixa relação superfície/volume que objetos grandes possuem, correndo-se inclusive o risco de fissurações dada a quantidade de calor produzido e não dissipado. Regiões com gradientes

de temperatura podem provocar tensões internas de tração no concreto que levam a fissuras. Costuma-se usar até água gelada para diminuir o problema. Já se retardarmos as reações de hidratação pode-se dar mais tempo para o calor se dissipar.

Exemplos de aditivos retardadores de pega^{1,12,14} são: açúcares, lignossulfonatos, açúcares, dodecilbenzenossulfonatos.

Aditivos impermeabilizantes e hidrorrepelentes são bastante usados em concretos pobres, ou seja, com baixa relação cimento/agregados. Espera-se que um bom concreto tenha baixa permeabilidade, pois os poros menores de um concreto com alta resistência reduzem a chance percolação da água. Entretanto, por motivos econômicos, nem sempre é exigida uma alta resistência. Por exemplo, a argamassa de um muro deve ser impermeável à umidade, mas não necessariamente resistente à compressão. Exemplos de aditivos impermeabilizantes^{35,36,37,38} são: ésteres de ácidos graxos, bentonita(é uma argilo mineral que tem a propriedade de inchar até 20 vezes seu volume original , tamponando os poros da argamassa), carbonato de sódio³⁵. A hidrorrepelência é diferente da impermeabilização. A característica da primeira é a impressão de que a argamassa não molha e a da segunda de que, apesar de molhar, a água não percola. Exemplos de aditivos hidrorrepelentes^{35,10} são estearato de cálcio, estearato de zinco, silicato de sódio, flúorsilicato de zinco. No caso do silicato de sódio este produto reage com o hidróxido de cálcio livre que se forma no concreto proveniente dos produtos de hidratação formando um silicato de cálcio hidratado que tampona a superfície do concreto²⁴.

Apesar da ampla descrição dada acima, há ainda bastante campo para o desenvolvimento de aditivos, principalmente de plastificantes e redutores de água. Os

plastificantes mais comumente empregados são os lignossulfonatos, mas estes apresentam certo retardamento de pega.

2 OBJETIVOS

O propósito deste trabalho é desenvolver um aditivo que melhore as propriedades de resistência mecânica e permeabilidade de argamassas utilizando uma combinação de dois aditivos conhecidos: o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), um superplastificante³⁴ e o dibutilftalato (DBP), um desincorporador de ar³⁹. O SDBS com propósito de incrementar a resistência de concretos e argamassa, objeto de patente, reduz drasticamente a tensão superficial da água e com isto melhora a molhabilidade das partículas de cimento, o que por si só reduziria a água consumida e, portanto, aumentaria a resistência. Entretanto, a quantidade de ar incorporado é tão grande que suplanta o efeito benéfico de redução de água. Para contornar o problema foi adicionada acetona ao SDBS, com o que se conseguiu aumentar a resistência da argamassa³³. Mas a acetona tem um custo alto, volátil, inflamável, tóxica e interfere nas reações de hidratação do cimento³³. Por isso decidiu-se a substituição pelo DBP, cujo maior inconveniente, sua baixa solubilidade em água, pode ser contornada misturando-o previamente ao SDBS, de onde resulta uma mistura que é solúvel em água.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 *Materiais*

Nos ensaios para se medir a eficiência do DBP na desincorporação de ar, utilizou-se um frasco com volume previamente conhecido e uma balança. A argamassa é colocada neste frasco e pesada obtendo-se sua densidade. Em seguida incorpora-se ar na argamassa e mede-se sua densidade e em seguida mistura-se o DBP pesando novamente a argamassa que deverá voltar a ter a densidade original. Utilizou-se areia media lavada adquirida no comércio de materiais de construção para a obtenção da argamassa assim como a brita numero 1 na confecção do concreto. Os tipos diferentes de cimento (CP I, CP II, CP III, CP V) foram adquiridos também no comércio de materiais de construção e suas características e siglas já foram descritas anteriormente. Nesta parte tentou-se variar o máximo possível as combinações de cimento tanto na fabricação de argamassas, pasta, e concreto para avaliar a eficiência do DBP aplicado aos materiais de construção brasileiros. O DBP foi o mesmo utilizado na segunda parte da experiência. O linosulfonato foi adquirido da Melbar e o etanol foi o absoluto. O SDBS utilizado foi o da Unilever do Brasil, a 97%.

Nos ensaios com o aditivo duplo, utilizou-se cimento composto de clínquer (nome dado para a argila e o calcário calcinados) e escória de siderurgia que é atualmente um dos mais usado em engenharia e é classificado tecnicamente pela sigla CP III 32 RS (Cimento Portland do tipo III, que é o tipo que admite a adição de escória, que atinge 32 Mpa's de resistência à compressão e que possui Resistência à ação de Sulfatos). Outros tipos de cimento foram usados nos ensaios com DBP.

A areia, do tipo média, lavada, foi adquirida no comércio de materiais de construção, e foi seca em estufa para se ter um melhor controle relação a/c.

O DBP utilizado foi Aldrich P.A., 99% de pureza.

O cimento foi o do tipo CP III RS 32 (cimento com escória)

A areia foi utilizada foi a do tipo média lavada encontrada no comércio.

E a brita, do tipo 1 também adquirida no comércio.

Duas misturas dos aditivos foram preparadas, uma rica em SDBS (80%SDBS + 20%DBP) e a outra rica em DBP (20%SDBS + 80%DBP). Estas misturas foram diluídas na água de amassamento nas proporções de: 0% (controle), 0,10 %, 0,50% , 1,0%, sempre em relação a massa de cimento utilizada.

3.2 *Corpos de prova*

Os corpos de prova foram moldados em quintuplicada, com uma argamassa constituída de uma parte, sempre em massa, de cimento, três de areia isenta de umidade e uma quantidade tal de água (ou solução dos aditivos) que $a/c = 0,4$. Esta quantidade de água é a mínima necessária para possibilitar a confecção de um corpo de prova controle.

Os corpos de prova, cilíndricos, de 10 cm de altura por 5 cm de diâmetro, foram confeccionados seguindo-se um procedimento padrão específico (detalhado em NBR 5738/94 ⁴⁰) da Engenharia Civil brasileira. Eles são confeccionados em formas de aço zincado, com a ajuda de um pilão para melhor compactação e enchidos em quatro etapas, sendo que entre as etapas há sempre a compactação com o pilão. As formas são abertas

umentando-se o diâmetro das mesmas através de um parafuso regulável. Após a confecção dos corpos de prova eles foram desmoldados 24 horas depois e colocados para curarem (nome que se dá ao período de 28 dias nas quais se completam as reações de hidratação) (em umidade relativa de 100%) por 28 dias.

