UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

ROBERTO CESAR DE OLIVEIRA ROMANO

Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil

São Paulo

2013

ROBERTO CESAR DE OLIVEIRA ROMANO

Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia de Construção Civil da EPUSP para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi

São Paulo

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 22 de abril de 2013.

Assinatura do Autor

Assinatura do Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Romano, Roberto Cesar de Oliveira
Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil / R.C.O. Romano. – versão corr. - São Paulo, 2013.
200 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1. Argamassa (Revestimento) 2. Ar incorporado 3. Lauril sulfato 4. Reologia 5. Cimento Portland I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II. t.

Nome: ROMANO, Roberto Cesar de Oliveira

Título: Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia de Construção Civil da EPUSP para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

A minha mãe Maria, meu pai Alfredo, meu irmão Rafael, por tudo que fizeram e fazem por mim, e a minha mulher Ana Paula pela grande companheira que tem sido em todos esses anos de convivência.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai Alfredo, minha mãe Maria e meu irmão Rafael, por todo suporte nesta grande empreitada que é a vida;
- À Ana Paula, pelo companheirismo, força e paciência durante todo esse tempo que estamos juntos;
- À Leda e Maria do Carmo por toda força, torcida e incentivos;
- Ao Rafael G. Pileggi pela grande amizade e paciência na orientação pessoal e profissional;
- Aos professores Vanderley M. John e Maria Alba Cincotto pela grande contribuição no desenvolvimento do trabalho;
- À Mario S. Takeashi, Bruno L. Daminelli, Carlos E. Carbone, Caio C. Liberato, Marcia M. Takahashi, Danilo dos R. Torres, Alessandra Lie Fujii, Markus S. Rebmann e Fabio A. Cardoso pela ajuda durante a execução de ensaios ou discussão dos resultados.

"A vida me ensinou a dizer adeus às pessoas que amo, sem tirá-las do meu coração; a sorrir às pessoas que não gostam de mim, para mostrá-las que sou diferente do que elas pensam; a calar-me para ouvir e aprender com meus erros, pois eu posso ser sempre melhor; a fazer de conta que tudo está bem quando isso não é verdade, para que eu possa acreditar que tudo vai mudar; a abrir minhas janelas para o amor e não temer o futuro; a lutar contra as injustiças e sorrir, quando o que mais desejo é gritar todas as minhas dores para o mundo".

Charles Chaplin.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DURANTE O TRABALHO DE DOUTORADO

CAPÍTULO DE LIVRO

1. ROMANO, R. C. O, CARDOSO, F. A., PILEGGI, R. G. Propriedades do Concreto no Estado Fresco. In: Concreto: Ciência e Tecnologia. 1ª Edição, 2011, v.1, p. 453-500.

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

1. ROMANO, R. C. O., TORRES, D. R., FUJII, A. L., PILEGGI, R. G. Efeito da Distribuição granulométrica dos agregados em argamassas com ar incorporado. *Ambiente Construído*. 2013
2. ROMANO, R. C. O., SEABRA, M. A., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de suspensões cimentícias mistas com cales e filitos. *Ambiente Construído*. 2013
3. TORRES, D. R., FUJII, A. L., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Impacto da rota de incorporação de ar nas propriedades de materiais cimentícios. *Ambiente Construído*. 2013.
4. CARBONE, C. E., SANTOS, H., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Efeito da Adição de látex nas pastas de cimento branco no estado endurecido. *Ambiente Construído*. 2013.

PERIÓDICOS

1. ROMANO, R. C. O, LIBERATO, C. C., MONTINI, M., GALLO, J. B., CINCOTTO, M. A., PILEGGI, R. G. Evaluation of transition from viscous fluid to elastic solid of cementitious pastes with bauxite residue using oscillatory rheometry and isothermal calorimetry. Applied Rheology 23. (2013) 23830.
2. LIBERATO, C. C., ROMANO, R. C. O, MONTINI, M., GALLO, J. B., GOUVEA, D., PILEGGI, R. G. Efeito da calcinação do resíduo de bauxita nas

características reológicas e no estado endurecido de suspensões com cimento Portland. Ambiente Construído. v. 12, n. 3, p. 7-23. Porto Alegre, jul./set. 2012.

3. ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Temperature's role in the rheological behavior of cementitious pastes prepared with air-entraining admixtures. Applied Rheology, 22 (2012) 24333.
4. LYRA, J. S., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., GOUVEA, D. Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilato: um estudo calorimétrico e reológico. Cerâmica 58. (2012) 136 – 143.
5. ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., LIBERATO, C. C., PILEGGI, R. G. Viscosidade cinemática de pastas cimentícias com incorporadores de ar em diferentes temperaturas. Cerâmica 58 (2012) 58-65.
6. TAKAHASHI, M. M., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., JOHN, V. M. Capacidade espumante de incorporadores de ar em presença de íons solubilizados do cimento Portland. Revista de Iniciação Científica (USP), v.II, p.11 - 24, 2010.
7. ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., SILVA, F. B., CARDOSO, F. A., BARROS, M. M. S. B., PILEGGI, R. G., JOHN, V. M. Impacto do tipo de misturador e do tempo de mistura nas propriedades de argamassas industrializadas. Ambiente Construído (Online), v.9, p.109 - 118, 2009.
8. INNOCENTINI, M. D. M., ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., RODRIGUES, V. P., PILEGGI, R. G., COURY, J. R. Otimização da permeabilidade de filtros de aerossóis para altas temperaturas preparados a partir da técnica de adição de espumas aquosas em suspensões cerâmicas. Cerâmica, v.55, p.67 - 77, 2009.
9. INNOCENTINI, M. D. M., RODRIGUES, V. P., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., SILVA, G. M. C., COURY, J. R. Permeability optimization and performance evaluation of hot aerosol filters made using foam incorporated alumina suspension. Journal of Hazardous Materials. , v.162, p.212 - 221, 2009.
10. ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Influência da técnica de dispersão nas propriedades de sílica ativa. Cerâmica. , v.54, p.456 - 461, 2008.
11. ROMANO, R. C. O., PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espumas. Cerâmica. , v.52, p.213 - 219, 2006.

ANAIS DE EVENTOS

1. TORRES, D. R., FUJII, A. L., ROMANO, R. C. O. PILEGGI, R. G. Comparação entre lauril sulfato de sódio e betaína como incorporadores de ar em argamassas de revestimentos. In: X Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2011. Fortaleza – CE.
2. MELO, D. F. M., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., JOHN, V. M., FUTAI, M. M. Caracterização Reológica de Encosta em Vila Albertina – São Paulo. XVI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, 2012, Porto de Galinhas – PE
3. CAVALCANTI, R. A. A., ALVES, B. C. A., ROMANO, R. C. O., JOHN, V. M., PÓVOAS, Y. V. Composição granulométrica do resíduo de gesso: influência nas propriedades do revestimento interno de parede. In: XIV ENTAC – Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. pág. 2577 a 2581. Juiz de Fora – MG.
4. ALVES, B. C. A., CAVALCANTI, R. A. A., ROMANO, R. C. O., JOHN, V. M., PÓVOAS, Y. V. Interferência do citrato de sódio na calorimetria da pasta de cimento. In: XIV ENTAC – Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. pág. 2886 a 2891. Juiz de Fora – MG.
5. FUJII, A. L., TORRES, D. R., VALENCIA, G. A., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Impacto da adição de resíduo de bauxita no estado endurecido de pastas cimentícias In: 20º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2012, São Paulo.
6. TORRES, D. R., FUJII, A. L., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Impacto da rota de incorporação de ar nas propriedades de microconcretos porosos no estado endurecido. In: 20º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2012, São Paulo.
7. ROMANO, R. C. O., TORRES, D. R., FUJII, A. L., PILEGGI, R. G. Impacto da distribuição granulométrica dos agregados nas propriedades de argamassas aditivadas com incorporador de ar In: 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS – Sob a Égide da Inovação, 2012, Coimbra – Portugal.
8. ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., LIBERATO, C. C., PILEGGI, R. G. Fresh and hardened characterization of air-entrained cement pastes In: XIII ICCC International Congress on the Chemistry of Cement, 2011, Madrid – Espanha.

9. ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., LIBERATO, C. C., PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pastas cimentícias com incorporadores de ar em diferentes temperaturas. In: IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2011. Belo Horizonte – MG.
10. ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Efeito da presença de íons solubilizados de cimento Portland em soluções com incorporadores de ar. In: IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2011. Belo Horizonte – MG.
11. ROMANO, R. C. O., SOUZA, R. B., CAMPORA F. L., SEABRA, M. A., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Efeito da utilização de cales e filitos nas propriedades de pastas cimentícias. In: IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2011. Belo Horizonte – MG.
12. CARBONE, C. E., SANTOS, H., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Sistemas cimentícios bi-componentes para revestimento de fachada. In: IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2011. Belo Horizonte – MG.
13. LIBERATO, C. C., ROMANO, R. C. O., GALLO, J. B., CARVALHO, J. C., GOUVEA, D., PILEGGI, R. G. Impact of bauxite residue in cement pastes on the hardened state properties. In: Aresty Undergraduate Research Symposium, 2011, New Jersey – EUA.
14. CONCEIÇÃO, E. S., GOUVEA, D., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Influência do empacotamento de partículas e da composição química na sinterização de porcelânicos: da teoria à prática. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas – PE.
15. LIBERATO, C. C., ROMANO, R. C. O., GALLO, J. B., CARVALHO, J. C., GOUVEA, D., PILEGGI, R. G. Impacto da adição de resíduo de bauxita no estado endurecido de pastas cimentícias In: 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2010, São Paulo. TRABALHO QUE RECEBEU MENÇÃO HONROSA
16. DAMINELI, B. L., ROMANO, R. C. O., MASSUCATO, C., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Análise do Perfil Reológico de Concretos Dosados em Central Através de Reometria Aplicada em Campo In: IV Congreso Iberoamericano de Tecnología del Hormigón, 2010, Mar del Plata.
17. ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., SILVA, F. B., CARDOSO, F. A., BARROS, M. M. S. B., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Efeito do procedimento de mistura nas

características de argamassas de revestimento industrializadas In: III Congresso Português de Argamassa de Construção, 2010, Lisboa.

18. CONCEIÇÃO, E. S., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., GOUVEA, D. Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos In: 54° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu – PR.
19. TAKAHASHI, M. M., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., JOHN, V. M. Capacidade espumante de incorporadores de ar em presença de íons solubilizados de cimento Portland In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009, São Carlos. TRABALHO QUE RECEBEU MENÇÃO HONROSA
20. LIBERATO, C. C., ROMANO, R. C. O., GOUVEA, D., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Impacto das características físicas de lama vermelha nas propriedades reológicas de pastas cimentícias In: XVII Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009, São Carlos.
21. SENTONE, D. T., ROMANO, R. C. O., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de argamassas mistas aditivadas com incorporador de ar In: VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 2009, Curitiba.
22. CARBONE, C. E., ROMANO, R. C. O., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Influência do cimento branco no comportamento reológico de pastas e argamassas de projeção In: VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 2009, Curitiba.
23. SANCHES, L., ROMANO, R. C. O., SANTOS, D. A., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Rheological characterization of self compacting concretes: a critical analysis In: RILEM - INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RHEOLOGY OF CEMENT SUSPENSIONS SUCH AS FRESH CONCRETE, 2009, Reykjavik.
24. ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., SILVA, F. B., CARDOSO, F. A., BARROS, M. M. S. B., PILEGGI, R. G., JOHN, V. M. Sensibilidade de argamassas de revestimento ao procedimento de mistura In: VIII SBTA - Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, 2009, Curitiba.
25. RODRIGUES, V. P., SILVA, G. M. C., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., COURY, J. R., INNOCENTINI, M. D. M. Performance Evaluation of Cellular Ceramic Membranes for Hot Aerosol Filtration In: 10th World Filtration Congress, v.III. p.388 – 392. 2008, Leipzig.

26. TAKAHASHI, M. M., SCHREURS, H., ROMANO, R. C. O., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Efeito da temperatura na consolidação de pastas cimentícias com Incorporador de Ar In: Anais do XVII Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2008, São Paulo.
27. ROMANO, R. C. O., MENDES, T. M., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Efeito do tempo de mistura nas propriedades de argamassas com ar incorporado In: VII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 2007, Recife.
28. ROMANO, R. C. O., CARDOSO, F. A., MENDES, T. M., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Impacto do uso de incorporador de ar nas propriedades reológicas de argamassas In: VII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 2007, Recife.
29. RODRIGUES, V. P., ARGIONA, L. P., ROMANO, R. C. O., COURY, J. R., PILEGGI, R. G., INNOCENTINI, M. D. M. Permeability Optimization of Hot Aerosol Filters Prepared from Foaming of Ceramic Suspensions In: 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society Estrel Convention Center, 2007, Berlin.
30. ARGIONA, L. P., RODRIGUES, V. P., ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G., INNOCENTINI, M. D. M. Avaliação da permeabilidade de filtros cerâmicos para a limpeza de gases a altas temperaturas In: CONIC da Universidade de Ribeirão Preto, v.1. p.248 – 256. 2006, Ribeirão Preto
31. ROMANO, R. C. O., MENDES, T. M., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Influência da condição de mistura na dispersão de sílica ativa In: XVII CBECIMat, 2006, Foz do Iguaçu
32. ROMANO, R. C. O., ALVES, M. N. O., STIVAL, N. E. C. F., BARIZAN, W. S., INNOCENTINI, M. D. M. Avaliação comparativa de permeabilidade de rejuntes comerciais tendo em vista a adequação de sua formulação e do procedimento de preparo In: 6º Conic - Unaerp - Ribeirão Preto, 2005, Ribeirão Preto. Anais de pesquisa da Universidade de Ribeirão Preto. , 2005. v.1. p.12 - 17
33. CARLOS, M. O., ROMANO, R. C. O., GARCIA, J., OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, Victor Carlos “Otimização da Suspensão para obtenção de Cerâmicas Porosas via gelcasting” In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro. PRÊMIO DE MELHOR TRABALHO APRESENTADO NO CONGRESSO

RESUMO

A utilização de incorporadores de ar (AIA) em argamassas de revestimento é prática comum no setor de construção civil visto que podem ser obtidas vantajosas alterações nas propriedades no estado fresco e endurecido. Contudo, apesar do domínio da tecnologia e da química dos aditivos essa prática é ainda bastante empírica e seu uso tem sido apontado como um fator de complexidade operacional: a presença dos incorporadores de ar torna as composições muito sensíveis ao processamento, temperatura, tipo de cimento, transporte, etc., e essas variáveis afetam diretamente as características dos materiais no estado fresco e após o endurecimento. De fato, o desempenho desses materiais é dependente da quantidade, distribuição de bolhas e estabilidade do ar incorporado no estado fresco. Na prática, o difícil controle das propriedades dos materiais aerados é um dos fatores que têm desaconselhado a utilização desta tecnologia em diversas aplicações no setor construtivo. Assim, apesar das virtudes potenciais, a falta de controle no processamento dificulta o emprego de argamassas aeradas como tipos de materiais sustentáveis. Uma causa provável da falta de controle é que a velocidade de incorporação de ar é pouco compreendida, e a maioria dos estudos científicos são focados na avaliação do desempenho dos materiais no estado endurecido atentando-se, desta forma, para o efeito e não para a causa. A fim de preencher tal lacuna científico/tecnológica, o presente trabalho visa estudar os mecanismos e a velocidade de incorporação de ar em composições com cimento CPIIF durante o estado fresco e avaliar o seu impacto no estado endurecido. Para tanto, propôs-se uma abordagem de pesquisa inovadora na qual as propriedades das fases que compõem esses sistemas são avaliadas separadamente, determinando-se o impacto da utilização dos AIA em água, nas pastas de cimento e nas argamassas. Os resultados apontam que a quantidade efetiva de incorporador de ar e a qualidade da água afetam a capacidade espumante, que os aditivos não afetam a reação de hidratação do cimento, que a temperatura afeta as propriedades no estado fresco e endurecido das pastas, que é possível prever a porosidade resultante na argamassa a partir dos resultados observados na fase aquosa, que a distribuição granulométrica dos agregados é a variável de maior impacto nas propriedades reológicas e na permeabilidade das argamassas, propriedade intimamente ligada à durabilidade do revestimento.

ABSTRACT

The use of air-entraining agents (AEA) in rendering mortars is a common practice on the building sector because many advantages may be obtained in the fresh and hardened properties. However, in spite of the technology and chemistry of the admixtures knowhow, the air-incorporation in the cementitious materials is, still, very empirical and the use of AEA has being pointed out as a complex operational factor: its presence in the formulation gets the mortar very sensitive to the process, temperature, transport etc. and this variables can directly affect the hardened properties. In fact, the performance of these materials is very dependent of the quantity, size, distribution and stability of the air bubbles incorporated in the fresh state and in the practice, the difficult to control the aerated materials properties has dissuaded the utilization of this technique in many applications in the building sector. So, in spite of the potential virtues, the less of process control gets difficult the employment of the aerated mortars and concretes as sustainable materials. A probably cause of the air incorporation uncontrolled is that the rate of air generation in the cementitious materials is not correctly understand because the most researches are focused in the consequence and not in the cause. Thus, to try to eliminate such scientific/technology gap, this present PHD work was carried out to learn the kinetic of air incorporation in the pastes and mortar in the fresh state and evaluates the impact in the hardened state. For this, was proposed a innovative boarding where the phases that compound the systems will be research separately, determining the AEA impact on water, on the suspensions and on the mortars. The results show that the foaming capacity is influenced by the effective air-entraining admixture content and the water quality, that the cement hydration reaction was not influenced by AEA, that the temperature affects the rheological and hardened properties of suspensions, that it is possible to predict the mortar porosity from the results obtained in the water phase, that the fresh properties of mortars and it permeability (property closed related with rendering performance) were mainly affected by the aggregates granulometric distribution.