Antes da ruptura os corpos de prova tiveram as suas superfícies paralelas capeadas com enxofre para se obter uma melhor distribuição de esforços.

A massa de cada corpo de prova foi obtida depois de curado e seco na estufa até massa constante.

3.3 Métodos

Ensaio de desincorporação de ar

A desincorporação de ar foi calculada a partir do aumento de densidade de misturas contendo cimento e aditivos. Para tanto, as misturas foram preparadas nas proporções apropriadas e colocadas num recipiente de volume conhecido, que logo a seguir foi pesado, obtendo-se a densidade do material nele contido.

3.3.1 Ensaio de sorção de água

Os corpos de prova curados por 28 dias em ambiente com 100% de umidade relativa, foram secos numa estufa até atingirem massa constante, anotando-se então sua massa. Em seguida, os corpos de prova são submergidos em água, até que o ganho de massa se estabilize sendo pesados novamente.

3.3.2 Ensaios de resistência mecânica

Consiste em aplicar sobre o corpo de prova uma tensão de compressão variável a velocidade constante¹. Foi observado que o efeito da velocidade de carregamento é que quanto maior a velocidade de carregamento maior é a resistência final⁴¹. Esta velocidade de carregamento irá aumentar a compressão sobre o corpo de prova até que o mesmo não ofereça mais resistência suplementar, ou seja, para um acréscimo adicional de tensão o corpo de prova pare de oferecer reação a tensão aplicada, o que ocorre geralmente um pouco antes do corpo de prova romper. Devem-se tomar alguns cuidados com a uniformidade com o qual a tensão é aplicada: Como o corpo de prova é essencialmente um material heterogêneo qualquer irregularidade nas partes inferior ou superior do cilindro podem causar tensões de tração, ou de cisalhamento, internas que podem influenciar o ensaio, (as tensões de cisalhamento e de tração do concreto/argamassa são bem inferiores ao da compressão^{1,26} da ordem de 10% para a tração e 20% para a de cisalhamento) por isso se capeia o topo e a base com enxofre fundido para se ter uma descarga da tensão uniformemente sobre o topo e a base do cilindro, que nem sempre é regular. Algumas vezes em vez de enxofre se faz um polimento das superfícies planas até que elas não apresentem nenhuma irregularidade. No nosso caso optou-se pelo capeamento com enxofre. Os corpos de prova deste trabalho foram rompidos no Centro Tecnológico de Controle de Qualidade da Falcão Bauer, em Campinas.

3.4 *Determinação de tensão superficial*

Dado a característica de fenômeno de superfície dos ensaios com as misturas de aditivos mediu-se a tensão superficial da água, das duas misturas de aditivos, do SDBS com água. O DBP com água não foi feito dado a sua baixa miscibilidade. Sabe-se que a adição de pequenas quantidades de surfactantes^{30,42} na água (0,010 mol/l) é capaz de reduzir drasticamente a tensão superficial; a água pura tem em torno de 76 dynas/cm e com a adição de 0,10 mol/l de surfactante ela cai para cerca de 38 dynas/cm e saturando em torno de 30 dynas/cm. Nessa concentração ocorre a formação de micelas. Uma micela é um agregado de surfactante, acima de uma determinada concentração (cmc=concentração micelar crítica), a concentração de monômeros é praticamente constante e a concentração de micelas aumenta com o aumento do surfactante. Uma vez que as micelas não contribuem para a diminuição da tensão superficial podemos considerar essa concentração tal que o aditivo satura⁴².

Para as medidas usou-se um tensiômetro da marca Fisher (Surface Tensiometer Model 20). O aparelho mede basicamente a força necessária para se erguer um anel de platina iridiada da interface líquido ar medindo-se a tensão superficial.

Pode se ver dos dados, que para ambos os aditivos usados está-se perto da cmc, mas que esta ainda não foi atingida, como mostra o último experimento que atingiu uma tensão superficial mínima de 26 dynas/cm.

4 RESULTADOS

O DBP é bem descrito como um aditivo plastificante de emulsões de PVAc ³⁹. Entretanto, suas propriedades desincorporadoras de ar não foram caracterizadas quantitativamente. Desta forma, foram realizados inicialmente vários ensaios visando medir o aumento da densidade de pastas, argamassas e concreto utilizando DBP.

Assim, se demonstrada sua eficácia como desincorporador de ar, ele provocaria uma diminuição de plasticidade devido à eliminação de bolhas. Na mistura com SDDS, a ação superplastificante deste aditivo neutralizaria o efeito anti-plastificante que se obtém quando ocorre a desincorporação de ar. Foram realizados 8 ensaios visando comprovar a eficiência do DBP como desincorporador de ar. Ainda, o SDBS, que é um incorporador de ar, e foi usado com esta finalidade para avaliar, também, o efeito da mistura dos dois aditivos.

4.1 Efeito da tensão superficial

Tabela I: Tensão superficial em Dynas/cm. Foram feitas 5 medidas para cada amostra.

Amostra	Tensão superficial	Desvio Padrão
H ₂ O (destilada)	75,7	0,3
H ₂ O + 1% (80%DBP + 20%SDBS)	31,1	0,1
H ₂ O + 1% (20%DBP + 80%SDBS)	30,1	0,1
H ₂ O + 1%(0%DBP+100%SDBS)	32,3	0,3
H ₂ O + Cimento CPIII 32RS (saturado)	64,9	2,8

H ₂ O + Cimento CPIII 32RS (saturado) + 1% (80%DBP + 20%SDBS)	30,9	1,0
H ₂ O + Cimento CPIII 32RS (saturado) + 1% (20%DBP + 80%SDBS)	29,5	0
H ₂ O + Cimento CPIII 32RS (saturado) + 1% (0%DBP + 100%SDBS)	26,1	0

4.2 Efeito do desincorporador de ar em pasta, argamassa e concreto de CP II 32 E.

As Tabelas seguintes resumem os resultados obtidos em argamassa, pasta e concreto. Pode-se ver nos exemplos apresentados que o teor de ar desincorporado é, em todos os casos, maior que 80 %, demonstrando a eficiência do aditivo.

Tabela II: Desincorporação de ar em pasta de cimento CP II 32 E. Volume do frasco de prova: 0,3437 litro. Medidas em quadruplicata. Incorporador de ar: SDBS.

Massa da pasta (relação água/cimento = 0,400):	651 g
Massa da pasta apos a adição de 0,4 % (m/mc)* de SDBS:	639 g
Ar incorporado:	1,84 %
Massa da pasta apos a adição de 0,4 % (m/mc)* de DBP	650 g
Ar desincorporado:	91,7 %

* m/mc: massa por massa de aglomerante

Tabela III: Desincorporação de ar em argamassa de cimento CP II 32 E, traço 1:3. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.

Massa da argamassa (relação água/cimento = 0,480):	840 g
Massa da argamassa após a adição de 0,2 % (m/mc)* de SDBS:	671 g
Ar incorporado	20,1 %
Massa da argamassa após a adição de 0,6 % (m/mc)* de DBP	833 g
Ar desincorporado:	95,8 %

* m/mc: massa por massa de aglomerante

Tabela IV: Desincorporação de ar em concreto de cimento CP II 32 E. Traço em massa: 11:19,5: 27,5. Areia média lavada, seca em estufa, e brita # 1 seca em estufa. Volume do frasco de prova: 1,00 litro. Incorporador de ar: lignossulfonato comercial. Feita em triplicata.

Massa do concreto (relação água/cimento = 0,500):	2.130 g
Massa do concreto após a adição de 1,0 % (m/mc)* de lignossulfonato:	2.070 g
Ar incorporado:	2,8 %
Massa do concreto após a adição de 0,33 % (m/mc)* de DBP:	2.120 g
Ar desincorporado:	83,3 %

* m/mc: massa por massa de aglomerante

4.3 Efeito do tipo de cimento e da quantidade de DBP na desincorporação de ar.

No Brasil usam-se cimentos de vários tipos, fazendo-se interessante estudar o efeito do DBP em todos eles. A seguir são apresentados exemplos de desincorporação de ar obtida em argamassas com diferentes tipos de cimento, usando diferentes proporções do aditivo desincorporador em relação ao teor de aglomerante.

Tabela V: Desincorporação de ar em argamassas de cimento CP I 32 S. Traço 1:2. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.

Massa da argamassa (relação água/cimento = 0,480):	894,6 g
Massa da argamassa após a adição de 0,2 % (m/mc)* de SDBS:	867,1 g
Ar incorporado	3,08 %
Massa da argamassa após a adição de 0,6 % (m/mc)* de DBP	895,0 g
Ar desincorporado:	101,5 %

* m/mc: massa por massa de aglomerante

Tabela VI: Desincorporação de ar em argamassa de cimento CP V ARI 32. Traço 1:3. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.

Massa da argamassa (relação água/cimento = 0,480):	897,6 g
Massa da argamassa após a adição de 0,2 % (m/mc)* de SDBS:	794,5 g

Ar incorporado:	11,5 %
Ar desincorporado com 0,2% (m/mc)* de DBP:	29,4 %
Ar desincorporado com 0,6% (m/mc)* de DBP:	84,8 %
Ar desincorporado com 2,0% (m/mc)* de DBP:	89,0 %

* (m/mc): massa por massa de aglomerante

Tabela VII: Desincorporação de ar em pastas de cimento CP III 32 RS. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.

Massa da argamassa (relação água/cimento = 0,480):	805,2 g
Massa da argamassa após a adição de 0,2 % (m/mc)* de SDBS:	777,9 g
Ar incorporado:	3,4 %
Ar desincorporado com 0,2% (m/mc)* de DBP:	41,8 %
Ar desincorporado com 0,6% (m/mc)* de DBP	44,1 %

* m/mc: massa por massa de aglomerante

Tabela VIII: Desincorporação de ar em argamassas de cimento CP III RS 32. Traço 1:3. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Medidas em triplicata. Incorporadores de ar: etanol e SDBS.

Massa da argamassa (relação água/cimento = 0,480):	894,7 g
Massa da argamassa após a adição de 0,6 % (m/mc)* de etanol:	774,8 g
Massa da argamassa após a adição de 0,2 % (m/mc)* de SDBS:	811,4 g
Ar desincorporado com 0,2% (m/mc)* de DBP:	9,3 %

Ar desincorporado com 0,6% (m/mc)* de DBP:	95,4 %
---	---------------

* m/mc: massa por massa de aglomerante

Pode-se ver nas Tabelas acima que o desincorporador de ar é eficaz com todos os tipos de cimento ensaiados. Ainda, que sua eficácia independe da concentração acima de 2 % de aditivo em relação à quantidade de cimento. Pode-se ver também que sua eficácia independe do tipo de incorporador de ar, mesmo quando o incorporador de ar não é um aditivo definido pelas normas brasileiras, como é o caso do etanol.

4.4 Efeito do desincorporador de ar junto com um incorporador de ar.

Uma das aplicações mais interessantes deste aditivo seria na própria usina, quando do preparo do material. Neste caso, para uma mesma relação a/c, o material mais denso, que é o mais empacotado, terá maior resistência. O exemplo abaixo mostra o desempenho da solução do desincorporador quando adicionado diretamente na água de amassamento.

Tabela IX: Desincorporação de ar em argamassas de cimento CP V ARI. Traço 1: 1,8. Volume do frasco de prova: 0,3947 litro. Relação água/cimento = 0,400. Medidas em triplicata. Incorporador de ar: SDBS.

Massa da argamassa com 0,127 % (m/mc)* de SDBS:	882,5 g
Massa da argamassa com 0,127 % de SDBS e 0,400 % (m/mc)* de DBP:	940,0 g
Diferença nas massas:	58,5 g
Aumento de densidade:	6,52 %

* m/mc: massa por massa de aglomerante

Vê-se que a adição simultânea do agente incorporador e do aditivo desincorporador resulta em um aumento de mais de 6 % na densidade da argamassa, que permitiria ou a redução do teor de cimento, ou a obtenção de um material mais resistente, ou a redução do aditivo plastificante ou superplastificante.

4.5 Ensaios de sorção, densidade e resistência mecânica usando o aditivo composto de DBP e SDBS

Tendo sido quantificadas as propriedades desincorporadoras de ar do DBP, a segunda parte do trabalho avaliou o efeito conjunto do DBP e do SDBS em argamassas preparadas conforme descrito na Parte Experimental. A Figura 1 mostra os resultados de sorção de água em função do teor de aditivo.