SUMÁRIO

1 ESTRUTURA DA TESE 1
2 INTRODUÇÃO 2
3 OBJETIVO DO ESTUDO 5
4 SÍNTESE DA LITERATURA 6
4.1 Importância da incorporação de ar em materiais e componentes na construção civil 6
4.2 Escolha do termo incorporador de ar 8
4.3 Tensão superficial dos líquidos 9
4.3.1 Fatores que modificam a tensão superficial 11
4.4 Aditivos incorporadores de ar 14
4.4.1 Aditivos não iônicos 16
4.4.2 Aditivos anfóteros 19
4.4.3 Aditivos catiônicos 21
4.4.4 Aditivos aniônicos 23
4.4.5 Teoria HLB para caracterização dos aditivos 26
4.4.6 PIT de Shinoda (*Phase Inversion Temperature*) 30
4.5 Incorporação de ar em água 31
4.5.1 Efeito da presença de eletrólitos 35
4.5.2 Efeito da presença de alcoóis 37
4.5.3 Efeito da temperatura 37
4.6 Formação / Estabilidade das bolhas de ar 38
4.7 Incorporação de ar em materiais cimentícios 42
4.7.1 Incorporação de ar na pasta cimentícia 43
4.7.2 Incorporação de ar nas argamassas 46
4.7.3 Variáveis que interferem na incorporação de ar nas argamassas 52
5 PROPOSTA DO TRABALHO 57
5.1 Plano de pesquisa 57
5.2 Métodos de ensaio 60
5.2.1 Obtenção da água saturada de íons do cimento 60
5.2.2 Processamento das pastas 60
5.2.3 Mistura e ciclo de cisalhamento das argamassas 61
5.2.4 Granulometria a laser 63
5.2.5 BET 63

5.2.6 Picnometria de gás He 64
5.2.7 Análise termogravimétrica 65
5.2.8 Infravermelho com transformada de Fourier 66
5.2.9 Difratometria de raios X 66
5.2.10 Concentração micelar crítica dos aditivos 69
5.2.11 Velocidade de incorporação de ar 69
5.2.12 Fotometria de chama 70
5.2.13 Ângulo de contato da gota séssil 71
5.2.14 Densidade e ar incorporado 72
5.2.15 Calorimetria de Condução Isotérmica 72
5.2.16 Reometria Rotacional da espuma aquosa 73
5.2.17 Reometria Rotacional e Oscilatória das pastas 74
5.2.18 Squeeze flow 75
5.2.19 Porosidade – método de imersão de Arquimedes 77
5.2.20 Resistência à tração na Compressão Diametral 77
5.2.21 Porosimetria de intrusão de Hg 78
5.2.22 Módulo de Elasticidade Dinâmico 79
5.2.23 Resistência de Aderência à tração 80
5.2.24 Permeabilidade das pastas 81
5.2.25 Permeabilidade das argamassas – *vacuum-decay* 82
5.2.26 Observação e análise da microestrutura 84
5.3 Materiais utilizados 85
5.3.1 Cimento 85
5.3.2 Areias 87
5.3.3 Incorporador de ar 88
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 92
6.1 Avaliação dos aditivos na Fase Aquosa 93
6.1.1 Materiais utilizados na fase aquosa 94
6.1.2 Concentração Micelar Crítica – CMC 94
6.1.3 Concentração de lauril sulfato ($R\text{-}SO_4^-$) nas soluções 97
6.1.4 Velocidade de incorporação de ar 101
6.1.5 Ângulo de contato da gota. 107
6.2 Avaliação da Fase Pasta 114
6.2.1 Materiais utilizados na fase pasta 114
6.2.2 Estado Fresco 115

6.2.3 Estado Endurecido 139
6.3 Avaliação da Argamassa 152
6.3.1 Materiais 153
6.3.2 Características das composições 154
6.3.3 Estado Fresco 156
6.3.4 Estado Endurecido 172
7 SÍNTESE DOS PRINCIPAIS RESULTADOS 186
7.1 Fase Aquosa 186
7.2 Pasta cimentícia 187
7.3 Argamassa 188
8 REFERÊNCIAS 190

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Obras realizadas com sucesso no mundo com concretos leves 2

Figura 2. Obras realizadas com concretos leves no Brasil.....3

Figura 3. Efeito da utilização de incorporador de ar na argamassa, na pasta e na água. 5

Figura 4. Representação da resultante de forças pelo desordenamento das moléculas de água na superfície água-ar (*http://www.infoescola.com/fisica/tensao-superficial*). 10

Figura 5. Efeito da concentração de soluto na tensão superficial da água [DANTAS et al, 2001] 11

Figura 6. Influência da temperatura na tensão superficial da água (*http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/surten.html*) 12

Figura 7. Efeito do tensoativo na redução da tensão superficial. 14

Figura 8. Ilustração de uma molécula de incorporador de ar, onde a cauda apolar é hidrofóbica e a cabeça polar é hidrofílica. 14

Figura 9. Representação das diferentes interfaces promovidas pela ação dos incorporadores de ar [ROMANO, 2005]. 15

Figura 10. Reação para obtenção de alquil-fenol.....17

Figura 11. Reação para obtenção do ter-octil fenol.....17

Figura 12. Reação de alcoxilação para obtenção de óxido de etileno policondensado 18

Figura 13. Reação para obtenção de alcanóis-amidas 18

Figura 14. Reação entre uma alcanol-amida e um éster para obtenção de alqui-etanol amida.....19

Figura 15. Representação das aminas primária, secundária e terciária e amônio quaternário. 22

Figura 16. Metilação de amina secundária para obtenção de alquil-amônio quaternário 22

Figura 17. Reação de sulfonação e sulfatação para obtenção de incorporador de ar aniônico.....23

Figura 18. Representação das reações para produção de lauril sulfato de sódio a partir da reação entre dodecanol e ácido sulfúrico.....25

Figura 19. Geração de ar em água isenta de aditivo durante a agitação mecânica e posterior colapsação. 32

Figura 20. Geração de ar em água com incorporador de ar. Ilustração da adsorção do aditivo na superfície água-ar. 33

Figura 21. Variação da tensão superficial da solução em função da concentração de incorporador de ar. CMC é o ponto onde é atingida a saturação do aditivo e é função do tipo de aditivo. 33

Figura 22. Formação de micela após atingir o ponto de saturação de moléculas de AIA. A representação ilustra o interior da micela com ar e a superfície com líquido.....34

Figura 23. Ilustração da formação das micelas na água isenta de íons (a) ou na solução de saturada de íons Ca^{2+} provenientes do cimento (b). Abaixo são apresentadas as fotos das gotas resultantes em cada solução. 36

Figura 24. Efeito da temperatura na solubilidade do lauril sulfato de sódio na CMC.38

Figura 25. Esquema ilustrativo do efeito do cisalhamento intenso sobre as bolhas. Em (A) estão as bolhas no início da agitação, (B) mostra a formação dos elipsoides, em (C) inicia-se o rompimento dos elipsoides e, em (D) a obtenção de bolhas esféricas com diâmetros menores que os iniciais ($d_2 < d_1$). 39

Figura 26. Esquema ilustrativo da colapsação das bolhas: À esquerda, as setas vermelhas indicam o fluxo do líquido nas bordas de *Plateau* (mostrando as diferenças de pressão entre o líquido e o interior da espuma); no centro é ilustrado o fluxo do líquido para o interior das bolhas e, à direita, a colapsação resultando em uma bolha de ar com menor pressão interna. 41

Figura 27. Acompanhamento micrográfico do movimento de drenagem de líquidos na direção das bordas de *Plateau* (http://acswebcontent.acs.org/prfar/2007/REPORTS/P8570.HTM).....42

Figura 28. Ilustração do efeito da presença de incorporador de ar na pasta cimentícia. 44

Figura 29. Ilustração dos poros gerados na microestrutura da pasta cimentícia após o endurecimento da suspensão com incorporador de ar. 45

Figura 30. Alteração das características das argamassas no estado fresco. Em (a) ilustra-se a argamassa misturada sem AIA e em (b) com AIA *(Fotos: Mario S. Takeashi)*. 47

Figura 31. Acima: Efeito da presença das bolhas de ar nas argamassas, afastando os agregados. Abaixo: foto do microscópio ótico com o impacto na geração de poros no estado endurecido *(Foto: Mario S. Takeashi)*. 48

Figura 32. Ilustração do efeito da presença das bolhas de ar no aumento do MPT e, consequentemente, no volume da argamassa.....51

Figura 33. Efeito da concentração do incorporador de ar ($V_{IA}/V_{água}$) na capacidade de geração de espuma e na estabilidade das bolhas [ROMANO, 2005] 54

Figura 34. Ilustração do efeito da variação da massa de água, do teor de incorporador de ar (AIA) e do tempo de mistura na incorporação de ar em argamassas.....54

Figura 35. Fluxograma com o plano de trabalho simplificado proposto para o trabalho. 58

Figura 36. Ilustração da preparação da solução saturada de íons provenientes do cimento.....60

Figura 37. Reômetro planetário, utilizado para avaliação das propriedades reológicas das argamassas *(Foto: Mario S. Takeashi)*.....61

Figura 38. Etapas para início do ensaio no reômetro. 1 – Mistura das matérias-primas, 2 – Homogeneização do pó, 3 – Adição do pó na cuba e 4 – Adição da água no pó, com vazão controlada *(Fotos: Mario S. Takeashi)*. 61

Figura 39. Programa de mistura (a) e ciclo de cisalhamento (b) utilizados para a caracterização reológica das argamassas. Ao final da mistura e após o ciclo foram realizados os ensaios para determinação do teor de ar incorporado.....62

Figura 40. Granulômetro a laser, Malvern – Mastersizer S long bed Ver 2.19, utilizado para caracterização da distribuição dos diâmetros de partículas.....63

Figura 41. Equipamento para medida da área de superfície específica, Gemini 2375, Micromeritics. 64

Figura 42. Picnômetro de gás Hélio, Quantachrome MVP 5DC. Em (a) é apresentado o equipamento e em (b) as opções de porta-amostras. 64

Figura 43. Equipamento utilizado para realização de análise térmica, Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra *(Fotos: Mario S. Takeashi)*. 65

Figura 44. Equipamento de FTIR, Nicolet (Thermo Scientific) – modelo Nexus 6700 66

Figura 45. Difratômetro de raios X Empyrean, Panalytical utilizado para caracterização mineralógica do cimento e acompanhamento da formação das fases hidratadas *in situ*. 67

Figura 46. Etapas para a preparação da amostra de cimento.....67

Figura 47. Etapas para preparação das amostras para o acompanhamento da formação das fases *in situ*.....68

Figura 48. Zeta Meter, Matec - modelo ESA 9800, utilizado no trabalho 69

Figura 49. Etapas para a determinação da capacidade espumante dos incorporadores de ar. Em (a) ilustra-se a preparação da 'amostra', em (b) o início da agitação e em (c) o final da agitação, após 5 minutos. 70

Figura 50. Fotômetro de chama utilizado para quantificação de íons Na^+, K^+ e Ca^{2+} nas soluções. 70

Figura 51. Ilustração do goniômetro utilizado para a determinação do ângulo da gota séssil (a) e um zoom na gota (b) *(Fotos: Mario S. Takeashi)*.....71

Figura 52. Ilustração da gota séssil e equação para o cálculo do ângulo de contato com a superfície não absorvente. 71

Figura 53. Variação do ângulo de contato da gota com a superfície.....72

Figura 54. Preparação das amostras para realização dos ensaios de calorimetria de condução isotérmica *(Fotos: Mario S. Takeashi)*. 73

Figura 55. Obtenção da espuma aquosa (a) para avaliação no reômetro AR550, com o ensaio tipo cone-placa (b). 73

Figura 56. Reômetro AR550, TA *Instruments*, utilizado para realização dos ensaios de fluxo e oscilatório das pastas e das espumas aquosas *(Fotos: Mario S. Takeashi)*. 74

Figura 57. Ilustração dos ensaios de fluxo (a) e oscilatório (b). 74

Figura 58. Ensaio de *squeeze flow* realizado nas pastas cimentícias, utilizando-se punção de 1 polegada e confinamento da amostra. Em (a) ilustra-se o início do ensaio e em (b) o final. 75

Figura 59. Etapas da preparação da amostra de argamassa para ensaio de squeeze flow. 1 – adição da argamassa no molde, 2 – nivelamento da amostra, 3 e 4 – retirada do gabarito, 5 – retirada do molde e 6 – amostra pronta para o ensaio *(Fotos: Mario S. Takeashi).* 76

Figura 60. Ilustração do ensaio de *squeeze flow* em argamassas. Em (a) é apresentado o início do ensaio e em (b) a situação da amostra após a aplicação da carga compressiva. 76

Figura 61. Ilustração do ensaio de compressão diametral para determinação da resistência à tração. 78

Figura 62. Ilustração do porosímetro de intrusão de mercúrio, Micromeritics, Autopore III, modelo 9410. 78

Figura 63. Equipamento de ultrassom utilizado para determinação do módulo de elasticidade dinâmico *(Fotos: Mario S. Takeashi).* 79

Figura 64. Dinamômetro utilizado para ensaio de arrancamento. 80

Figura 65. Ilustração das etapas de moldagem utilizadas para preparação dos corpos-de-prova para ensaio de arrancamento. Em (a) está o substrato padrão com os moldes de 50 mm de diâmetro e 20 mm de espessura e em (b) as amostras moldadas com as pastilhas de alumínio coladas. 81

Figura 66. Permeâmetro utilizado para os ensaios na pasta endurecida (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra utilizado na avaliação das pastas e argamassas. 82

Figura 67. Equipamento para avaliação da permeabilidade de superfície, *vacuum-decay* (a) e ilustração da amostra sendo ensaiada (b). 83

Figura 68. Distribuição granulométrica do cimento utilizado no trabalho. Na tabela são apresentadas algumas características físicas medidas (densidade real e área específica) ou estimada (área superficial volumétrica) 85

Figura 69. Análise termogravimétrica do cimento anidro 87

Figura 70. Distribuição granulométrica das areias utilizadas na formulação das argamassas. Somente a título ilustrativo, é apresentada a distribuição granulométrica do cimento. 88

Figura 71. Ilustração da morfologia das areias fina (a) e média (b) 88

Figura 72. Representação da molécula de lauril sulfato de sódio. 89

Figura 73. Análise termogravimétrica dos incorporadores de ar. Em (a) é ilustrada a perda de massa em função da temperatura e em (b) a derivada – DTG. 90

Figura 74. Espectro de infravermelho dos incorporadores de ar. 90

Figura 75. CMC determinada a partir do ensaio de condutividade. Os índices da CMC indicam 1 primária e 2 secundária. Em (a) estão os resultados dos testes nas soluções com água deionizada e em (b) com a solução saturada de íons Ca^{2+}. 95

Figura 76. Concentrações micelares críticas dos aditivos em água deionizada e saturada de íon Ca^{2+}. 97

Figura 77. Concentração de ânions $R\text{-}SO_4^-$ na água deionizada (linha contínua) e na solução saturada de íons (linha tracejada) em função do teor de aditivo. 98

Figura 78. Relação entre a concentração de ânions $R\text{-}SO_4^-$ e cátions Ca^{2+} na solução saturada de íons. 99

Figura 79. Razão entre a concentração Ca^{2+} e $R\text{-}SO_4^-$, ilustrando o consumo do cátion bivalente em função da interação com o ânion orgânico do incorporador de ar. 100

Figura 80. Acompanhamento da velocidade de incorporação de ar nas soluções de aditivo e água deionizada em 10, 25 e 40°C. Em (a) estão os resultados do incorporador de ar TX e em (b) do ES. 102

Figura 81. Evolução da incorporação de ar em função do tipo e teor de aditivo, para as soluções com água saturada de íons Ca^{2+}. Em (a) estão os resultados do incorporador de ar TX e em (b) do ES. 103

Figura 82. Volume de espuma gerado na água deionizada, solução saturada de íons Ca^{2+} e solução de pH 12,5 (isenta de íons cálcio), utilizando-se 3,0 g/L dos aditivos e água a 25°C. 104

Figura 83. Variação da porcentagem de espuma gerada após 5 minutos em função do teor de aditivo. Em (a) ilustra-se o resultado para a solução de água deionizada e em (b) para a solução saturada. 105

Figura 84. Variação do ângulo de contato da gota com a superfície não absorvente em função do teor de incorporador de ar. Em (a) estão os dados para as soluções com o aditivo em água deionizada e em (b) com os aditivos em água saturada de íons Ca^{2+}. 108

Figura 85. Ilustração do efeito da presença de eletrólitos na alteração do ângulo de contato da gota, no início do ensaio e após 5 minutos de repouso sobre uma placa não absorvente. Acima são apresentadas as fotos das gotas com água deionizada e abaixo com a solução saturada de íons. 109

Figura 86. Relação entre o volume de espuma gerado e o ângulo da gota para as três temperaturas de ensaio. Os símbolos preenchidos indicam os resultados dos ensaios realizados nas soluções com água deionizada e os símbolos sem preenchimento com as soluções saturadas de íons Ca^{2+}. 110

Figura 87. Variação da viscosidade (a) e da tensão de cisalhamento (b) das "bolhas de ar" em função da alteração da taxa de cisalhamento. De cima para baixo são apresentados os resultados dos ensaios realizados em 10, 25 ou 40°C. 111

Figura 88. Variação da viscosidade aparente (a) e de tensão de escoamento (b) das espumas aquosas em função da temperatura de ensaio. A linha tracejada representa a alteração dos parâmetros reológicos da água deionizada, para fim comparativo. 113

Figura 89. Perfil típico de fluxo de calor durante as reações de hidratação de um cimento Portland comum. Em (a) é ilustrada uma curva completa, com a reação acompanhada por dias e em (b) um zoom na região até o período de desaceleração das reações químicas [ROMANO et al, 2011b]. 115

Figura 90. Fluxo de calor liberado durante a hidratação do cimento nas pastas formuladas com os incorporadores de ar TX (a) ou ES (b). Cada gráfico ilustra os resultados obtidos em uma temperatura de ensaio.....117

Figura 91. Calor acumulado durante a hidratação do cimento nas pastas formuladas com os incorporadores de ar TX (a) ou ES (b). Cada gráfico ilustra os resultados obtidos em uma temperatura de ensaio.....118

Figura 92. Acompanhamento da formação das fases mineralógicas *in situ*.....121

Figura 93. Ar incorporado em função da variação do teor de incorporador de ar. Em (a) estão os resultados para as pastas formuladas com o aditivo TX e em (b) com o ES.....122