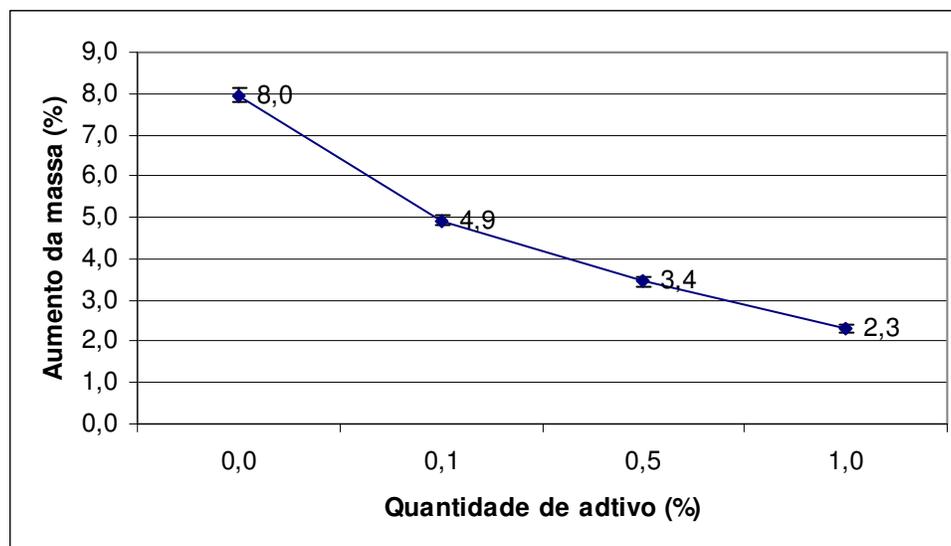


Figura 1: Sorção de água dos corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova (em massa , 3 partes de areia , 1 parte de cimento e a/c= 0,4)

Tabela X - Aumento percentual da massa em função da sorção de água. Da mistura pobre em DBP.

Teor do aditivo(%)da massa de cimento	0 (controle)	0,1	0,5	1,0
Aumento da massa (%)	8,0 ± 0,3	4,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2	2,3 ± 0,1

Vê-se que ocorre uma diminuição substancial da quantidade de água sorvida e que esta diminuição aumenta com o teor de aditivo. Na Figura 2 são mostrados os resultados obtidos com o aditivo rico em DBP.

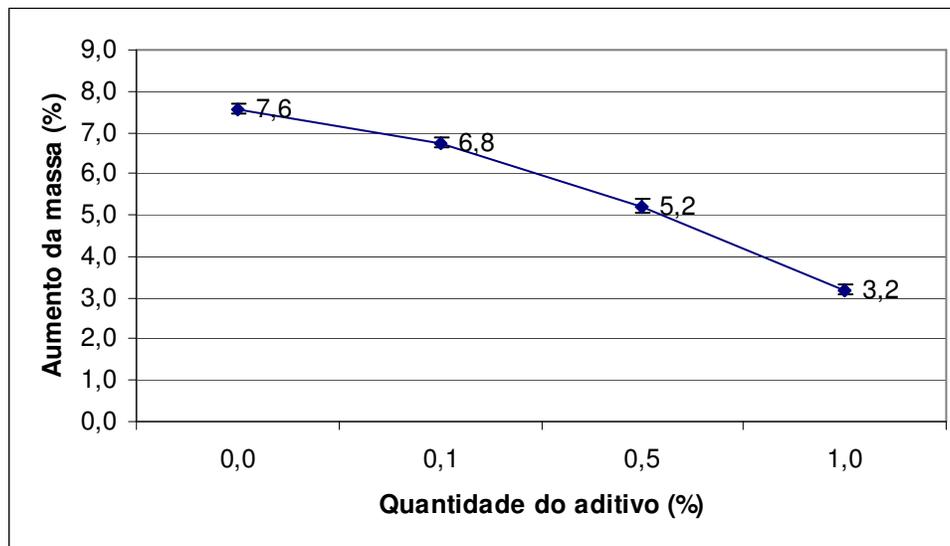


Figura 2: Sorção de água dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Tabela XI– Aumento percentual da massa devido a sorção de água da mistura rica em DBP.

Teor de aditivo (%)	0 (controle)	0,10	0,50	1,0
Sorção %	7,6 ± 0,2	6,8 ± 0,2	5,2 ± 0,3	3,2 ± 0,2

Vê-se que, como no caso anterior, ocorre uma diminuição substancial da quantidade de água sorvida e que esta diminuição aumenta com o teor de aditivo.

As massas dos corpos de prova se encontram nas Figuras 3 e 4.

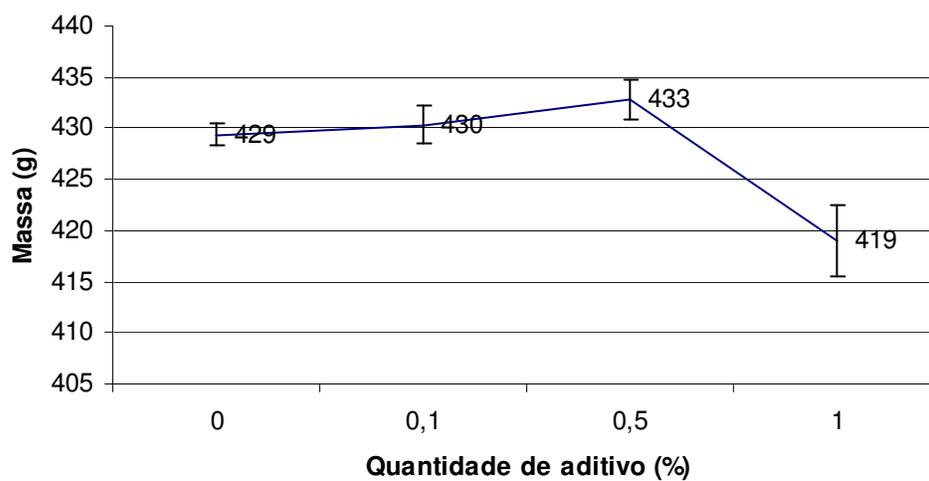


Figura 3: Massa dos corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Tabela XII - Massa dos corpos dos corpos de prova em função do teor de aditivo.