Figura 94. Ilustração gráfica da relação entre o volume de ar na fase aquosa e na pasta cimentícia em função da variação do teor de aditivo.....124

Figura 95. Aplicação da equação empírica para estimar o volume de ar na pasta a partir do volume de ar obtido na fase aquosa. Em (a) estão estimativas para as pastas com o aditivo TX e em (b) com o ES. 126

Figura 96. Resultados da compressão uniaxial das pastas formuladas com incorporador de ar TX, 15 minutos (a) ou 120 minutos (b) após mistura. De cima para baixo ilustram-se os resultados das pastas avaliadas a 10, 25 ou 40℃, respectivamente.....127

Figura 97. Resultados da compressão uniaxial das pastas formuladas com incorporador de ar ES, 15 minutos (a) ou 120 minutos (b) após mistura. De cima para baixo ilustram-se os resultados das pastas avaliadas a 10, 25 ou 40℃, respectivamente.....129

Figura 98. Deslocamento quando a carga compressiva atingiu 100N, em função do teor de ar incorporado. Relação obtida nos ensaios em 15 minutos.....130

Figura 99. Sistema para ensaio reológico com geometria de placas paralelas. As equações são utilizadas para o cálculo da tensão de cisalhamento (σ), da viscosidade (η) e da taxa de cisalhamento (γ).....131

Figura 100. Efeito da inércia nas avaliações reológicas com geometria de placas paralelas. Em (a) é ilustrada a geração de vórtices durante o ensaio e em (b) o impacto na medida.....132

Figura 101. Ilustração do efeito da presença de bolhas de ar na estrutura da pasta durante o ensaio de reometria rotacional. Em (a) ilustra-se a maior quantidade de fase contínua na pasta sem AIA e em (b) a menor quantidade de fase contínua devido à presença das bolhas de ar.....132

Figura 102. Relação entre o teor de ar incorporado a tensão de escoamento e a viscosidade cinemática das pastas cimentícias. 134

Figura 103. Relação entre a viscosidade aparente (a) ou tensão de escoamento (b) das bolhas na fase aquosa e das pastas. 135

Figura 104. Consolidação das pastas em função do tempo. Em (a) são apresentados os resultados das pastas com o incorporador de ar TX e em (b) ES. De cima para baixo são ilustrados os resultado dos ensaios realizados nas temperaturas de 10, 25 e 40°C. 137

Figura 105. Relação entre a aglomeração (fenômeno físico) e o calor acumulado na reação de hidratação (fenômeno químico), em função da temperatura de ensaio. 138

Figura 106. Avaliação da estabilidade do ar durante o endurecimento. A porosidade foi medida após 7 dias de cura. 140

Figura 107. Distribuição de poros nos materiais cimentícios Em (a) estão os resultados para as pastas formuladas com o incorporador de ar TX e em (b) ES. De cima para baixo são apresentados os resultados dos ensaios em 10, 25 e 40℃, respectivamente. As concentrações dos aditivos apresentadas na legenda são em g/L. 141

Figura 108. Tração na Compressão Diametral (CD) em função da porosidade total das amostras de pastas cimentícias. Em (a) estão os resultados para as composições formuladas com TX e em (b) com ES. 144

Figura 109. Módulo de elasticidade em função da porosidade das amostras de pastas cimentícias. Em (a) estão os resultados para as composições formuladas com TX e em (b) com ES.....146

Figura 110. Relação entre a resistência mecânica e o módulo de elasticidade das amostras de pastas cimentícias curadas em diferentes temperaturas.....147

Figura 111. Permeabilidade Darciana (k_1) das amostras de pastas cimentícias curadas a 10, 25 ou 40°C em função da porosidade aparente. 148

Figura 112. Relação entre a permeabilidade Darciana (k_1) e a não-Darciana (k_2). Para caráter comparativo são apresentados dados de literatura [INNOCENTINI et al, 2009] com as faixas de permeabilidade desejadas para cada tipo de aplicação. 149

Figura 113. Micrografias das amostras de pastas (pura ou aditivada) curadas por 7 dias a 25°C. Acima está a ilustração da pasta isenta de aditivo, no meio está a micrografia da amostra com o aditivo TX e abaixo com o aditivo ES.....150

Figura 114. Distribuições granulométricas, porosidade de empacotamento teórica, distância de separação interparticular (IPS), espessura teórica da camada que separa os agregados (MPT) e áreas de superfície específica (AE) e volumétrica (ASV) das argamassas avaliadas no trabalho. 155

Figura 115. Teor de ar incorporado nas argamassas. Em (a) são ilustrados os resultados das avaliações com o aditivo TX e, em (b), com o aditivo ES. Os pontos e os desvios ilustram, respectivamente, as médias e as variações do teor de ar medido após a mistura e o ciclo de cisalhamento.....157

Figura 116. Efeito da velocidade de rotação, do teor de água e do tipo de aditivo na incorporação de ar da argamassa C3. 159

Figura 117. Curvas de mistura das argamassas formuladas com o incorporador de ar TX (esquerda) ou ES (direita). Acima são apresentados os perfis de mistura das argamassas isentas de aditivo e, de cima para baixo estão os resultados das argamassas aditivadas com 0,2, 1,0 e 2,0 g/L. 161

Figura 118. Proporções volumétricas das fases das argamassas após a mistura..164

Figura 119. Relação entre a energia de mistura e a máxima camada de pasta entre os agregados – MPT. A equação ao lado ilustra como foi realizado o cálculo de MPT. 165

Figura 120. Perfil de cisalhamento das argamassas. Acima são ilustrados os resultados do perfil de fluxo das argamassas não aditivadas, abaixo (à esquerda) aditivadas com TX e à direita com ES. 166

Figura 121. Relação entre a viscosidade aparente* das argamassas e a espessura de camada de pasta entre os agregados – MPT. 168

Figura 122. Características das argamassas sob solicitação de compressão. Acima são ilustrados os resultados do perfil de fluxo das argamassas não aditivadas, abaixo (a esquerda) aditivadas com TX e a direita com ES. 170

Figura 123. Relação entre a carga com 10% de deslocamento compressivo da amostra e a máxima camada de pasta entre os agregados. 171

Figura 124. Relação entre o ar incorporado no estado fresco e a porosidade total resultante no estado endurecido. Em (a) estão os resultados das argamassas formuladas com o aditivo TX e em (b) com o aditivo ES. 172

Figura 125. Estimativa da porosidade da argamassa a partir dos resultados de porosidade obtida na pasta. São ilustradas as correlações obtidas a partir de equação proposta por *Care e Derkx* (2011) e as correlações obtidas neste trabalho. 174

Figura 126. Resistência à tração na compressão diametral em função da porosidade total da argamassa. 175

Figura 127. Módulo de elasticidade das argamassas em função da porosidade total. 176

Figura 128. Resistência de aderência à tração em função da porosidade total da argamassa. 178

Figura 129. Relação entre a permeabilidade e a porosidade das argamassas (a) e com a espessura da camada de pasta entre os agregados (b). 179

Figura 130. Microscopias das argamassas C1 (a) e C2 (b) para ilustrar as diferenças estruturais geradas devido às diferenças granulométricas dos agregados. Acima estão apresentadas as argamassas moldadas sem incorporador de ar e abaixo com aditivo. 180

Figura 131. Microscopias das argamassas C1 (a) e C2 (b) com aumento da 400x o tamanho original. Acima estão apresentadas as argamassas moldadas sem incorporador de ar e abaixo com aditivo. 181

Figura 132. Aplicação da equação proposta por *Care e Derkx* (2011) para estimativa da permeabilidade da argamassa a partir da permeabilidade da pasta. 183

Figura 133. Esquema ilustrativo da percolação do fluido (ar) pela estrutura das argamassas. Acima está representada a percolação pela estrutura da argamassa com agregados mais grossos (C1) e abaixo com agregados finos (C2). 184

Figura 134. Análise petrográfica das argamassas C1 (esquerda) e C2 (direita), salientando a microporosidade da fase pasta (azul). 185

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Efeito do tipo de material ou práticas de produção em obra, no teor de ar em materiais cimentícios. 8

Tabela 2. Principais características dos AIA de acordo com o produto de dissolução em solução. 25

Tabela 3. Relação entre a propriedade e o número HLB. 27

Tabela 4. Contribuição de cada grupo para o cálculo do número HLB 28

Tabela 5. Caracterização física do cimento CPIIF-32 de acordo com as referidas normas técnicas e resistência mecânica após 3, 7 e 28 dias de cura. 86

Tabela 6. Composição química do cimento CPIIF-32 86

Tabela 7. Regiões de frequências de vibrações das moléculas 91

Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir do acompanhamento da reação de hidratação do cimento em diferentes temperaturas, nas pastas aditivadas com os incorporadores de ar 120

Tabela 9. Obtenção de equação global (empírica) para estimar o volume de ar na pasta a partir do volume de ar na fase aquosa. 125

Tabela 10. Parâmetros reológicos quantificados a partir dos ensaios de fluxo contínuo. 133

Tabela 11. Proporções (%) das matérias-primas utilizadas na formulação das argamassas 154

1 ESTRUTURA DA TESE

A apresentação do texto referente à Tese de Doutorado está estruturada conforme descrito a seguir:

- Introdução: onde está ilustrado o cenário da utilização de aditivos incorporadores de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil, os problemas encontrados e uma breve indicação da proposta do trabalho;

- Objetivo do estudo

- Síntese da literatura: onde estão apresentados os conceitos básicos sobre os aditivos incorporadores de ar, as interações com materiais cimentícios, as variáveis que afetam a incorporação de ar em argamassas, etc. ;

- Métodos de ensaio: estão apresentados os métodos utilizados para a execução do trabalho experimental e a justificativa para a sua aplicação;

- Materiais utilizados: onde são mostradas as características do cimento, das areias e dos incorporadores de ar;

- Resultados e Discussão: a apresentação dos resultados foi dividida em três etapas: avaliação da fase aquosa; avaliação da pasta cimentícia e, caracterização das argamassas. Desta forma, os resultados obtidos em cada fase do estudo foram tratados separadamente, mas com as correlações que ilustram as propriedades sendo apresentadas assim que necessário;

- Conclusões: onde são apresentadas as considerações finais do trabalho obtidas em cada etapa e após a avaliação conjunta dos resultados;

- Referências

2 INTRODUÇÃO

O conceito '*more with less*' tem sido utilizado com frequencia em âmbito mundial, principalmente no que diz respeito à sustentabilidade.

Este conceito tem importância relevante no setor de construção civil, pois a redução da quantidade de insumos pode representar, ao longo do uso, a diminuição dos custos e a redução do impacto ambiental gerado durante a produção das matérias-primas, sendo o cimento utilizado em formulações de argamassas e concretos, o insumo mais importante.

As obras ilustradas na Figura 1 são exemplos práticos dessa tecnologia: para a construção da Ponte da Baia de São Francisco-Oakland na qual houve uma economia de 3 milhões de dólares em aço; na construção do edifício Australian Square Tower, em Sydney, houve redução de custos da ordem de 13% e no Museu Guggenheim em Bilbao, a utilização de concreto estrutural leve reduziu as solicitações na fundação, aliviando a baixa capacidade de suporte do solo local.

Ponte São Francisco - Okland

Australia Square Tower

Museu Guggenheim Bilbao

Figura 1. Obras realizadas com sucesso no mundo com concretos leves

No Brasil, esse conceito também foi utilizado com sucesso em diversos empreendimentos, conforme ilustrado na Figura 2, no Espaço Rio-Centro, na construção do Edifício da Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Universidade de São Paulo e no Pavilhão de Exposições do Anhembi.

Espaço Rio-Centro

Edifício da FEA/USP

Pavilhão de exposições (Anhembi)

Figura 2. Obras realizadas com concretos leves no Brasil

A economia básica na utilização de material cimentício leve ocorre tanto em decorrência da diminuição da quantidade de armadura empregada, quanto da redução da massa de material utilizada para preencher o mesmo volume e a forma mais comum para obtenção de tais vantagens é a utilização de aditivos incorporadores de ar (AIA) nas composições, os quais geram bolhas no estado fresco que tornam a estrutura porosa após o endurecimento.

O concreto é um material heterogêneo, que consiste essencialmente de um meio contínuo, formado por ligantes e inertes, dentro do qual estão mergulhados partículas ou fragmentos de agregados com extensa faixa granulométrica [MEHTA e MONTEIRO, 1994].

Quando são adicionados os incorporadores de ar, as bolhas de ar são geradas na fase contínua (pasta), e seu volume e estabilidade dependem de diversos fatores, como teor de água, tipo e característica do ligante, temperatura, tipo e teor de aditivo entre outros [RAMACHANDRAN, 1984; SALAGER, 2002; ROMANO et al, 2009].

Tais aditivos modificam a tensão superficial do meio líquido e aumentam a capacidade de molhamento do pó, sendo responsáveis pela criação de pontes entre as partículas de cimento e as bolhas de ar geradas pelo cisalhamento imposto durante a mistura [RAMACHANDRAN, 1984; SALAGER, 2002; ROMANO et al, 2009].

No entanto, apesar do domínio da tecnologia e da química dos aditivos, a incorporação do ar nos materiais cimentícios ainda é bastante empírica e, muitas vezes baseada em experiência profissional [ROMANO et al, 2007a e b].

Sendo assim, o uso dos incorporadores de ar tem sido apontado como um fator de complexidade operacional, pois a sua presença nas composições as torna muito

sensíveis ao processamento e afeta diretamente as características dos materiais após o endurecimento sendo, na prática, uma fonte de variabilidade [CARASEK e SCARTEZINI, 1999; SURYAVANSHI e SWAMI, 2002; DU e FOLLIARD, 2005; ROMANO et al, 2007a, b e 2009; CHIA e ZHANG, 2007].

Desta forma, mesmo com todos os benefícios técnicos, econômicos e ambientais que a incorporação de ar pode trazer no setor da construção civil, muitos problemas ainda são encontrados, possivelmente devido à falta de conhecimento técnico/científico sobre a ação dos aditivos em contato com o cimento.

Nos trabalhos sobre o tema é predominantemente reportado o desempenho no estado endurecido, sendo a porosidade, a resistência de aderência, o módulo de elasticidade e a resistência mecânica as propriedades usualmente avaliadas [RAMACHANDRAN, 1984; RIXON e MAILVAGANAN, 1999; WHITING, 1998; SANTOS e BAUER, 2003; MUNSON, 2004; ANTUNES, 2006; ROMANO et al, 2009; SANTOS et al, 2009].

No estado fresco os estudos têm se concentrado em fenômenos como compressibilidade de bolha, formação de pontes capilares, alteração da viscosidade da pasta, aumento da coesão do sistema, melhora da trabalhabilidade, facilidade de espalhamento, entre outros [ALVES, 2002; ANTUNES, 2006].

Contudo, pouca ênfase tem sido dada à investigação científica do impacto de fatores ambientais na incorporação de ar, ou à interação dos aditivos com os eletrólitos provenientes da dissolução das fases do cimento, fatos que podem estar diretamente ligados à falta de controle do ar durante o processamento.

Assim, enquanto a ênfase dos estudos técnicos/científicos continuar se baseando nos EFEITOS da incorporação de ar, dificilmente serão obtidas informações relevantes sobre as CAUSAS da geração de bolhas, e o problema da sensibilidade ao processamento continuará prevalecendo, dificultando a utilização dessa tecnologia de forma sistemática.

3 OBJETIVO DO ESTUDO

Este trabalho teve como objetivo estudar os diversos fatores que afetam a incorporação de ar em materiais cimentícios e o impacto nas propriedades reológicas e no estado endurecido.

Para tanto, partiu-se do pressuposto de que a argamassa é uma suspensão heterogênea, multifásica, composta por agregados miúdos embebidos em uma pasta, a qual é formada por cimento (e/ou adições, cal, etc.), água e aditivos, conforme ilustrado na Figura 3.

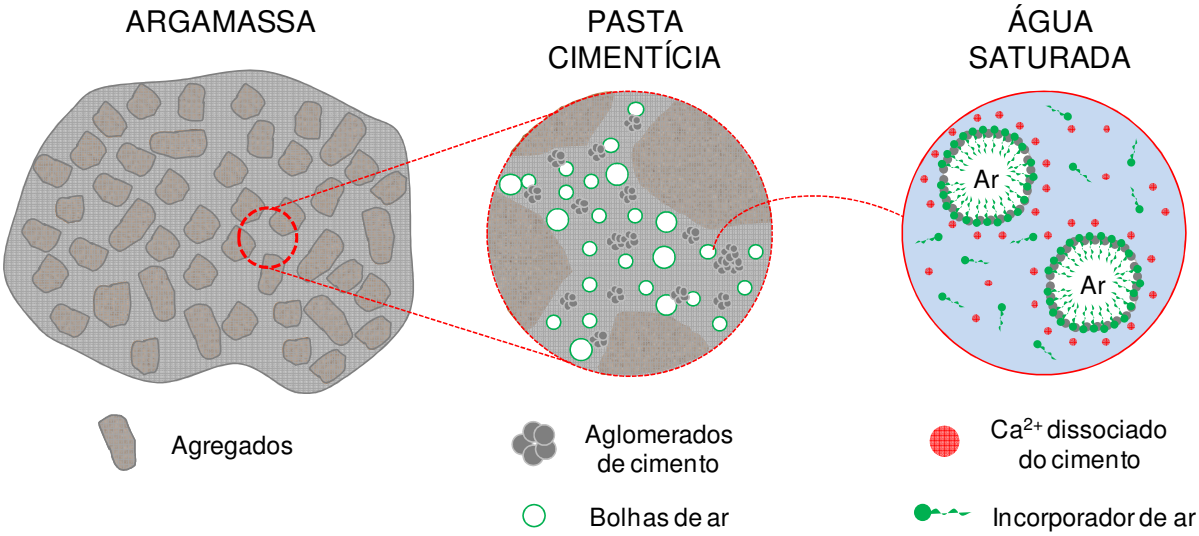


Figura 3. Efeito da utilização de incorporador de ar na argamassa, na pasta e na água.

Sendo assim, a caracterização separada das distintas fases que compõem a argamassa pode facilitar a compreensão das possíveis CAUSAS da incorporação de ar em tais sistemas cimentícios.

4 SÍNTESE DA LITERATURA

4.1 Importância da incorporação de ar em materiais e componentes na construção civil

O advento dos aditivos incorporadores de ar e sua utilização em materiais cimentícios representou um importante avanço tecnológico do setor de construção civil no último século [DU e FOLLIARD, 2005], já que possibilita:

- Melhorar a trabalhabilidade;
- Melhorar a coesão dos sistemas;
- Reduzir a tendência à exsudação;
- Facilitar o espalhamento manual;
- Facilitar o manuseio e aumentar a produtividade;
- Utilizar formas que suportem menores pressões;
- Reduzir as cargas sobre as estruturas;
- Reduzir a dimensão das fundações;
- Reduzir o módulo de elasticidade;
- Aumentar a resistência a ciclos de gelo-degelo;
- Reduzir o consumo de cimento nas composições.

No entanto, tal prática apesar de ser muito utilizada em países onde o clima frio é predominante, não é trivial, visto que muitas variáveis podem influenciar na geração intencional de bolhas nas argamassas e concretos.

Por isso, muitos esforços vêm sendo realizados sobre o tema desde então. *Powers* (1949; 1954) desenvolveu um conceito para apresentar a disposição espacial das bolhas em concretos e a relação com a resistência a ciclos de gelo-degelo; *Bruere* (1955) discutiu os fatores que afetam a entrada de ar em pastas de cimento e sílica; *Mielenz e colaboradores* (1958) discutiram em detalhes a origem e a evolução das bolhas de ar nas composições cimentícias; *Powers* (1968), apesar de não levar em consideração alguns aspectos químicos da formação das bolhas e dos aditivos, discutiu a influência de diversos fatores na geração de ar nos materiais cimentícios; *Fagerlund* (1990) propôs três mecanismos que podem servir para explicar a instabilidade das bolhas de ar nos concretos e argamassas no estado fresco; *Zhang* (1996) estudou o efeito de diferentes tipos de adição na geração de ar, estabilidade e tempo para colapsação das bolhas em materiais cimentícios usando vários tipos

de aditivos incorporadores de ar; *Alves* (2002) estudou o impacto da incorporação de ar em argamassas de revestimento no estado fresco; *Monte et al* (2003) avaliaram diversos tipos de aditivos incorporadores de ar para aplicação em argamassas de assentamento e revestimento; *Romano e colaboradores* (2007a e b; 2009; 2010; 2011) investigaram o efeito do tipo e teor de aditivo incorporador de ar, a interação com outros tipos de aditivos e o efeito do tempo de mistura e do tipo de equipamento utilizado nas propriedades de argamassas de revestimento nos estados fresco e endurecido.

Entretanto, apesar da nítida evolução nas pesquisas com relação ao tema, a grande maioria dos trabalhos deu ênfase nos EFEITOS práticos da presença do ar nas composições sendo, até os dias atuais, os mecanismos de formação e estabilização das bolhas, pouco explorado.

Temperatura, tempo de mistura, tipo de cimento, tipo e teor de aditivo ou adição mineral, quantidade de água para o amassamento, etc., são algumas dessas variáveis que, muitas vezes, dificultam a utilização de materiais aditivados no setor construtivo.

Para se ter uma ideia, no site da *Portland Cement Association* (www.cement.org/tech/cct_admixtures_AEA.asp) há um levantamento, a partir de trabalhos publicados em literatura ou com base em pesquisas da própria Associação, indicando os efeitos de vários tipos de materiais ou práticas em obra que influenciam no nível de ar de materiais cimentícios, conforme transcrito na Tabela 1.

Por isso é de grande importância o correto entendimento dos fenômenos envolvidos na geração e na estabilidade das bolhas de ar nas composições cimentícias, fato pouco abordado em trabalhos voltados para construção civil, e que é a proposta central deste projeto de pesquisa.

Tabela 1. Efeito do tipo de material ou práticas de produção em obra, no teor de ar em materiais cimentícios.

Material / Prática (obra)	Alteração	Efeito no teor de ar
Cimento	Aumento do teor	↓
	Aumento da finura	↓
	Aumento do teor de álcalis	↑
Adições minerais	Cinza volante	↓↓
	Sílica ativa	↓↓
	Escória de alto forno	↓
	Metacaulim	↔
Agregados	Aumento da extensão granulométrica	↓
	Aumento de areia	↑
Aditivos químicos	Superplastificantes	↑
	Retardadores	↑
	Aceleradores	↔
Água/cimento	Aumento	↑
Abatimento	> 150 mm	↓
	Até 150 mm	↑
	< 75 mm	↓
Produção/Misturador	Batelada	↑ ↓
	Misturador de alta capacidade	↑
	Alta rotação	↑
	Maior tempo de mistura	↑
Transporte	Longo tempo	↓
	Remistura	↑
Aplicação e acabamento	Bombeamento	↓
	Projeção	↓
	Vibração	↓
	Excesso de acabamento	↓

↑ aumento no teor de ar ↔ alteração insignificante ↓ redução no teor de ar

4.2 Escolha do termo incorporador de ar

Tensoativos (ou surfactantes[1]) são substâncias que possuem em sua estrutura molecular grupos com características antagônicas, ou seja, na mesma molécula há

[1] *Os ingleses utilizam a palavra 'surfactant' para designar um agente ativo de superfície, mas tal termo não tem uma exata tradução para o espanhol, que adotou o termo tensoativo. Independente disso, essas podem ser palavras consideradas sinônimas para o caso de haver redução da tensão superficial do meio líquido (que ocorre na maior parte dos casos práticos).*

um grupamento polar, com afinidade por água e outros compostos polares, e um grupamento apolar, que não possui afinidade por água, mas sim por espécies químicas oleosas ou, de uma maneira geral, substâncias apolares.

A porção apolar é, usualmente, constituída de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, ou de ambos, ao passo que a porção polar é constituída de grupos carboxilato, sulfato, sulfonato, amônio quaternário, betaínicos, etoxilados, etc..

Sendo assim, a diferenciação das porções polar e apolar de um tensoativo conduz a um enorme número de espécies químicas diferentes, pois para uma mesma porção apolar, diversos agentes tensoativos podem ser obtidos variando-se a porção polar e vice-versa.

Independente disso, os agentes tensoativos são espécies químicas que alteram a tensão superficial dos líquidos modificando sua capacidade de molhamento, de incorporação de ar, de lavabilidade, etc. [SALAGER, 2002].

Por isso, a utilização de tais agentes é cada vez mais frequente no setor de construção civil, em argamassas e concretos, visto que permitem a redução da quantidade de água para o amassamento, possibilitam a incorporação intencional de bolhas de ar, auxiliam no transporte e bombeamento, etc.

Portanto, como o termo tensoativo é usado de maneira global para designar aditivos com diferentes funções, neste trabalho como o aditivo estudado apresenta função específica de incorporação de ar, será designado por incorporador de ar ou AIA.

4.3 Tensão superficial dos líquidos

Antes da apresentação da revisão bibliográfica sobre incorporadores de ar ou sua ação em água, em presença de cimento ou em argamassa, é de extrema importância apresentar os conceitos de tensão superficial, visto que os aditivos em questão atuarão nas interfaces, seja entre as partículas presentes e a água, seja entre a água e o ar ou entre o ar e as partículas.

A tensão superficial pode ser definida de vários pontos de vista. Por exemplo, termodinamicamente pode ser interpretada como o trabalho reversível para criar uma unidade de área superficial a uma dada condição de temperatura (T), pressão (p) e composição (n) a partir da relação ilustrada na equação 1:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n} \qquad \text{eq. 1}$$

onde γ é a tensão superficial, G é a energia livre de *Gibbs*[2] do sistema e A é a área superficial. Sendo assim, γ pode ser compreendida como um incremento de G por unidade de área.

Do ponto de vista mecânico, a tensão superficial pode ser explicada pelas teorias de *Young* e *Laplace*[3] [IP e TOGURI, 1994], que correlacionam as forças coesivas dos líquidos com a forma assumida pela sua superfície curva.

Sempre que um líquido entra em contato com outra espécie química, seja um sólido, um gás ou outro líquido imiscível, cria-se uma interface entre ele e os demais, devido ao fenômeno de coesão entre moléculas similares.

A água é uma substância polar que tem as suas moléculas comportando-se como pequenos ímãs, pois apresentam polos elétricos positivo e negativo. Sendo assim, no interior do líquido, as moléculas interagem resultando num equilíbrio estável de uma molécula com sua vizinha, ou seja, as forças coesivas neutralizam-se. Entretanto, na superfície não acontece o mesmo e as moléculas na interface água–ar estão em desequilíbrio, resultando em uma força para os lados e para baixo, conforme ilustrado na Figura 4.

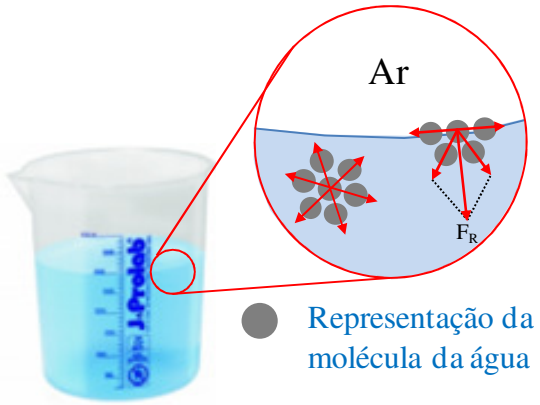


Figura 4. Representação da resultante de forças pelo desordenamento das moléculas de água na superfície água-ar (http://www.infoescola.com/fisica/tensao-superficial).

---

[2] *Totalidade de energia atrelada a um sistema, efetivamente disponível para a realização de trabalho útil, calculada a partir da diferença entre a energia total do sistema (entalpia) e a parcela de energia indisponível à realização de trabalho dada sua associação com a entropia do sistema.*

[3] *Young e Laplace deduziram que a pressão no interior de uma superfície esférica é sempre maior que no exterior e que tal diferença é aumentada quando o raio desta superfície diminui. Como é termodinamicamente favorável o aumento da superfície, a diferença de pressão resulta em aumento do volume da esfera, até a condição de equilíbrio ser alcançada.*

Como as moléculas da superfície apresentam um diferencial de energia em comparação com as moléculas do corpo do líquido, a consequência é a formação de uma membrana elástica com perfil convexo (menisco) na superfície água-ar.

Portanto, a tensão superficial surge como resultado do desequilíbrio entre as forças que agem sobre as moléculas da superfície em relação àquelas que se encontram no interior da solução e, quanto maior o seu valor, maior a tendência da superfície acomodar-se na forma esférica e menor a capacidade de umectação (menor a área coberta por uma gota isolada).

4.3.1 Fatores que modificam a tensão superficial

4.3.1.1 Concentração de solutos presentes

A tensão superficial de uma solução é afetada pela concentração do soluto, sendo que os eletrólitos KCl, NaCl e $MgSO_4$ no geral, provocam um aumento da tensão superficial da água com o aumento de sua concentração. Por outro lado, a maioria dos surfactantes (álcoois, carboxilatos, aminas, sulfatos, sulfonatos, sais quaternários de amônio, etc.) e compostos orgânicos, promove a redução, mesmo com a liberação de eletrólitos provenientes da dissociação de suas moléculas na água, conforme representado na Figura 5.

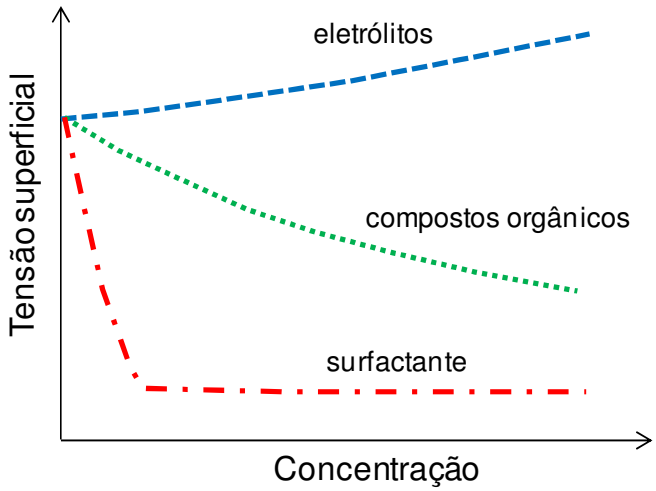


Figura 5. Efeito da concentração de soluto na tensão superficial da água [DANTAS et al, 2001]

O aumento da concentração do eletrólito no meio altera a ação das moléculas de tensoativo na redução das forças de interação do solvente. Para tensoativos iônicos

a adição de eletrólito, em baixas concentrações, favorece a queda da tensão superficial, devido à redução da repulsão elétrica, mas para concentrações mais altas há aumento no valor da tensão superficial, devido ao aumento da competição iônica com o tensoativo [DANTAS et al, 2001].

4.3.1.2 Temperatura

Seja em água pura ou com tensoativo, há um equilíbrio estabelecido entre as moléculas na superfície e as moléculas no interior do líquido, o qual pode ser expresso pela equação de *Gibbs*.

Neste caso, para o desenvolvimento de tal relação é necessário imaginar que há um limite entre a camada superficial e o interior do líquido onde as propriedades de ambas as fases permanecem inalteradas. Pode-se então tratar termodinamicamente a camada superficial da mesma forma que o volume total da solução.

Como a temperatura afeta a energia livre de *Gibbs*, conforme ilustrado anteriormente na equação 1, e a agitação térmica afeta as forças de atração entre as moléculas do líquido (forças coesivas), a tensão superficial da água tem relação inversa com a temperatura, conforme ilustrado na Figura 6.

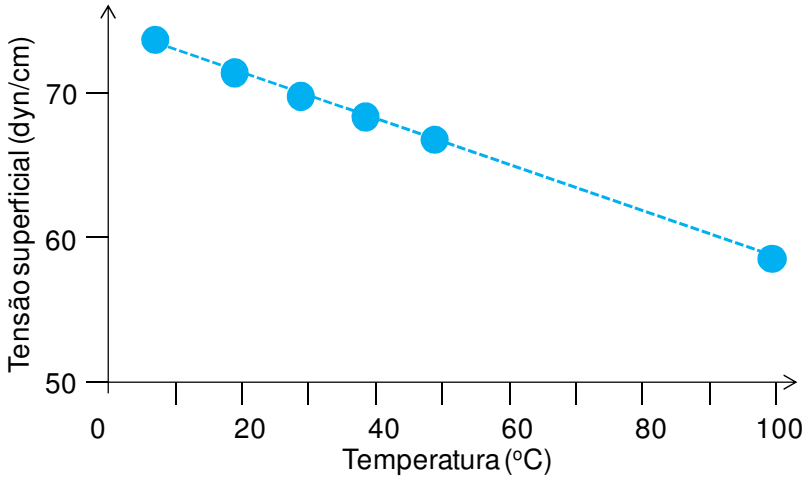


Figura 6. Influência da temperatura na tensão superficial da água (*http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/surten.html*)

Uma forma de correlacionar a tensão superficial (σ) com a temperatura (T) foi desenvolvida por um professor brasileiro, Cesar Monteiro de Barros, conforme

ilustrado na equação 2a, mas pode, também ser correlacionada conforme descrito na equação 2b:

$$\sigma = \left[e^{\frac{arc.cos^{1,5095}\left(\frac{T^2+120t+3200}{211200}\right)}{410}} - 1 \right] x10^{-2} \qquad \text{eq. 2a}$$

$$\sigma = [cos.0{,}22T^{0{,}9308}]x10^{-1} \qquad \text{eq. 2b}$$

4.3.1.3 Adição de espécies químicas ao líquido

A introdução de novas substâncias em um líquido pode modificar a sua tensão superficial, pois afeta as forças de coesão existentes entre as moléculas do líquido:

- Espécies químicas polares aumentam a tensão superficial por aumentarem as forças de atração.
- Espécies químicas apolares diminuem as forças de coesão, baixando a tensão superficial.

4.3.1.4 Presença de substâncias químicas que agem nas superfícies (tensoativos)

Conforme já apresentado na Figura 4 as moléculas na superfície do líquido não estão completamente cercadas por outras moléculas iguais como em seu interior, resultando em uma força de atração para dentro do líquido.

Como a contração da superfície é espontânea, tal superfície representa um estado de menor energia livre e qualquer tentativa de expandi-la deve envolver um aumento na energia, sendo termodinamicamente desfavorável [SALAGER, 2002].

A introdução de moléculas de tensoativo nos líquidos causa efetivamente a substituição de algumas moléculas da superfície por grupos hidrocarbônicos ou apolares (Figura 7).

Uma vez que as forças intermoleculares entre as moléculas da água e do tensoativo são menores que as existentes entre duas moléculas de água, a força de contração da superfície é reduzida, permitindo a expansão da área de contato da água com a superfície e, consequentemente, reduzindo a tensão superficial.

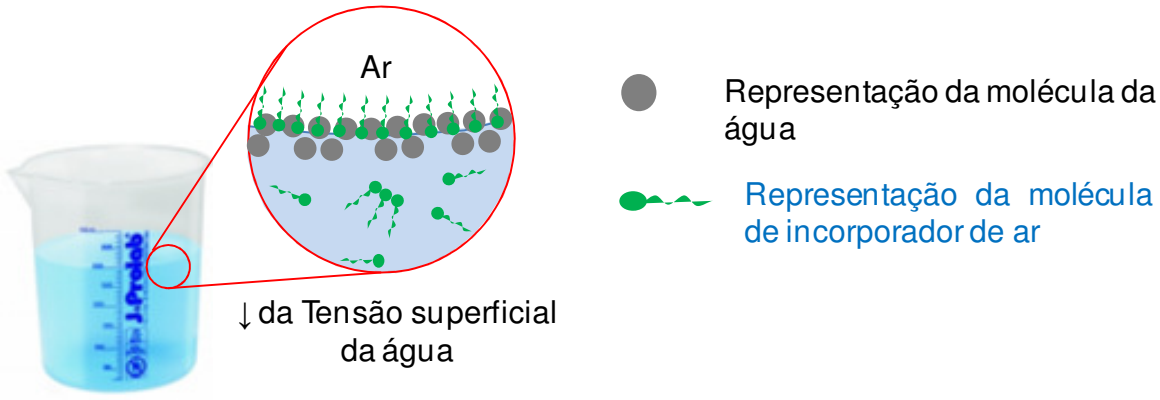


Figura 7. Efeito do tensoativo na redução da tensão superficial.