Aditivo (%)	0 (controle)	0,10	0,50	1,0
Massa (g)	429 ± 1	430 ± 2	433 ± 2	419 ± 4

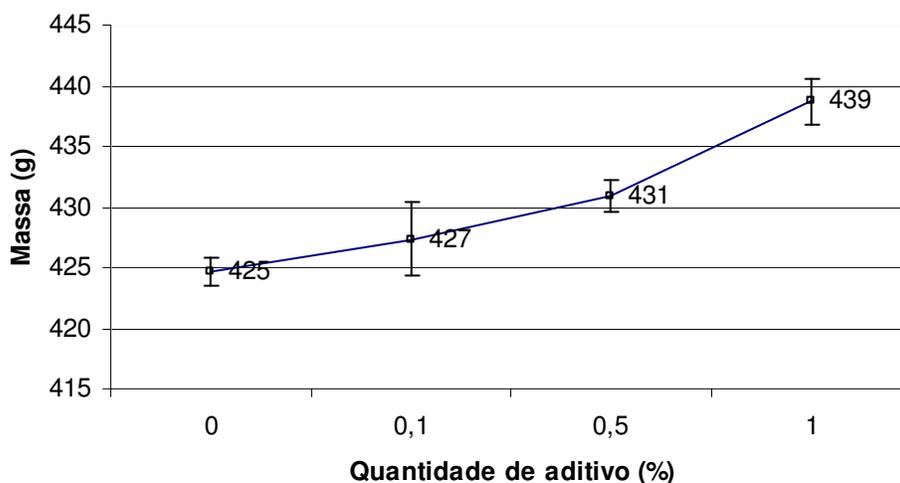


Figura 4: Massa dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Tabela XIII- Massa dos corpos dos corpos de prova em função do teor de aditivo.

Aditivo (%)	0 (controle)	0,10	0,50	1,0
Massa (g)	425 ± 1	427 ± 3	431 ± 1	439 ± 2

Vê-se que as massas aumentam com a quantidade de aditivo. Com o aditivo rico em DBP, o aumento, que representa um aumento de densidade, chega a 3,5 %, que é um valor significativo. Entretanto, com o aditivo rico em SDBS a 1 %, ocorre uma inversão do efeito. Uma explicação possível é que, neste caso, a quantidade de ar incorporado é tão grande que os efeitos plastificantes (e, portanto, redutores de água) não foram suficientes para manter a densidade dos corpos crescentes em função do aumento de aditivo. Já o aumento de massa não foi acompanhado pelo respectivo ganho na resistência, mostrando

que nem sempre um ganho de densidade se reflete num incremento de resistência a compressão.

Os resultados dos ensaios de compressão para os dois teores de aditivo estão nas Tabelas XIV e XV.

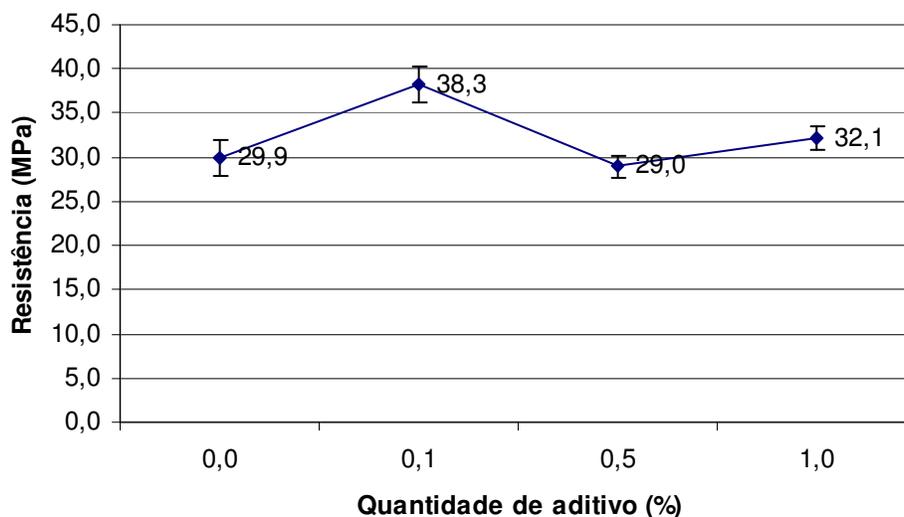


Figura 5: Resistência à compressão de corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Tabela XIV - Resistência à compressão dos corpos de prova com aditivo rico em SDBS (20% de DBP e 80% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Teor de aditivo (%)	0 (controle)	0,10	0,50	1,0

Resistência (MPa)	29,9 ± 2,0	38,3 ± 2,0	29,0 ± 1,2	32,1 ± 1,4
-------------------	------------	------------	------------	------------

Os ensaios de resistência à compressão da formulação rica em SDBS mostram que, para teor mínimo de aditivo, ocorre aumento da resistência, mas para os outros teores a resistência é menor. Novamente, pode se tratar de um efeito de excesso de incorporação de ar. Pode-se observar que a densidade dos corpos não correlacionou com a resistência neste ensaio.

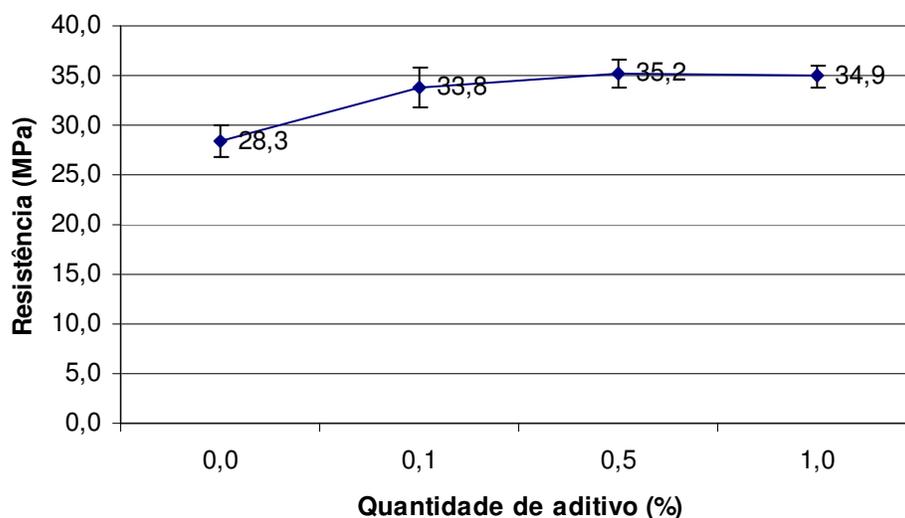


Figura 6: Resistência à compressão de corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Tabela XV: Resistência à compressão dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Teor de aditivo (%)	0 (controle)	0,10	0,50	1,0
Resistência (MPa)	28,3 ± 1,6	33,8 ± 2,0	35,2 ± 1,4	34,9 ± 1,1

Os ensaios de resistência à compressão da formulação rica em DBP mostram, em média, um ganho de cerca de 25 % na resistência dos corpos de prova com aditivo em relação ao controle (0 % de aditivo). Esse resultado está em harmonia com o da Figura 4 onde percebemos coerência no aumento de densidade com o ganho de resistência. Entretanto, o efeito do teor de aditivo não é significativo.