Dentre os tensoativos, os mais utilizados no setor de construção civil são os incorporadores de ar, pois possibilitam a formação de bolhas de ar nos concretos e argamassas que melhoram suas propriedades no estado fresco, aumentam a produtividade e melhoram algumas propriedades no estado endurecido.

Como este é o aditivo utilizado neste projeto de pesquisa, na sequencia será apresentada uma revisão sobre sua ação em água, em presença de cimento e na argamassa.

4.4 Aditivos incorporadores de ar

Os incorporadores de ar são espécies químicas que apresentam na mesma molécula uma extremidade hidrofóbica, ou apolar, e uma extremidade hidrofílica, polar, sendo conhecidos como compostos *anfifílicos* [SALAGER, 1992; ROMANO, 2005]. Por isso, a forma mais comum de representação desses aditivos é ilustrada na Figura 8.

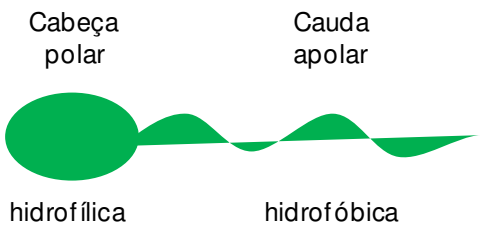


Figura 8. Ilustração de uma molécula de incorporador de ar, onde a cauda apolar é hidrofóbica e a cabeça polar é hidrofílica.

A extremidade apolar da molécula é, frequentemente, uma cadeia hidrocarbônica enquanto que a extremidade polar pode ser iônica (catiônica ou aniônica), não-iônica, ou anfótera.

Devido a essa peculiaridade, os incorporadores de ar mostram uma forte tendência de migrar para interfaces, de forma a que o seu grupo polar se encontre em contato com a fase líquida e o seu grupo apolar se encontre orientado para o ar, solvente orgânico ou partícula, conforme ilustrado na Figura 9 [SALAGER, 2002; ROMANO, 2005], originando propriedades físicas e químicas especiais com larga aplicação prática.

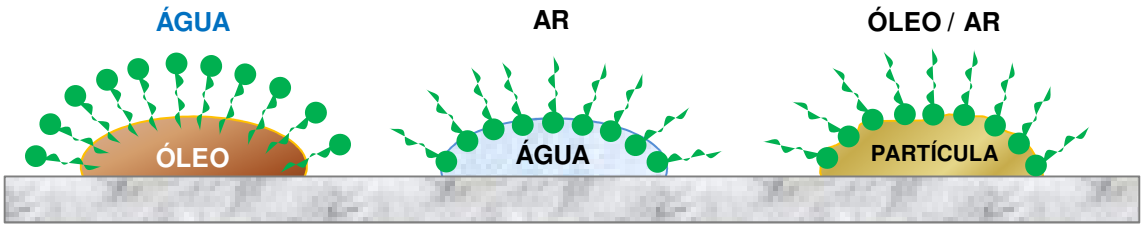


Figura 9. Representação das diferentes interfaces promovidas pela ação dos incorporadores de ar [ROMANO, 2005].

Do ponto de vista energético, pode-se dizer que a energia livre de uma molécula de incorporador de ar na superfície (ou interface) é inferior à energia da molécula solubilizada no interior da fase aquosa. Sendo assim, a transferência do interior do meio líquido para a superfície (adsorção) é espontânea, alterando o ângulo de contato da gota.

Tal adsorção na superfície (líquido-ar) ou interface (líquido-líquido ou líquido-sólido) resulta na redução da tensão superficial (ou interfacial), responsável pela curvatura das interfaces, formação de gotas, instabilidade capilar e inúmeros fenômenos de estabilização de interfaces [SALAGER, 1992].

A força motriz que a adsorção de incorporador de ar à uma determinada superfície/interface resulta, afeta a atração entre sólidos com cargas superficiais distintas, o efeito hidrofóbico, a formação de estruturas de baixa energia, etc..

Do ponto de vista comercial, os incorporadores de ar classificam-se segundo a sua aplicação. No entanto, como um único aditivo pode ser utilizado para distintas funções, é conveniente classificá-los de acordo com a estrutura de suas moléculas, mais exatamente segundo a forma como se dissociam em água, conforme ilustrado a seguir.

4.4.1 Aditivos não iônicos

Nos últimos 40 anos, os incorporadores de ar de caráter não iônico vêm ganhando cada vez mais importância, atingindo atualmente cerca de 35% do mercado mundial [FERNANDEZ et al, 2004] principalmente devido à sua facilidade para biodegradação.

Diferente dos demais, estes aditivos não produzem íons em solução aquosa e, por isso, são compatíveis com os demais tipos de aditivos, podendo ser utilizados em formulações complexas de agentes espumantes. Entretanto, mesmo não gerando íons, esses aditivos podem se tornar hidrofílicos devido à presença de cadeia de poliéter do tipo polióxido de etileno [SALAGER, 2002].

Esse tipo de aditivo é pouco sensível à presença de eletrólitos, principalmente cátions bivalentes, como é o caso do íon Ca^{2+} de suspensões de cimento, e na maioria dos casos apresentam menor capacidade espumante que os demais.

Dentre os mais encontrados no mercado, destacam-se os que apresentam cadeia de polióxido de etileno fixada sobre um grupo hidroxila ou amida (compostos orgânicos derivados de ácido carboxílico resultante da substituição do grupo OH^- por um grupo NH_2, NHR ou NR_2) [HOLMBERG et al, 2002], sendo alguns exemplos ilustrados na sequencia.

<u>Alquil-fenois etoxilados</u>: estes aditivos são produzidos por duas rotas de processamento, dependendo da matéria-prima a ser utilizada. A primeira consiste em reagir cloroparafina com fenol em presença de catalisador de Friedel-Craft[4], obtendo como produto um incorporador de ar alquil-fenólico com cadeia linear, facilmente biodegradável. A reação envolvida no processamento é apresentada na Figura 10.

---

[4] *As reações de Friedel-Crafts são um conjunto de reações de substituicão eletrófila aromática que envolvem o uso do cloreto de alumínio ($AlCl_3$) como ativador eletrofílico. O produto (alquil fenol) é formado a partir de uma reação intermediária (formação de carbocátion) pela reação de um cloreto de alquila com um ácido de Lewis (no caso dos incorporadores de ar – fenol).*

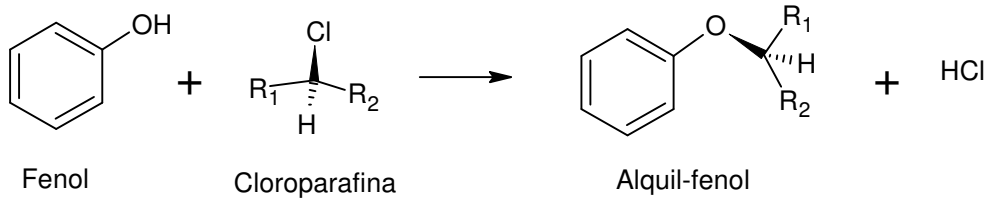


Figura 10. Reação para obtenção de alquil-fenol

A segunda forma de obtenção consiste na reação entre o fenol e uma olefina (geralmente trímero ou tetrâmero de propileno ou dímero de isobutileno) resultando em um alquil fenol altamente ramificado do tipo nonil, dodecil e octil, sucessivamente. Na Figura 11 é apresentada a reação para obtenção de um incorporador de ar alquil-fenol etoxilado [FERNANDEZ et al, 2004].

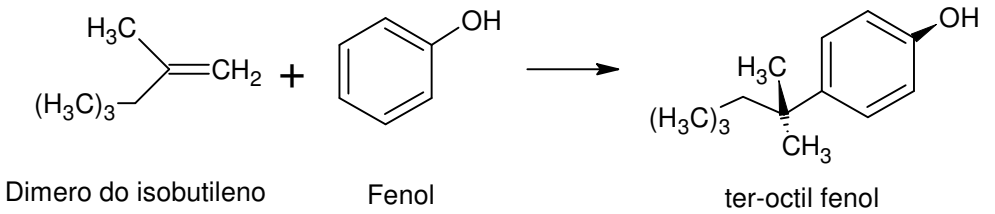


Figura 11. Reação para obtenção do ter-octil fenol

<u>Ésteres de ácidos graxos</u>: A esterificação de um ácido graxo[5] por um grupo hidrofílico contendo radical hidroxila produz uma classe de incorporador de ar não iônico muito importante devido à baixa toxicidade e, por isso, pode ser utilizado em indústria alimentícia, farmacêutica ou de cosméticos. A obtenção de ácidos graxos etoxilados (polietoxi-ester) se realiza em presença de catalisador alcalino, para gerar o íon carboxilato que em seguida é utilizado na policondensação do óxido de etileno, conforme representado na Figura 12:

[5] *Ácidos monocarboxílicos de cadeia alifática que apresentam o grupo carboxila (–COOH) ligado a uma longa cadeia alquílica, saturada ou insaturada.*

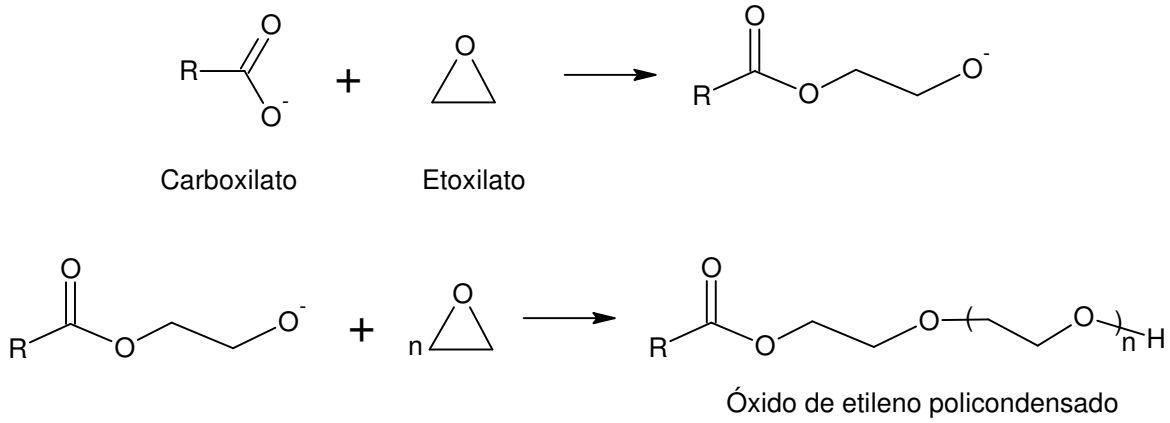


Figura 12. Reação de alcoxilação para obtenção de óxido de etileno policondensado

Amidas e alcanol-amidas: Quase todas as alcanol-amidas são mono ou di-etanol amidas de ácidos graxos, produzidas industrialmente a partir da reação entre amoníaco (solução aquosa de amônia) e óxido de etileno conforme ilustrado na Figura 13. Dependendo da condição de temperatura e pressão, uma das três formas é predominante e a destilação fracionada ocorre, respectivamente, em temperatura de 170, 259 e 360°C.

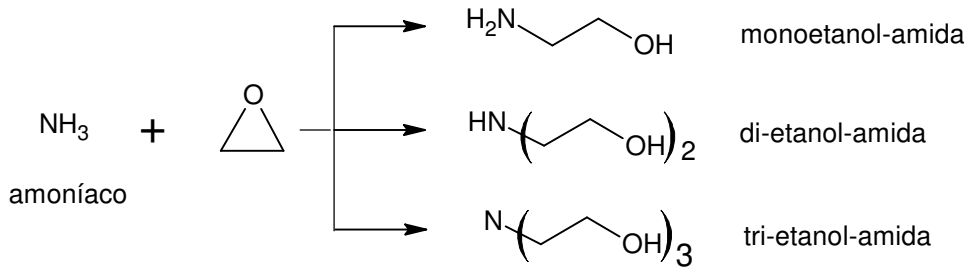


Figura 13. Reação para obtenção de alcanóis-amidas

A partir da reação entre uma alcanol-amida e um éster pode-se preparar uma alquil-etanol amida tendo como subproduto o álcool etílico, conforme ilustrado na Figura 14. Tal produto apresenta solubilidade em água dependente da relação etanol-amida/ácido. Por isso, como radicais R, são frequentemente utilizados derivados láuricos, oleicos ou esteáricos para a reação. Enquanto o lauril-dietanol amida é muito solúvel em água, a oleil-dietanol amida é dispersível em água e o monoetanol-amida é insolúvel [SALAGER, 2002; FERNANDEZ et al, 2004].

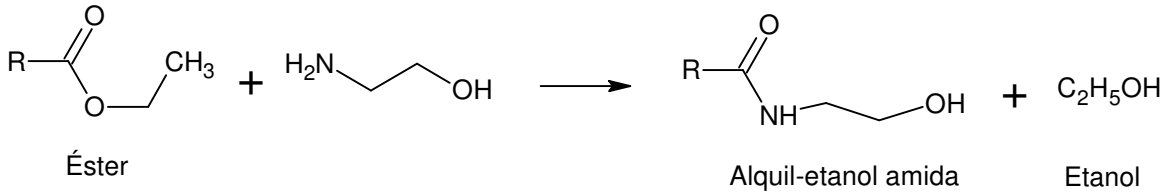


Figura 14. Reação entre uma alcanol-amida e um éster para obtenção de alqui-etanol amida.

As alquil-alcanol amidas apresentam boa capacidade de espumação, mas são frequentemente utilizadas em combinação com incorporadores de ar iônicos para aumentar a estabilidade das bolhas, pois aumentam a viscosidade de líquidos, e a capacidade de detergência [FERNANDEZ et al, 2004].

4.4.2 Aditivos anfóteros

Os incorporadores de ar anfóteros apresentam tanto íons positivos quanto negativos na mesma molécula e, no geral, o tipo de dissociação predominante depende do valor do pH da solução:

- em pH básico, o caráter aniônico predomina
- em pH ácido predomina o caráter catiônico;
- em torno do ponto isoelétrico, são aditivos realmente anfóteros e apresentam uma atividade superficial mínima.

Tais incorporadores de ar são utilizados em formulações de fármacos ou cosméticos, pois apresentam grande compatibilidade com a maioria dos demais aditivos. Apesar disso, e de apresentarem boa capacidade espumante, os incorporadores de ar anfóteros são os aditivos empregados na indústria em menor quantidade, principalmente devido ao seu elevado custo [SALAGER, 2004a e b].

Estudo com incorporador de ar anfótero à base de betaína está, atualmente, sendo desenvolvido como sequencia deste projeto de pesquisa tendo sido obtido resultados interessantes para aplicação em materiais cimentícios.

Alguns aditivos anfóteros são apresentados na sequencia.

<u>Aminoácidos propiônicos</u>: Apresentam fórmula geral

$$RN^{+}H_2\text{-}CH_2CH_2\text{-}COO^{-}$$

onde R é um radical hidrocarbônico e NH_4^+, amino. Seu ponto isoelétrico está em torno de pH 4, apresentam ótima solubilidade tanto em pH ácido quanto básico e são facilmente adsorvidos na pele e nos cabelos (daí serem utilizados em cosméticos) e em fibras têxteis. São utilizados também como inibidores de corrosão em superfícies metálicas.

Alquil-taurinas: Apresentam fórmula geral

$$R^*R''CH\text{-}N^+H_2\text{-}CH_2CH_2\text{-}SO_3^-$$

Onde R* e R" podem ser grupos ésteres de ácidos graxos, que diminuem a toxicidade e o caráter irritante de tais espécies químicas. Sendo assim, o caráter anfótero é observado em uma ampla faixa de pH.

Imidoácidos propiônicos: Apresentam fórmula geral

$$HOOC\text{-}CH_2\text{-}RN^+H\text{-}CH_2\text{-}COO^-$$

Seu ponto isoelétrico está em torno de pH 2 e 3, apresentam melhor solubilidade em água que os anteriores, sendo utilizados com agentes suavizantes para tecidos. Os compostos dicarboxílicos da imidazolina (ciclopentano com dois nitrogênios) são utilizados em formulações de cosméticos e sabonetes, pois não irritam a pele.

N-alquil betaína: Apresentam formula geral semelhante à dos aminoácidos propiônicos, porém somente com um grupo metileno entre os grupos amino e ácido.

$$RN^+(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}COO^-$$

São incorporadores de ar anfóteros em pH neutro e alcalino e comportam-se como catiônicos em pH ácido. Nunca apresentam propriedades exclusivamente aniônicas devido à presença de nitrogênio quaternário na molécula (quando o N é ligado à radicais metílicos). São resistentes em soluções com elevada quantidade de eletrólitos, principalmente metais divalentes. Por isso, têm boa capacidade espumante mesmo em água dura. São utilizados como suavizadores para tecidos, em formulações de shampus e como inibidores de corrosão, já que são adsorvidos em superfícies negativas em qualquer faixa de pH.

Sulfobetaínas: Apresentam formula geral

$$RN^{+}(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3^{-}$$

São incorporadores de ar com características anfotéricas em toda faixa de pH devido à quaternização dos radicais amino e solubilização dos grupos sulfonatos. Se existe mais de um grupo metil entre o nitrogênio e o grupo sulfonato são chamados de sultaina. Em presença de íon di-valente (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) podem atuar como dispersantes nas formulações de sabonetes e detergentes.

4.4.3 Aditivos catiônicos

Os incorporadores de ar catiônicos possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornece íons orgânicos carregados positivamente. Os exemplos mais comuns são os sais quaternários de amônio.

Ao contrário do próprio íon amônio NH_4^{+} e dos cátions de aminas primária, secundária e terciária, os cátions quaternários de amônio ficam carregados eletricamente de forma permanente, qualquer que seja o pH do meio.

No geral, não apresentam boa capacidade espumante, com exceção dos óxidos de amina em sua forma quaternária e em pH ácido, mas os aditivos catiônicos representam a terceira categoria de maior consumo dos incorporadores de ar, com aproximadamente 5% do total, depois dos aditivos aniônicos e não iônicos.