Desta forma, o aditivo mais promissor é o rico em DBP.

4.6 Ensaio de minimização da relação água/cimento.

O aditivo rico em DBP foi usado no preparo de corpos de prova com a menor relação água cimento. Esta relação foi de 0,35. Os corpos de prova foram ensaiados para resistência à compressão. Os resultados estão na Tabela XVI.

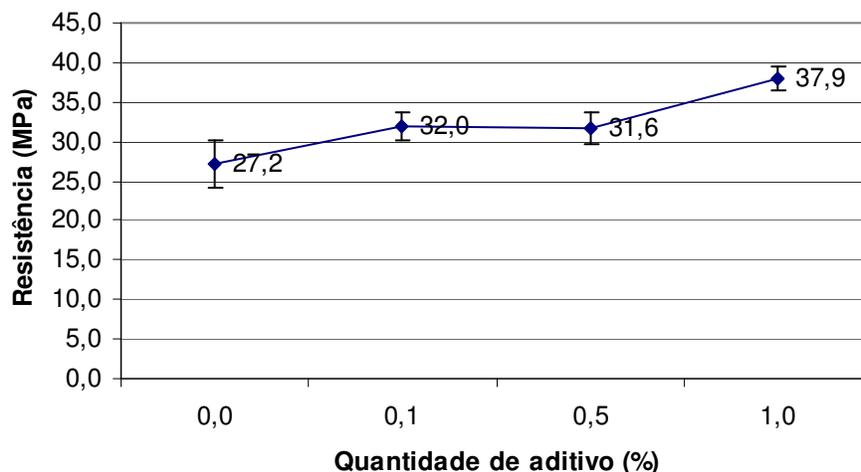


Figura 7: Resistência à compressão de corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS) e relação água/cimento 0,35 como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Tabela XVI: Resistência à compressão dos corpos de prova com aditivo rico em DBP (80% de DBP e 20% de SDBS), e com relação a/c = 0,35, como função da quantidade de aditivo. Médias de quintuplicatas de corpos de prova.

Teor de aditivo (%)	0 (controle)	0,1	0,5	1,0
Resistência (MPa)	27,2 ± 3,1	32,0 ± 2,4	31,6 ± 2,6	37,9 ± 2,9

Vê-se que a redução da água de amassamento conserva a tendência crescente na resistência, mas que, neste caso, o aumento na resistência à compressão com a adição de 1

% do aditivo chega a quase 40 %, que é um valor bastante alto. Por outro lado, a extrema dificuldade para se fazer corpos de prova a uma $a/c=0,35$, sem qualquer aditivo, comprometeu a resistência do controle, fazendo que ela não seguisse a expressão que relaciona a resistência à compressão com a relação a/c . Pode-se perceber que para relações a/c muito baixas a dificuldade de confecção dos corpos de prova levou a desvios no que prevê a lei Abrams, porém devemos notar que ela é válida para uma certa faixa de relação a/c , concretos muito secos ou com problemas de compactação fogem a lei de Abrams.

5 DISCUSSÃO

Considerando que a partícula de cimento, em pH elevado, adquire carga positiva ao ser misturado com água¹², uma explicação possível para a repentina queda de resistência com o aumento de SDBS é que um excesso de bolhas negativamente carregadas iria capturar partículas de cimento envolvendo-as completamente não permitindo que a pasta de cimento adquirisse a estrutura da (Figura 11), ou seja, o cimento não conseguiria interagir com o agregado, o que, aliás, é sua principal função. Ficando apenas na interface bolha cimento bolha não se conectando ao agregado, é como se tivéssemos diminuído a quantidade de cimento na argamassa ou concreto, o que obviamente diminui a resistência. Portanto a dosagem do SDBS tem de ser feita com muito cuidado, pois os ganhos advindos da maior molhabilidade das partículas (diminuição da tensão superficial) podem ser perdidos pela captura de partículas de cimento pelas bolhas de ar incorporadas. Daí a explicação de uma melhora em todos os quesitos quando se aumenta a quantidade de DBP, pois este, desincorporando ar, evita que se formem bolhas em excesso e conseqüentemente atraindo partículas de cimento. Todas as formulações com excesso de DBP tiveram suas propriedades melhoradas em relação a formulação mais pobre de DBP.

O mecanismo de atuação de um desincorporador de ar é de impedir o movimento dos materiais na interface água-ar que definem os limites da bolha de tal maneira que a bolha cresça aumentando a superfície água-ar fazendo com que surjam pontos de fraqueza e então a bolha se rompe¹² também conhecido como efeito Marangoni.

O SDBS é uma substância tenso-ativa e um forte incorporador de ar ^{1,12,14} e ainda solúvel em DBP. Inicialmente o SDBS é dissolvido e dissociado em água e começa a se orientar/adsorver conforme as espécies que encontram, cimento, agregado, bolhas de ar (Figura 8). No caso da bolha, a parte negativamente carregada (a cabeça) se orienta para a fase aquosa enquanto a cauda de hidrocarbonetos, não polar, se orienta para dentro da bolha (Figura 9). Isto faz com que as bolhas se repilam mutuamente evitando que elas se agrupem para formar bolhas maiores. No concreto e na argamassa as bolhas irão aderir conforme a carga residual que cada elemento possuir conforme a Figura 10 para finalmente formar uma interfase agregado-bolha-cimento-bolha-agregado conforme Figura 11.

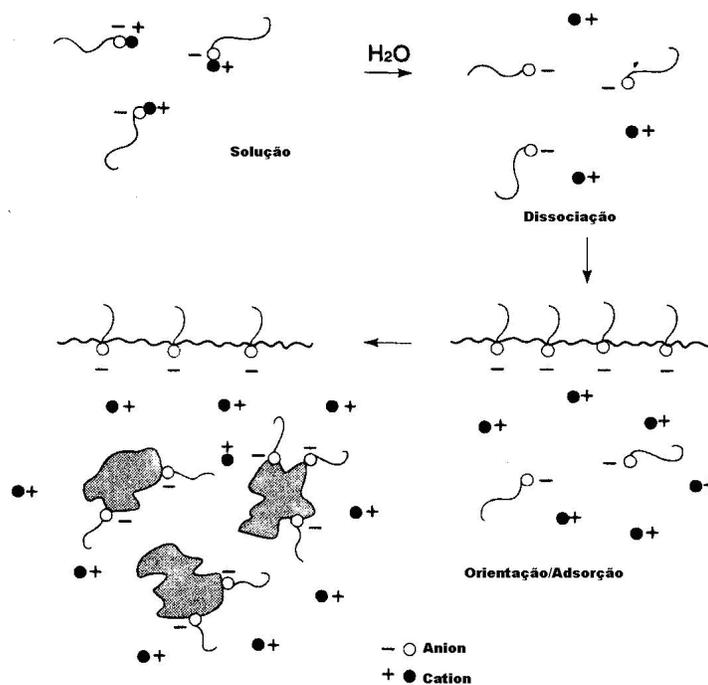


Figura 8: Comportamento do SDBS em solução aquosa¹².

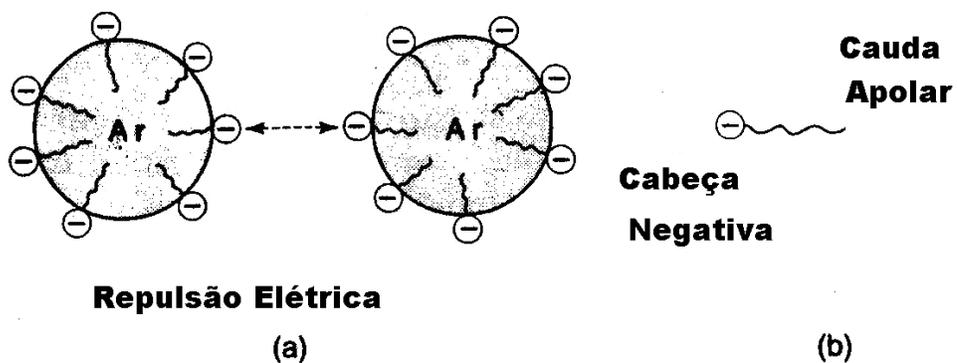


Figura 9: Mecanismo pelo qual as bolhas de ar adquirem carga negativa e se repelindo mutuamente, evitando que elas se unam para formar bolhas maiores¹².

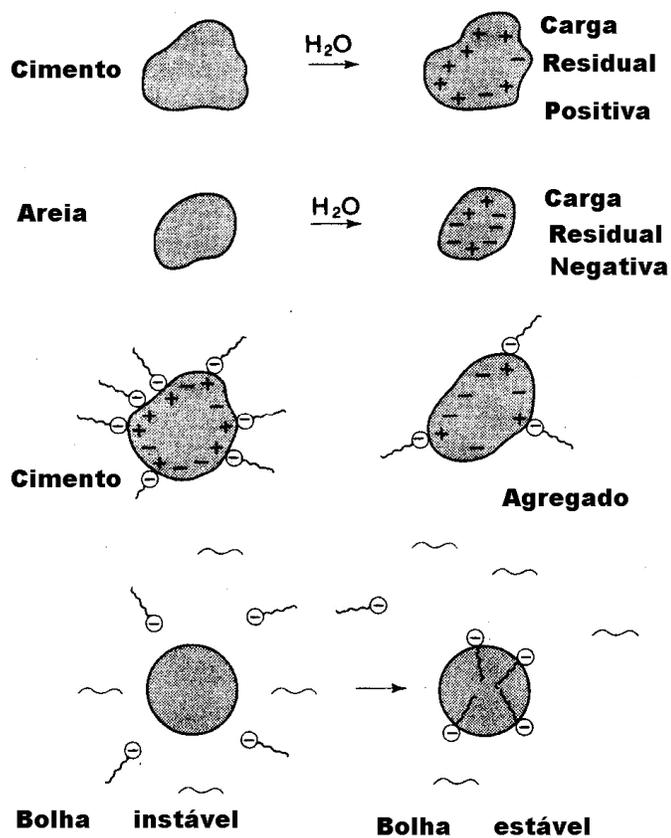


Figura 10: O SDBS dissociado irá migrar para o material de acordo com a carga residual que o material adquire quando molhado com água¹².

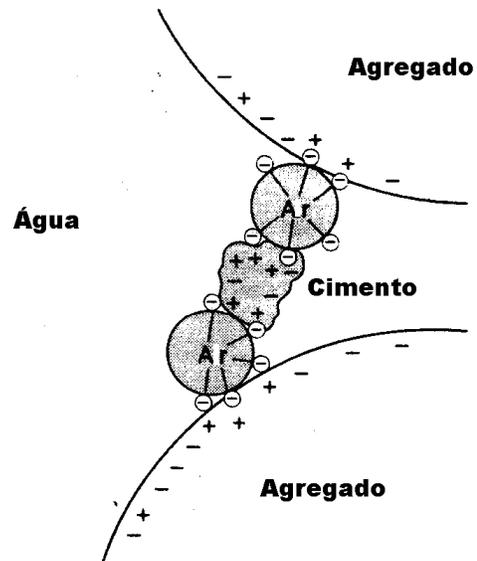


Figura 11: Esquema da interfase agregado-ar-cimento-ar-agregado¹².

6 CONCLUSÕES

Desenvolveu-se um aditivo de SDBS e DBP que aumenta a resistência de argamassa, como proposto nos objetivos. A composição com 20% SDBS e 80% DBP foi a que melhor incrementou as propriedades da argamassa.

Ainda, quantificou-se o efeito do DBP como aditivo incrementador de densidade (e, portanto, de resistência) em pasta, argamassa e concreto usando diferentes tipos de cimento. Portanto o DBP pode ser considerado além de um aditivo desincorporador de ar também um plastificante para argamassa a base de cimento portland acrescido de escória.