Esses tipos de aditivos não podem ser utilizados em formulações que apresentem algum aditivo de caráter aniônico, pois não são compatíveis, formando aglutinados insolúveis, mas podem ser aplicados em associação com incorporadores de ar não iônicos, no caso de necessidade de maior capacidade espumante. No entanto, apresentam propriedades importantes e quase únicas: podem adsorver-se em substratos carregados negativamente e muitos deles apresentam propriedades bactericidas [FERNANDEZ et al, 2004].

Resultam basicamente de interações entre aminas[6] e radicais alquilicos (alifáticos ou cíclicos), sendo denominados aminas primárias, secundárias ou terciárias, ou amônio quaternário, dependendo do número de ligações do nitrogênio, conforme esquema apresentado na Figura 15.

---

[6] *Classe de compostos químicos orgânicos nitrogenados derivados do amoníaco (NH_3) que resultam da substituição parcial ou total dos hidrogênios da molécula por grupos hidrocarbônicos.*

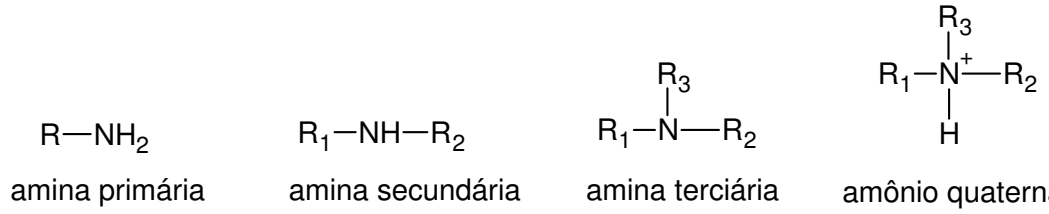


Figura 15. Representação das aminas primária, secundária e terciária e amônio quaternário.

Várias rotas de processamento são encontradas em literatura para obtenção dos aditivos desta classe de incorporador de ar, porém a mais comum industrialmente refere-se à utilização de amida, nitrilo (R-C≡N), ou aminas.

O ácido graxo reage em uma coluna à contra-corrente com o amoníaco gasoso, removendo a água formada com o refluxo do amoníaco (etapa I). A mistura líquida de ácido graxo, amida e nitrilo é vaporizada com amoníaco em presença de catalisador de alumina para converter-se completamente em R-C≡N (etapa II)

O nitrilo, então, se converte em amina secundária por hidrogenação com catalisador níquel-Raney (catalisador sólido composto por grãos muito finos de uma liga de níquel-alumínio) a partir de reação em várias etapas (reação global ilustrada abaixo).

$$R\text{-}C{\equiv}N + xH_2 \rightarrow (RCH_2)_2NH$$

Essas aminas secundárias (ou primárias, dependendo da reação) são utilizadas para a obtenção dos alquil-amônio quaternários a partir de metilação com cloreto de metileno (CH_3Cl) ou com algum metil ou etil sulfato ($R\text{-}SO_4$), conforme ilustrado na Figura 16. No segundo caso pode-se produzir amônios quaternários com até três substituintes distintos [FERNANDEZ et al, 2004].

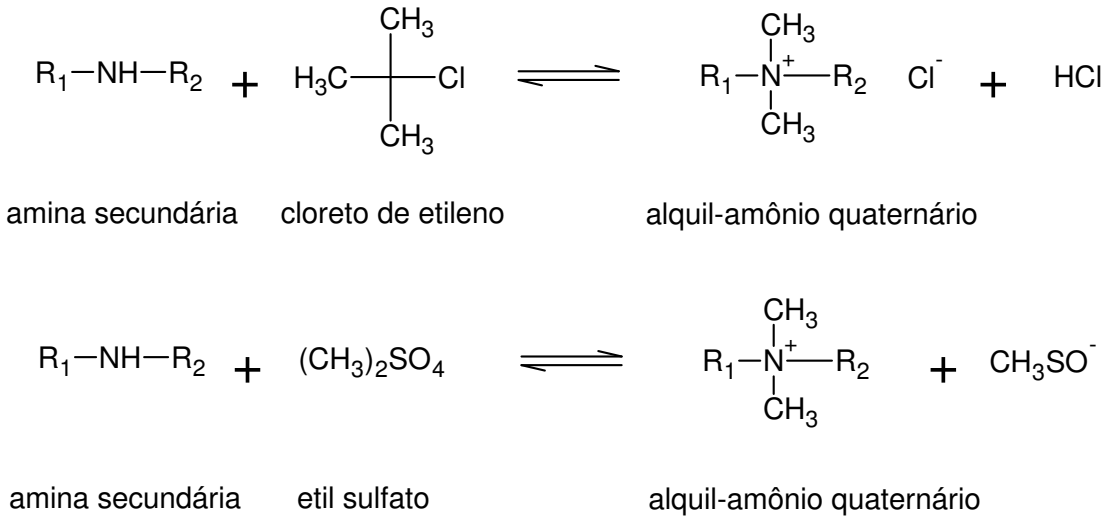


Figura 16. Metilação de amina secundária para obtenção de alquil-amônio quaternário

4.4.4 Aditivos aniônicos

Incorporadores de ar de caráter aniônico são aqueles que se dissociam em um ânion anfifílico (polar) e um cátion metálico ou de amônio. Os grupos polares mais comuns são carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos [HOLMBERG et al, 2002] e esta categoria de aditivos representa quase 60% da produção de agentes ativos de superfície, como sabões, detergentes líquidos e em pó [SALAGER, 2004a]. A razão mais comum para a maior utilização em detrimento aos demais é o seu baixo custo para produção, sendo os contra-íons mais comuns utilizados nas formulações o sódio, o potássio, o amônio e o cálcio. Particularmente, os dois primeiros são mais solúveis em água que os demais, enquanto o cálcio e o magnésio são mais solúveis em óleo.

Os aditivos sulfonados e sulfatados representam aproximadamente a metade da produção de todos os incorporadores de ar (independente da classe de dissociação) e, com poucas exceções de menor importância, são fabricados por reações de sulfonação ou sulfatação de alquil-benzenos, alfa-olefinas e alcoóis com e sem o grupo óxido de etileno.

Na reação de sulfonação o trióxido de enxofre (SO_3) é introduzido em um composto orgânico através da formação de ligação carbono-enxofre e sua principal característica é a formação de compostos estáveis de ácidos alquil-sulfônicos. Por outro lado, na reação de sulfatação, há reação do SO_3 com alcoóis, alifático ou aromático, obtendo compostos instáveis, conhecidos como sulfatos ácidos através da formação de ligação enxofre-oxigênio. Tais diferenças são ilustradas na Figura 17.

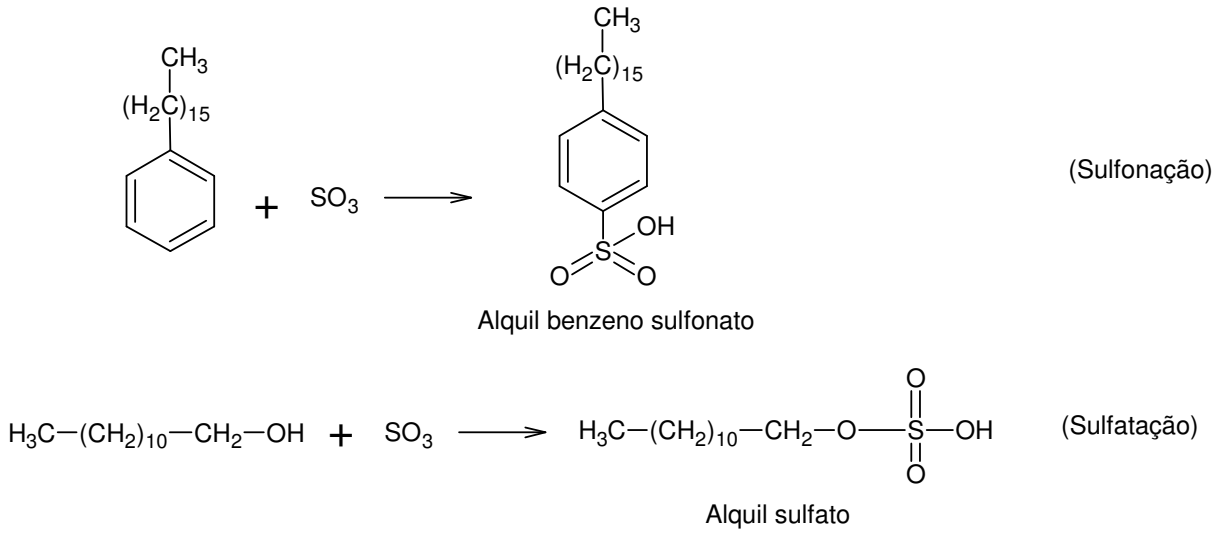


Figura 17. Reação de sulfonação e sulfatação para obtenção de incorporador de ar aniônico

Produtos sulfonados podem ser isolados, estocados e comercializados, mas os compostos sulfatados somente são estáveis se neutralizados. Esta diferença na estabilidade dos produtos traz impacto na escolha do processo utilizado para obtenção de compostos. Em ambos os casos o SO_3 é o agente de sulfonação e sulfatação utilizado com qualquer composto orgânico, alifático ou cíclico, pois se trata de um reagente eletrófilo[7] agressivo e reage rapidamente com qualquer composto orgânico que contenha um grupo eletrodoador. Sendo assim, as duas rotas de processamento são complexas, pois as reações ocorrem de forma rápida e liberam muito calor, que é difícil de ser dissipado devido ao rápido aumento na viscosidade do produto formado, em relação ao reagente precursor.

Assim, para diminuir a reatividade do trióxido de enxofre, a solução é utilizá-lo na forma diluída ou na forma de complexo organometálico (com amônia - ácido sulfâmico, com ácido clorídrico - ácido cloro-sulfônico, com água e/ou ácido sulfúrico - óleum e ar seco - O_2/SO_3).

O controle da razão molar entre SO_3 e o composto orgânico é importante para obtenção da pureza desejada do produto sulfonado ou sulfatado, independente do agente utilizado. O excesso de SO_3 ou aumento da temperatura no meio reacional contribuem para ocorrência de reações paralelas indesejáveis e, por consequência, a formação de subprodutos como sulfonas [R_1-S(=O)(=O)-R_2] e compostos oxidados. Por isso, é de extrema importância a facilitação da saída do calor gerado durante a reação.

Nesta classe de incorporador de ar encontram-se os aditivos utilizados neste projeto de pesquisa, à base de lauril sulfato de sódio, obtidos a partir de reação de ácido sulfúrico com dodecanol ($C_{12}H_{25}OH$), uma esterificação com ácido inorgânico (1), seguida da neutralização com hidróxido de sódio para originar o sal sódico (2). No lugar de ácido sulfúrico, podem ser empregados outros agentes sulfonantes como SO_3 e o ácido cloro-sulfônico.

---

[7] *Espécie que possui afinidade por elétrons e se liga as outras espécies que podem lhe fornecer. O eletrófilo pode ser um cátion ou uma molécula com deficiência eletrônica (com orbital vazio para receber um par de elétrons). Quando se combina com um reagente orgânico (substrato) tem-se uma reação eletrofílica e, de acordo com as definições de Lewis, o reagente eletrófilo é um ácido e o substrato é uma base.*

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2O(SO_2)OH_{(aq)} + H_2O \quad (1)$$

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2O(SO_2)OH_{(aq)} + NaOH_{(s)} \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2O(SO_2)ONa + H_2O \quad (2)$$

Figura 18. Representação das reações para produção de lauril sulfato de sódio a partir da reação entre dodecanol e ácido sulfúrico.

Além da função de incorporação de ar nos materiais cimentícios o lauril sulfato de sódio é empregado na maioria dos produtos de limpeza, como desengraxante de motores e em produtos para limpar carpetes, como reagente na técnica de eletroforese em gel, etc., principalmente devido ao seu baixo custo aliado à boa capacidade de espumação.

Como cada tipo de incorporador de ar apresenta suas peculiaridades, na Tabela 2 é ilustrado um resumo das principais características desses aditivos.

Tabela 2. Principais características dos AIA de acordo com o produto de dissolução em solução.

Caráter dissociativo	Principais características
Não iônicos	São o segundo tipo de AIA mais utilizado São compatíveis com outros AIA Não são compatíveis com eletrólitos Não são sensíveis a água dura As propriedades físico-químicas de compostos etoxilados são muito sensíveis à temperatura.
Anfóteros	É a classe de AIA menos utilizada (particularmente devido ao elevado custo) São compatíveis com todas as outras classes de aditivos Não são sensíveis á água dura São estáveis em qualquer pH. Muitos deles não causam irritação nos olhos e na pele, sendo utilizados em shampoos e cosméticos.
Catiônicos	São o terceiro tipo de AIA mais utilizado Não são compatíveis com AIA aniônicos Estáveis hidroliticamente. Podem ser adsorvidos em inúmeras superfícies e, por isso, podem ser utilizados como agentes modificadores de superfícies como: aço, minerais (flotação), pigmentos orgânicos, plásticos, fibras, fertilizantes etc.
Aniônicos (utilizado neste trabalho)	É a classe de AIA mais utilizada Não são compatíveis com os AIA catiônicos São geralmente sensíveis à água dura. Sensibilidade decresce na ordem carboxilato > fosfato > sulfato = sulfonato. Os sulfatos são rapidamente hidrolisados por ácidos em processos autocatalíticos. Os demais tipos são estáveis salvo em condições extremas. São os incorporadores de ar com maior capacidade espumante.

4.4.5 Teoria HLB para caracterização dos aditivos

Como descrito anteriormente, os tensoativos são adsorvidos nas superfícies do líquido, ou nas interfaces sólido-líquido, pois apresentam na mesma molécula uma porção polar e outra apolar. Como consequência, tais moléculas formam uma espécie de ponte na superfície tornando a transição menos brusca (reduzindo a tensão superficial).

Para isso, o balanço entre os grupos hidrofílicos e lipofílicos de suas moléculas deve ser adequado para cada forma de utilização, pois se houver predominância do grupo hidrofílico o aditivo terá mais afinidade pela fase aquosa e não exercerá adequada interação com a parte apolar e, do contrário, se a porção lipofílica for predominante, o tensoativo terá mais afinidade pela região apolar da superfície [GRIFFIN, 1949 e 1954; BECHER, 1967a, b e 1977; LYSSANT, 1978; ROSEN, 1978; SALAGER, 1998; ESQUENA e SOLANS, 2001].

Por isso, além das classificações apresentadas anteriormente, nas quais os aditivos são diferenciados pelo caráter dissociativo, os tensoativos podem também ser organizados a partir de um número conhecido como Balanço Hidrofílico Lipofílico (sigla inglesa HLB – *Hydrophilic-lipophilic balance*).

O objetivo de se determinar o HLB é economizar tempo na seleção dos tensoativos adequados para se atingir os efeitos desejados. Basicamente utiliza-se um tensoativo de HLB próximo ou igual ao HLB requerido para estabilizar o sistema escolhido. A escolha adequada permite utilizar uma concentração menor de tensoativo e obter um sistema mais estável.

A teoria, desenvolvida por *Willian C. Griffin* (1949), expressa uma relação entre os grupos polares e apolares da molécula do tensoativo. No entanto, trata-se de um número essencialmente empírico atribuído a partir das distintas contribuições de cada porção da molécula.

O pesquisador notou que para certos tipos de tensoativos o valor de HLB está relacionado com a fórmula química do aditivo e, para os ésteres de ácidos graxos e polióis propôs a relação (equação 3):

$$HLB = \frac{(E + P)}{5} \qquad \text{eq. 3}$$

onde E e P são, respectivamente, as porcentagens em peso do óxido de etileno e de poliol (glicerol, sorbitol, etc.).

Para os produtos obtidos a partir das reações de condensação entre óxido de etileno e fenol ou álcool graxo, tal relação se simplifica à equação 4:

$$HLB = \frac{E}{5} \qquad \text{eq. 4}$$

Tais relações conduzem a resultados relativamente precisos para os alquil-fenóis e alcoóis lineares polietoxilados, possivelmente porque a teoria HLB tenha sido desenvolvida a partir de moléculas semelhantes.

Na Tabela 3 é apresentada a escala inicialmente estabelecida por *Griffin* (1949), relacionando a propriedade de cada tensoativo com seu HLB.

Tabela 3. Relação entre a propriedade e o número HLB.

Número HLB	Propriedade
< 10	Solúvel em óleo
> 10	Solúvel em água
4 – 8	Agente antiespumante
7 – 11	Emulsificante de água em óleo
12 – 16	Emulsificante de óleo em água
11 – 14	Agente de molhamento
12 – 15	Detergente
16 – 20	Estabilizante

Tal prática é uma maneira de simplificar a escolha de aditivos para a aplicação em uma determinada função, mas o sistema nem sempre fornece uma resposta precisa, pois não leva em consideração, por exemplo, os efeitos do aditivo nas propriedades físicas da fase contínua, especialmente as características reológicas, a estrutura do substrato, as condições do meio, a temperatura, etc. [LYSSANT, 1978; SALAGER, 2004a e b; LIMA, 2006].

No entanto, estas regras não se aplicam a tensoativos não iônicos que contém óxido de propileno, butileno e nitrogênio, nem a tensoativos iônicos.

Pode-se dizer que a relação entre o número HLB e as propriedades dos aditivos são cumpridas perfeitamente quando se comparam aditivos da mesma família, variando o comprimento da cadeia, porém não são satisfatoriamente adequadas quando se pretende comparar aditivos de famílias distintas, com grupos funcionais diferentes.

Sendo assim, números HLB acima de 20, para aditivos iônicos ou anfóteros servem somente como base comparativa e não para avaliação da propriedade que pode ser aplicado.

Atualmente, a forma mais usada para se relacionar a estrutura do tensoativo com o número HLB foi proposta por *Davies* (1957) que chegou à correlação expressa na equação 5:

$$HLB = 7 + \sum Grupo\ Hidrofílico - \sum Grupo\ Lipofílico \qquad \text{eq. 5}$$

onde os valores das contribuições dos grupos polar e apolar são ilustrados na Tabela 4.