7 REFERÊNCIAS

- ¹ Metha P.K. e Monteiro, P.J.M.; “Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais”; Editora Pini Ltda , São Paulo, 1^a ed., 1994.
- ² Van Vlack , Lawrence , Princípios de ciência dos materiais, pp. 370 Ed. Edgard Blucher, São Paulo , 1970.
- ³ Bauer, L. A F. Materiais de construção, 5a ed., LTC Rio de Janeiro 1994.
- ⁴ Jackson N., Ohir R. K. , Civil Engineering Materials , 5th Edition , Palgrave , New York, 1996.
- ⁵ Monteiro, P.J.M., Metha, P. K., “Effect of aggregate, cement and mineral admixtures on the microstructure of the transition zone”, MRS Society, Invited Paper, Boston, 1988.
- ⁶ Maso J. C., Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. I, Editions Septima, Paris, 1980.
- ⁷ Paulon, V. A., Estudo da microestrutura da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado, Tese de Doutorado, Escola Politécnica as Universidade de São Paulo, 1991.
- ⁸ Monteiro, P.J.M., Microstructure of concrete and its influence on the mechanical properties; Dissertação de Mestrado, Universidade da California, Berkeley, 1985.
- ⁹ Beeldens, A.; “Influence of polymer type on the structure of polymer modified cement mortar”, In: 21th International Conference on Cement Microscopy, p.p. 59-71, USA, 1999.
- ¹⁰ Ohama, Y., Kawakami, M. e Fukuzawa, K; “ Polymers in Concrete”; E & FN Spon; 1^a ed.; London; 1997; pg 448.
- ¹¹ Guimarães, J. E. P. , A cal , Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil, Ed. Pini , São Paulo , 1997.
- ¹² Lea, F.M.; “The Chemistry of Cements and Concrete”; Chemical Publishing Company, 4thed., 1999.
- ¹³ Taylor, H.F.W.; “Cement Chemistry”; Academic Press, London, 2^a ed; 1998.
- ¹⁴ Neville, A.M.; “Propriedades do Concreto”; Editora Pini Ltda, São Paulo, 2^a ed., 1997.
- ¹⁵ Petrucci, E.G.R.; “Concreto de Cimento Portland”; Editora Globo, Porto Alegre, 10^a ed., 1983.
- ¹⁶ Aitcin, Pierre-Claude; “Concreto de alto desempenho”; Editora Pini Ltda, São Paulo, 1^a ed., 2000.

-
- ¹⁷ Powers, T.C.; “The Properties of Fresh Concrete”; John Wiley & Sons, New York; 1^a ed.; 1968; pg .310-320.
- ¹⁸ Orton, A. Structural Design of Masonry , Longman , London , 1986
- ¹⁹ Vekey R.C. ; West H.W.H.; The flexural strength of concrete block work; Mag. Conc. Res. Vol 32 p.p. 206-218 , 1980.
- ²⁰ Diamond, S. Proceedings of the Conference on Hydraulic Cement Pastes , Cement and Concrete Association, Wexham Springs, Slough , U.K., pp2-30 , 1976.
- ²¹ Ramachandran, V.S.R.F., and J.J. Beaudoin, Concrete Science, Heyden& Son Ltd. , London, Caps. 1 a 3 Microestruutura of cement paste, 1981.
- ²² Mindess, S. e J.F. Young; Concrete, Prentice Hall , Inc., Englewood Cliffs N.J. Cap 4 Hydration of Portland cement, 1981.
- ²³ Prentice , J.E. Geology of construction materials , Chapman and Hall , London , 1990.
- ²⁴ Rodrigues, F. A Influência de Superplastificantes, Ultra-Som e Revestimentos a Base de Silicato de Sódio sobre propriedades de Concreto. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – UNICAMP . 1991
- ²⁵ Harrison , W. H. , Bowler G. K. , Aspects of moatar durability, Brit. Ceram. Trans. J. Vol. 89 pp 93-101 , 1990.
- ²⁶ Helene, P. R. L.; “Manual de dosagem e controle do concreto”; Editora Pini Ltda, São Paulo, 1^a ed., 1993.
- ²⁷ Rixom, R.; “Chemical admixtures for Concrete”; E & FN Spon; 3^a ed.; London; 2000; pg 9.
- ²⁸ Skalny, J. P. Ed. Material Science of Concrete , Vol 1 The American Ceramic Society Inc. , 1989.
- ²⁹ Damme, H., “Colloidal Chemo-Mechanics of Cement Hydrates and Smectite Clays: Cohesion vs. Swelling”, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 1:1, 1411-1426, 2006.
- ³⁰ D.Meyers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Princepal and alpplications, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- ³¹ Bruere, G.M.; “Fundamental actions of air-entraing agents”, Paper III/I, Internacional Symposium on Admixture for Cement and Concrete, Brussels, 1967.

-
- ³² Litvan , G.G. Freeze-thaw durability of porous building materials, durability of building material and components , ASTM , Special Technical Publication no 691 p.p. 455-463 1980.
- ³³ Rodrigues F.A. e I. Joekes; "Water reducing agents of low molecular weight: suppression of air entrapment and slump loss by addition of an organic solvent", *Cement and Concrete Research* **24** (5), 987-992 (1994).
- ³⁴ Rodrigues, F.A. e Joekes, I.; "Soluções superplastificantes para preparação de concretos e argamassas", Patente Brasileira BR9104382 (20/04/1993).
- ³⁵ Alves, J. D.; "Materiais de Construção"; Editora da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 7^a ed.; 1999.
- ³⁶ Santos , Pêrsio de Souza Tecnologia de argilas , Ed. Edgard Blucher , São Paulo , 1975
- ³⁷ Brady , G. S. , Clauser H.R. , Vaccari J. A. ; Material Handbook , 14th ed. , McGraw-Hill , New York , 1997.
- ³⁸ Fiorito , Antônio J.S. Manual de argamassas e revestimentos: estudo e procedimento de execução , ed. Pini , São Paulo , 1995.
- ³⁹ www.dbp-facts.com. Acessado em 29/08/2007
- ⁴⁰ NBR 5738/94: Moldagem e cura de corpos de prova cilíndricos ou prismáticos de Concreto.
- ⁴¹ P.G. Jones and F.E. Richart, ASTM Proc. , Vol. 36 , pp. 380-91 , 1936
- ⁴² D. Lianxiang , Mechanisms of air entrainment in concrete, *Cement and Concret Reserch*, 35 , p.p. 1463-1471 , 2005.