Desta forma, de acordo com a teoria, para o caso do lauril sulfato de sódio, a contribuição do grupo hidrofílico (SO_4Na) é de 38,7 e a contribuição do grupo lipofílico de 0,475 por átomo de carbono [DAVIES, 1957]. Sendo assim, como a molécula apresenta 12 átomos de carbono, o HLB dos aditivos utilizados neste trabalho é 40.

Tabela 4. Contribuição de cada grupo para o cálculo do número HLB

Grupo	Propriedade
Hidrofílico	
$-SO_4^-Na^+$	38,7
$-COO^-K^+$	21,1
$-COO^-Na^+$	19,1
N terciário (amina)	9,4
Ester (ciclico)	6,8
Ester linear	2,4
-COOH	2,1
Hidroxila	1,9
-O-	1,3
Hidroxila (composto ciclico)	0,5
Lipofílico	
-CH- $-CH_2-$ $-CH_3$ =CH-	0,475
$-(CH_2-CH_2-O)-$	0,33
$-(CH_2-CH_2-CH_2-O)-$	0,15

A despeito de suas falhas e restrições, o sistema HLB tem encontrado extenso uso prático e algumas aproximações teóricas têm sido desenvolvidas para explicar o sucesso do uso do sistema.

Talvez, a mais interessante entre elas seja a que se baseia na densidade de energia coesiva[8], considerando que materiais classificados como não polares possuem baixa densidade de energia coesiva, enquanto os polares possuem valores intermediários e os que apresentam interações por pontes de hidrogênio possuem altos valores de densidade de energia coesiva [LYSSANT, 1978].

Podem se resumir as técnicas para escolher um emulsificante, dizendo que, em geral, eles funcionam ou pelo mecanismo de repulsão/atração de cargas (que tende a separar/agregar as moléculas) ou pelo mecanismo de formação de filme (forças de adesão que tendem a reunir as superfícies) ou ambos:

- As moléculas no estado líquido apresentam fortes forças atrativas intermoleculares, seja na superfície ou no interior do líquido. Quando estas forças são entre moléculas do mesmo tipo, são chamadas forças coesivas. Por exemplo, as moléculas de gota de água são mantidas juntas por forças coesivas, formando o menisco na interface água-ar.
- Quando as forças atrativas são entre espécies diferentes, são chamadas forças adesivas. Por exemplo, as forças adesivas entre as moléculas de água e as paredes de um tubo de vidro são mais fortes que as forças coesivas resultando em uma forma côncava no menisco, que contribui para a ação capilar.

No caso da adição de um tensoativo no líquido, haverá um desarranjo das moléculas que ocupam a superfície água-ar, alterando as forças coesivas e reduzindo a tensão superficial, sendo essa alteração dependente do tipo de aditivo.

Desta forma, a escolha do tipo de aditivo a ser usado é ditada pela finalidade específica desejada. Infelizmente isso não é tão simples, pois é fato que alguns agentes ativos de superfície formam micelas em solução [ROSEN, 1978].

Tem sido verificado que uma mistura de aditivos funciona melhor como agente emulsificante do que um único tipo, quando esses atuam na forma de micela e não de monômero, pois a mistura fornece potencialmente uma variedade maior de espécies de micelas que podem se adaptar às pequenas variações dos constituintes da emulsão ou das condições as quais ela está submetida.

---

[8] *Quantidade de energia por unidade de volume de um líquido. Força coesiva é aquela que tende a atrair as moléculas.*

Quando uma mistura de aditivos iônico e não iônico (alto e baixo HLB) é usada, existe a possibilidade de que o filme superficial consista de moléculas alternando umas com as outras. Consequentemente, as pontes de hidrogênio entre as cadeias e cada uma das gotas através das moléculas de H_2O irão conferir mais rigidez e estabilidade ao filme interfacial [LYSSANT, 1978; ROSEN, 1978].

4.4.6 PIT de Shinoda (*Phase Inversion Temperature*)

As propriedades das soluções de tensoativos, em particular as que têm relação com a solubilização, variam em função da temperatura e da concentração do aditivo [SHINODA, 1967; ROSEN, 1978].

Para os aditivos iônicos a concentração de íons solubilizados na água, em equilíbrio com um precipitado, aumenta lentamente com a temperatura, até certo valor denominado de temperatura *Kraft*, a partir da qual a solubilização acontece na forma de micelas, aumentando consideravelmente.

Este incremento na temperatura (T) tende a aumentar o caráter hidrofílico dos aditivos iônicos. Os aditivos não iônicos apresentam comportamento inverso, já que a solubilização em água ocorre pela solvatação dos grupos óxido de etileno e o aumento da temperatura inibe as interações por pontes de hidrogênio diminuindo a solvatação. Consequentemente, o caráter lipofílico aumenta com o aumento de T.

Quando se aquece uma solução com aditivo não iônico, chega-se a uma temperatura conhecida como ponto de turbidez [SHINODA, 1967], na qual o sistema torna-se turvo e difásico, com uma fase aquosa saturada de tensoativo e outra fase de tensoativo saturado de água.

Sendo assim, pode-se inferir que, com a variação da temperatura, há mudança no HLB de um aditivo, passando de um valor que corresponda a uma emulsão água/óleo para um valor que corresponda a uma emulsão óleo/água, conforme escala proposta por *Griffin* (1949), exposta anteriormente na Tabela 3.

Tal observação mostra que o número HLB não é característica do tensoativo e que para entender a ação dos aditivos é necessário avaliar, também, fatores externos ao sistema, o que limita sua aplicação [SALAGER, 1998].

A temperatura de inversão de fase é conhecida como PIT de Shinoda (*Phase Inversion Temperature*) e corresponde à temperatura onde a afinidade do tensoativo

é a mesma tanto na porção hidrofílica quanto na porção lipofílica da superfície [SHINODA, 1969].

Atualmente, pode ser utilizado o termo “temperatura HLB” para a temperatura na qual as tendências hidrofílicas e lipofílicas se equilibram, sendo uma forma de equivalência entre os resultados de PIT de Shinoda e a teoria desenvolvida por *Griffin* (1954). No entanto, tal equivalência não é perfeita, devido às restrições da teoria de HLB, que não leva em consideração as condições ambientais [SHINODA, 1969; SALAGER, 1998].

4.5 Incorporação de ar em água

O fenômeno de incorporação de ar ocorre em água, mesmo sem a presença de tensoativos. Com a agitação, o ar que está na superfície é trazido para dentro do líquido e, devido à formação de uma película entre a água e o ar (em função da tensão superficial), há formação de bolhas no interior do líquido.

Enquanto há agitação as bolhas permanecem em solução, mas quando esta é cessada, as bolhas são rompidas rapidamente (colapsação), conforme esquema ilustrativo apresentado na Figura 19, pois buscam um estado de menor energia.

A taxa de colapsação de bolhas ou de cremeação[9] é dependente da viscosidade do meio líquido sendo mais lenta quanto maior a viscosidade. Por isso, é dependente da temperatura, da presença de íons e da utilização de aditivos como os incorporadores de ar.

De qualquer forma, quando as bolhas de ar são geradas sem a utilização de aditivo para tal função, são instáveis e de colapsação instantânea.

Por outro lado, quando os incorporadores de ar são adicionados na água e dissociados de acordo com o caráter de cada um, os fenômenos de *hidrofilicidade* e *hidrofobicidade* acontecem.

Com isso, há uma alteração na tensão superficial do líquido que, por sua vez, é responsável pela maior capacidade de molhamento e espumante gerada na solução.

---

[9] *Do inglês creaming, é a flutuação das bolhas dispersas para a superfície do líquido.*

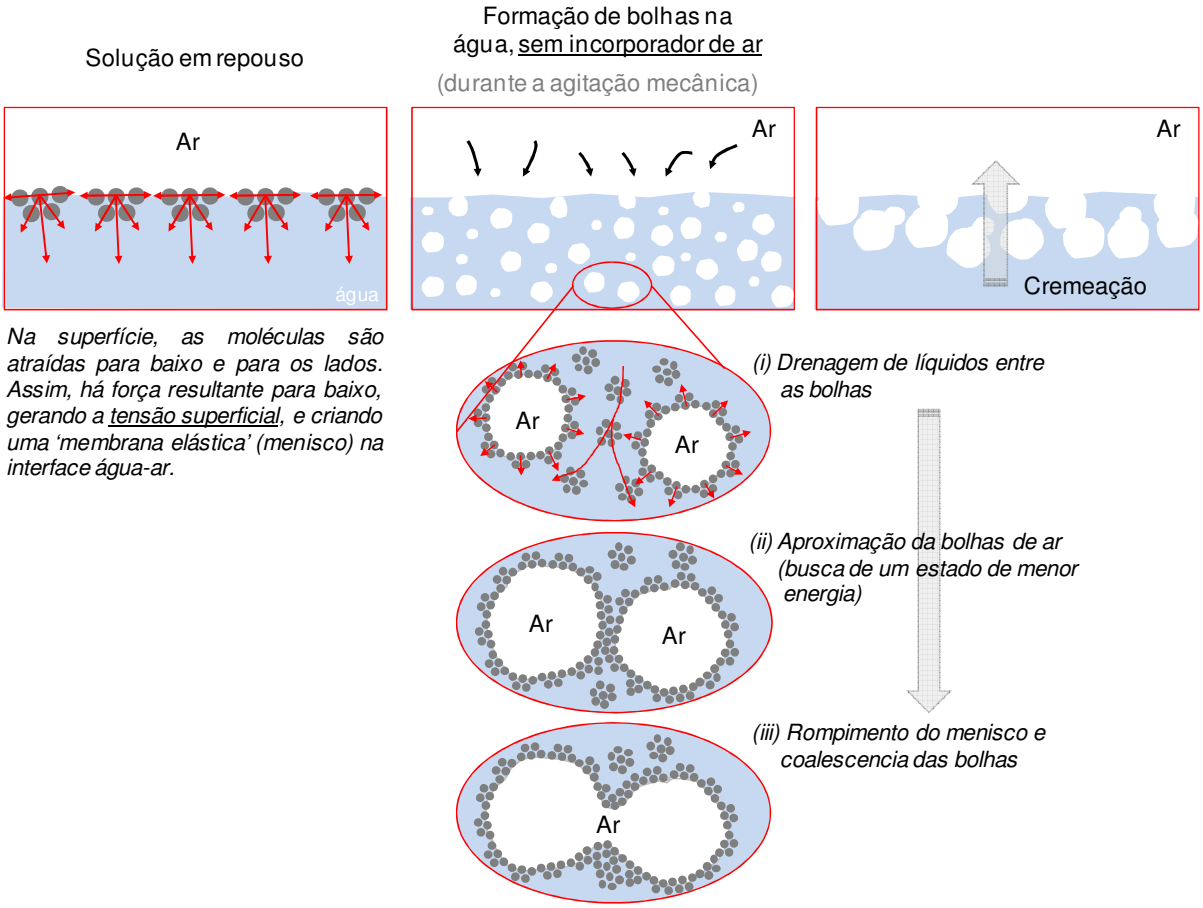


Figura 19. Geração de ar em água isenta de aditivo durante a agitação mecânica e posterior colapsação.

Conforme ilustrado na Figura 20, há adsorção dos aditivos na superfície água-ar, reduzindo a tensão superficial e, com a agitação mecânica há formação das bolhas de ar mais estáveis que no meio líquido.

As etapas da vida da espuma são exatamente as mesmas apresentadas para as espumas instáveis formadas na solução sem aditivo (e serão discutidas com mais detalhes mais adiante). Porém, como neste caso há uma espécie química que mantém a película superficial estável por mais tempo, a taxa de colapsação das bolhas é mais lenta.

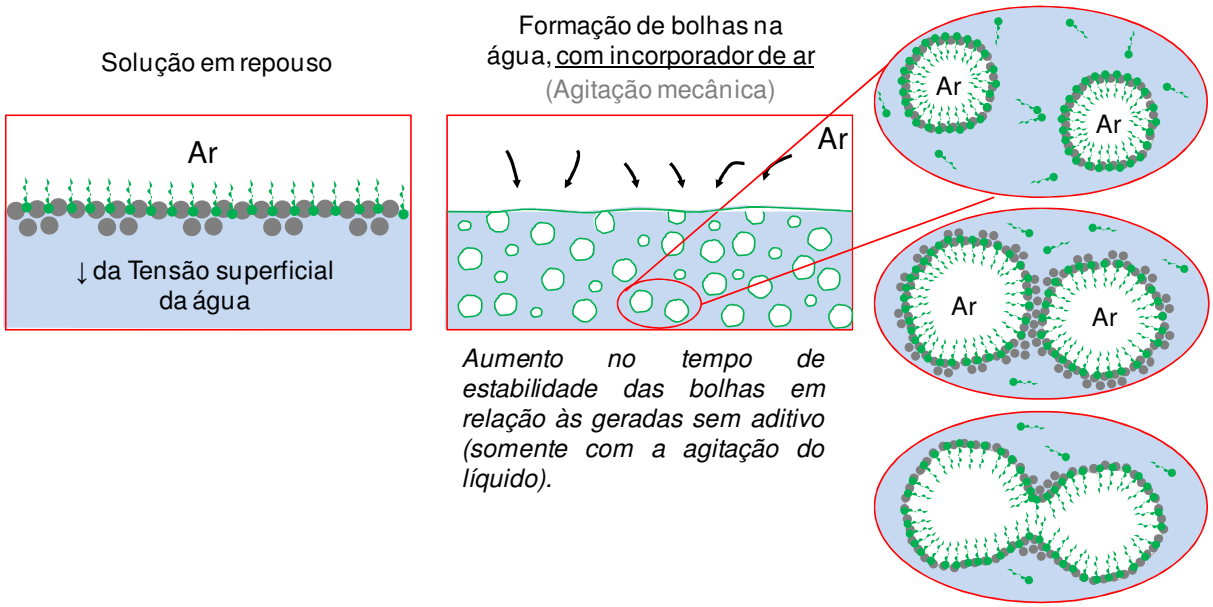


Figura 20. Geração de ar em água com incorporador de ar. Ilustração da adsorção do aditivo na superfície água-ar.

Tal estabilidade depende, além das variáveis citadas anteriormente, do tipo e concentração do aditivo, pois essas variáveis têm efeito na tensão superficial do meio líquido, conforme ilustrado na Figura 21.

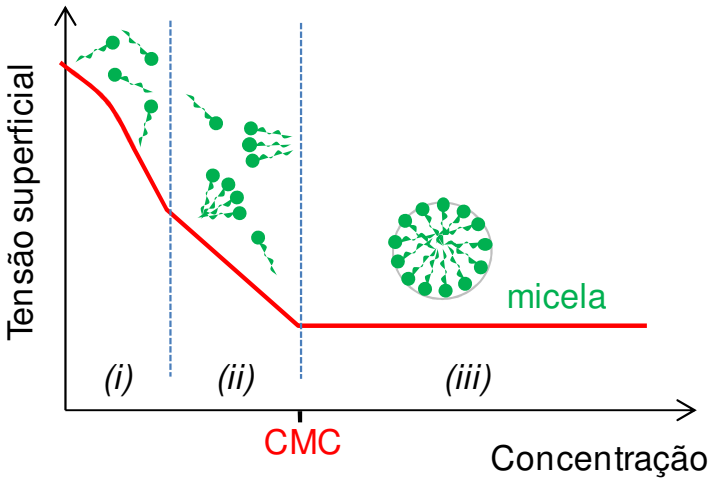


Figura 21. Variação da tensão superficial da solução em função da concentração de incorporador de ar. CMC é o ponto onde é atingida a saturação do aditivo e é função do tipo de aditivo.

No início, os aditivos se adsorvem na superfície água-ar e a tensão superficial decresce rapidamente (i). A partir de uma determinada concentração, dependente do tipo de aditivo, cria-se uma camada monomolecular do incorporador de ar e a tensão superficial da água decresce linearmente com o logaritmo da concentração; segundo a isoterma de *Gibbs*, isso indica que a concentração superficial permanece

constante (ii). Numa terceira etapa, após a saturação de AIA na solução aquosa, a tensão superficial permanece constante, independente da adição de mais aditivo (iii).

A partir da concentração micelar crítica (CMC) há saturação de moléculas de incorporador de ar na fase aquosa e se observa a transição da fase (ii) para a fase (iii), onde a tensão superficial permanece constante mesmo com o aumento da concentração de aditivo. Nesta região, qualquer molécula suplementar de AIA se encontra acima de seu limite de saturação e a solubilização gera as micelas (agregados do tipo coloidal) [SALAGER, 1993].

Em meio aquoso as micelas podem agrupar varias dezenas ou centenas de moléculas de incorporador de ar, dependendo a dimensão e a geometria, essencialmente da estrutura do aditivo e do ambiente físico-químico.

Seu interior é composto de ar, com a parte apolar das moléculas voltadas para o interior e a parte polar voltada para a superfície do líquido, conforme ilustrado na Figura 22, afetando, além da tensão superficial, a capacidade espumante dos aditivos.

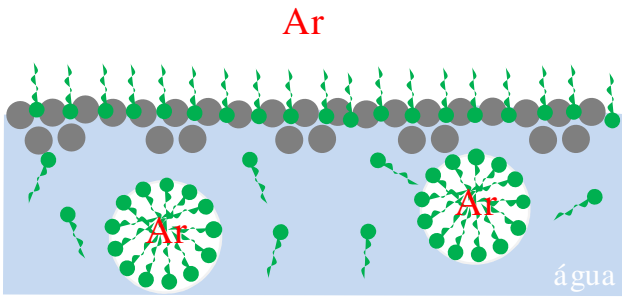


Figura 22. Formação de micela após atingir o ponto de saturação de moléculas de AIA. A representação ilustra o interior da micela com ar e a superfície com líquido.

Rosen (1978) e *Becher* (1967a) mostraram que a concentração micelar crítica de um incorporador de ar pode variar linearmente tanto com o número de grupos metílicos da parte lipofílica ou com o número ou tipo de grupos da parte hidrofílica; essas relações experimentais têm suporte fundamental com a termodinâmica de micelização, de acordo com a equação 6:

$$CMC = k.e^{(-n\Delta G/RT)} \qquad \text{eq. 6}$$

onde, k é uma constante, n é o número de grupos metílicos e ΔG é a energia livre de transferência de um grupo CH_2 da solução até o interior da micela [SALAGER, 1998].

A existência da CMC como um fenômeno bem definido implica que existem interações que podem favorecer ou se opor à micelização. Por exemplo, a solubilização monomolecular do aditivo em água, a elevada polaridade da porção hidrofílica do aditivo e a repulsão eletrostática das partes hidrofílicas, são interações que desfavorecem a formação das micelas, sendo, portanto, maior a CMC. Isso explica porque os incorporadores de ar não iônicos formam micelas mais facilmente que os iônicos: para um mesmo grupo lipofílico, a CMC de um aditivo iônico é tipicamente de 100 a 1000 vezes maior [SALAGER, 1993].

Em meio aquoso a CMC diminui com o aumento do número de átomos de carbono na porção lipofílica do incorporador de ar, podendo ser representada tal relação conforme a equação 7:

$$\log CMC = A - BN \qquad \text{eq. 7}$$

onde N é o número de átomos de carbono na porção lipofílica linear, A é uma constante que depende da porção hidrofílica e B é um fator de proporcionalidade cujo valor é da ordem de 0,5 para os aditivos não iônicos e 0,3 para os aditivos iônicos.

No caso do lauril sulfato de sódio, incorporador de ar utilizado no trabalho, o valor de A é 1,5 e B é de 0,3. Como a molécula é composta por 12 átomos de carbono, o valor CMC é aproximadamente 0,01 mol/L.

A ramificação do grupo lipofílico também é um fator de extrema importância, pois resulta em aumento da CMC paralelamente ao aumento da solubilidade em água.

O tipo de grupo hidrofílico e o contra-íon dissociado, são fatores que afetam diretamente a formação das micelas: em particular, os aditivos aniônicos com cátions bivalentes apresentam CMC consideravelmente mais baixa que os aditivos catiônicos com ânions monovalentes dissociados. Tais relações ratificam que a CMC está diretamente relacionada com o número HLB dos aditivos, mas a presença de eletrólitos, os alcoóis e a temperatura podem modificar a capacidade de solubilização da água e, portanto, apresentam influência sobre a CMC.

4.5.1 Efeito da presença de eletrólitos

A formação e a estabilidade das bolhas é dependente do tipo de incorporador de ar (aniônico, não iônico ou anfótero), da presença de íons provenientes do cimento e

das interações entre os aditivos e os íons. Por exemplo, quando alguns incorporadores de ar são misturados com água dura, rica em carbonato de cálcio, a capacidade espumante é reduzida, devido à dissolução dos íons Ca^{2+} na água [PEPER, 1958; ZHANG et al, 2003 e 2004].

A adição de íons tende a diminuir a solubilidade de muitas espécies químicas na água e, pode inclusive resultar na formação de sais insolúveis (precipitados). A adição de eletrólito reduz a solvatação da porção hidrofílica do aditivo e incorpora maior concentração de íons na superfície das micelas reduzindo a repulsão eletrostática entre as partes hidrofílicas carregadas. Ambos os fenômenos favorecem a formação de micelas e, por isso, em presença de eletrólitos a CMC é mais baixa, sendo o efeito mais intenso para os íons bivalentes que para os monovalentes [SALAGER, 1993 e 2002].

Tal diminuição se deve à redução da espessura da dupla camada elétrica ao redor das micelas, resultando na diminuição das forças de repulsão entre os grupos hidrofílicos vizinhos, na redução da solubilidade do grupo hidrofílico e no aumento da interação entre a porção lipofílica e a fase aquosa, podendo produzir micelas com formato não esférico [SALAGER, 1993].

Na Figura 23 são apresentadas as ilustrações da formação de micelas em água deionizada (a) ou saturada de íons Ca^{2+} (b). Abaixo estão as fotos das gotas das respectivas soluções, salientando as diferenças no ângulo de contato e, consequentemente, na tensão superficial.

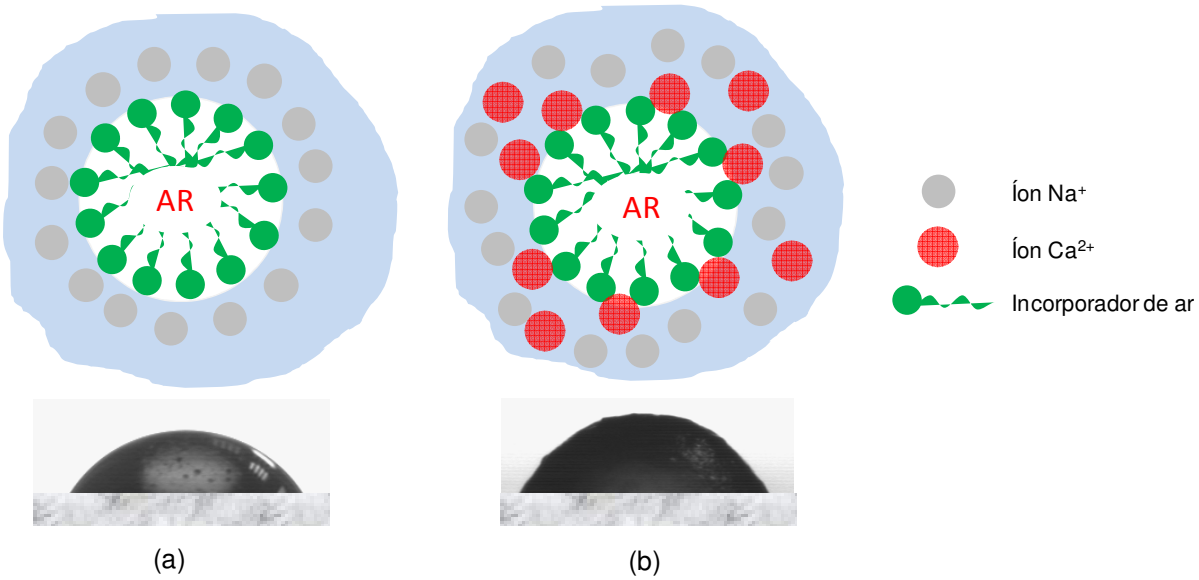


Figura 23. Ilustração da formação das micelas na água isenta de íons (a) ou na solução de saturada de íons Ca^{2+} provenientes do cimento (b). Abaixo são apresentadas as fotos das gotas resultantes em cada solução.

4.5.2 Efeito da presença de alcoóis

A presença de álcool em solução aquosa tende a diminuir a CMC, mas a sua influência depende do tipo (massa molecular e ramificações da cadeia carbônica) e de sua concentração na água. *Shinoda* (1969) mostrou que quanto mais lipofílico o álcool, maior é a redução da CMC. Este fenômeno é explicado pela formação de micelas mistas (tensoativo-álcool), que permitem reduzir as forças repulsivas entre os grupos hidrofílicos carregados das moléculas vizinhas do tensoativo [ZANA et al, 1981; YIV et al, 1981; ALMGREN e SWARUP, 1983; SALAGER, 1993].

4.5.3 Efeito da temperatura

Seja para aditivos iônicos ou não iônicos, a CMC diminui e depois aumenta em função da temperatura. Este valor mínimo se deve a dois efeitos opostos. O aumento da temperatura resulta em i. redução da hidratação dos grupos hidrofílicos (efeito que gera o ponto de turbidez) e ii. aumento da desorganização das moléculas de água que se encontram ao redor da porção polar do aditivo.

Enquanto o primeiro resulta na diminuição da CMC, o segundo desfavorece a formação das micelas. Portanto, o valor mínimo de CMC observado em função do aumento de temperatura, equivale a uma competição entre os dois fenômenos: para menores temperaturas prevalece a redução da hidratação dos grupos hidrofílicos enquanto que para maiores temperaturas, a desorganização das moléculas de água é predominante.

No caso do lauril sulfato de sódio, a temperatura Kraft (a partir da qual a solubilidade aumenta rapidamente) ocorre em torno de 10°C, conforme gráfico apresentado na Figura 24. Sendo assim, no Brasil, onde a temperatura média está sempre acima de 15°C, a solubilidade micelar é elevada e a utilização do aditivo é favorecida.

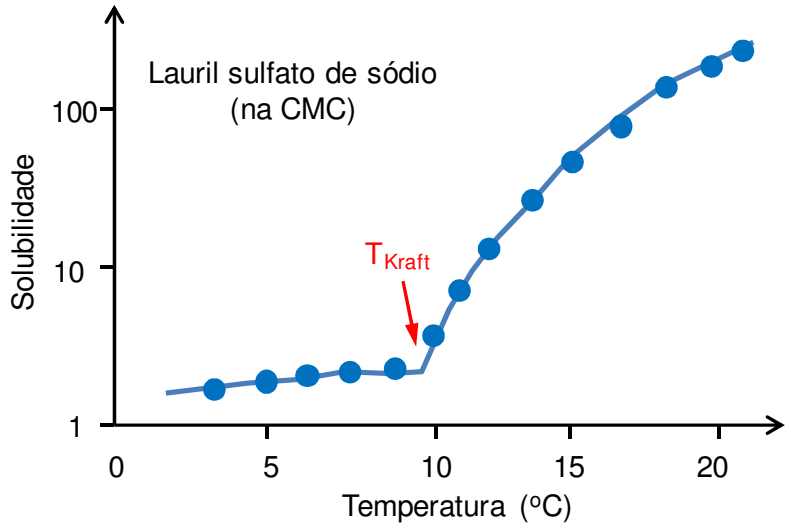


Figura 24. Efeito da temperatura na solubilidade do lauril sulfato de sódio na CMC.

4.6 Formação / Estabilidade das bolhas de ar

De modo geral, as bolhas são geradas intencionalmente em uma solução aquosa a partir de dois métodos distintos: i. liberação de gás, redução da pressão e aumento de temperatura, ou ii. utilizando-se aditivos que alteram as propriedades superficiais do líquido, facilitando a formação das bolhas de ar no interior das soluções.

O primeiro método é amplamente empregado na obtenção de gêneros alimentícios e na produção de espumas poliméricas. A fermentação nos pães, por exemplo, é um fenômeno natural e espontâneo que se produz quando os levedos[10] são misturados à farinha e água. A fermentação dos levedos (também conhecida como reação de Gay-Lussac) é uma combinação de duas reações responsáveis pela transformação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) em duas moléculas de dióxido de carbono e duas moléculas de álcool etílico (C_2H_5OH) – gerando adenosina trifosfato – ATP, fonte de energia [ROMANO, 2005].

No segundo caso, as bolhas são introduzidas a partir da agitação mecânica de uma solução com água e incorporador de ar, o qual é responsável pela formação de uma película na superfície água-ar, que mantém a bolha estável por mais tempo.

Este é o princípio utilizado na obtenção de concretos celulares, argamassas de revestimento industrializadas, cerâmicas porosas para isolamento térmico ou filtros para altas temperaturas.

---

[10] *Microrganismos de uma única célula, que proliferam quando dispõem dos compostos específicos como a maltose ou a glicose.*

No entanto, essa agitação depende do tipo de equipamento utilizado e da energia fornecida ao sistema, e as bolhas geradas têm relação com o tipo de incorporador de ar e com as peculiaridades do meio líquido.

Quando as espumas aquosas são formadas a partir de meios mecânicos (agitação), as bolhas inicialmente apresentam um diâmetro d_1 e se deformam à medida que ocorre o cisalhamento, formando um elipsoide de comprimento d_e. Com o prolongamento do tempo de cisalhamento, há tendência das bolhas se dividirem em entidades menores (com diâmetro d_2) que os elipsoides iniciais, aumentando sua pressão interna, o que as torna cada vez mais instáveis termodinamicamente, conforme esquema ilustrativo apresentado na Figura 25.

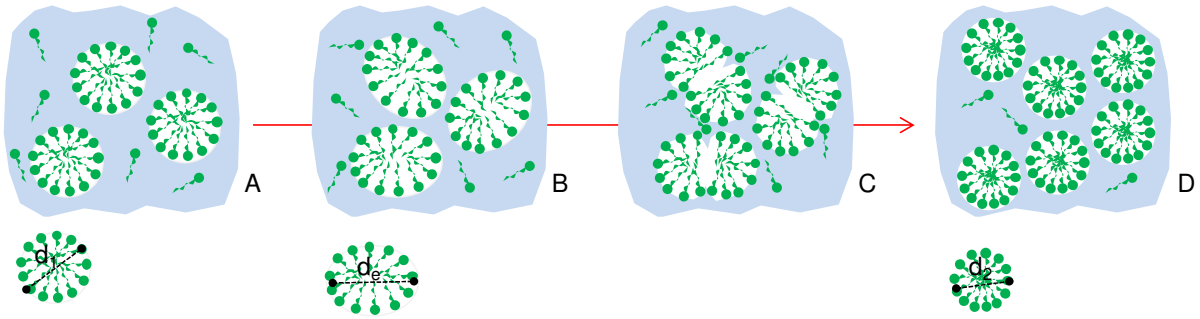


Figura 25. Esquema ilustrativo do efeito do cisalhamento intenso sobre as bolhas. Em (A) estão as bolhas no início da agitação, (B) mostra a formação dos elipsoides, em (C) inicia-se o rompimento dos elipsoides e, em (D) a obtenção de bolhas esféricas com diâmetros menores que os iniciais ($d_2 < d_1$).

Tais divisões seguem ocorrendo enquanto houver cisalhamento e algumas condições forem obedecidas:

- taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) ultrapassar um valor crítico ($\dot{\gamma}_c$);
- tempo de cisalhamento (t_c) for suficiente para que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$;
- a razão entre d_e e d for superior a um valor crítico (λ_c).

Para melhor compreensão da relação entre a tensão superficial (γ) e a viscosidade (características da fase líquida que influenciam na $\dot{\gamma}_c$) de um sistema água-ar, pode-se utilizar a equação 8, descrita abaixo, a qual calcula o "número de Weber" (We).

$$W_e = \frac{\sigma . d}{4\gamma} \qquad \text{eq. 8}$$

Pela definição, We é um parâmetro adimensional que expressa a relação entre a tensão de cisalhamento (σ) e a de tensão superficial a partir da relação com a pressão de Laplace - $^{4\gamma}/_{d}$ - (responsável pela estabilização da bolha).

Sua importância aparece no estudo de interfaces gás-líquido ou líquido-líquido, quando estas estão em contato com uma fronteira sólida [ROMANO, 2005]. Para fluidos newtonianos, onde a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento é constante, a tensão de cisalhamento pode ser definida como o produto entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento. Portanto, substituindo esses dados na equação 8, obtém-se a equação 9.

$$d_{máx} = \frac{W_e \,.\, 4\gamma}{\eta \,.\, \dot{\gamma}} \qquad \text{eq. 9}$$

Assim, pode-se prever que para certos valores de $\dot{\gamma}$ e σ, o diâmetro da bolha será inversamente proporcional à viscosidade (η) do sistema. No entanto, como as bolhas não se encontram em equilíbrio quando obtidas a partir de meios mecânicos, há uma tendência de "buscarem" um estado de menor energia.

A coexistência de mais de uma fase implica na existência de um limite entre o gás e o líquido, que provoca um aumento na energia livre do sistema (ΔG), a qual é reduzida quando:

- há redução na área de interface gás-líquido através da colapsação das bolhas; e
- diminui a tensão superficial (as bolhas tendem a apresentar um estado de menor energia e, desta forma, permanecem estáveis por um período maior de tempo).

Os mecanismos para alteração da tensão superficial foram descritos anteriormente. Já a colapsação das bolhas, é governada pelo mecanismo de drenagem de líquidos, (escoamento do líquido em direção às bordas de *Plateau* – interface entre as bolhas de gás), conforme esquema ilustrativo apresentado na Figura 26.

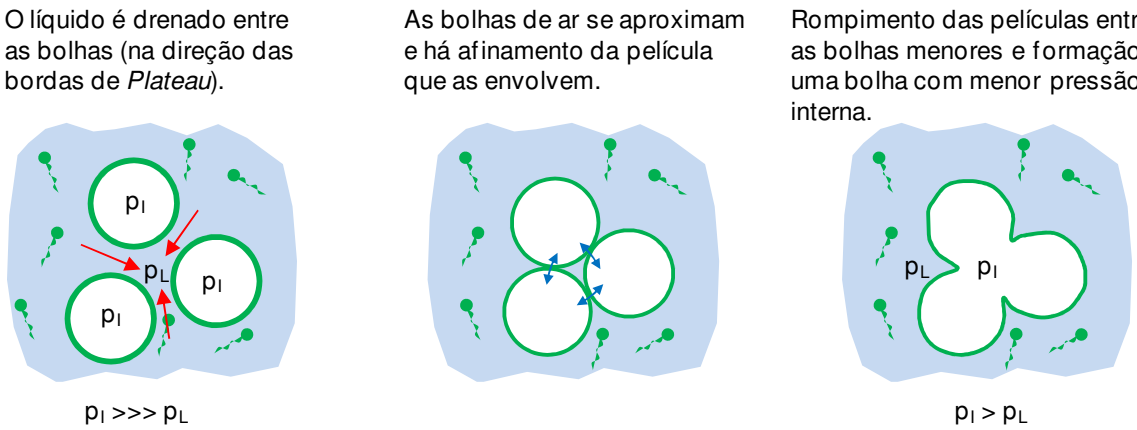


Figura 26. Esquema ilustrativo da colapsação das bolhas: À esquerda, as setas vermelhas indicam o fluxo do líquido nas bordas de *Plateau* (mostrando as diferenças de pressão entre o líquido e o interior da espuma); no centro é ilustrado o fluxo do líquido para o interior das bolhas e, à direita, a colapsação resultando em uma bolha de ar com menor pressão interna.

A drenagem dos líquidos, representada pelas setas vermelhas, resulta na aproximação das bolhas e diminuição da espessura e da resistência mecânica dos filmes na superfície água-ar provocando a ruptura da bolha.

Na Figura 27 é apresentado um acompanhamento micrográfico do movimento de drenagem de líquidos entre as bolhas para melhor exemplificar tal fenômeno.

Como as bordas das bolhas de ar apresentam raio de curvatura negativo, uma pressão é originada e tende a sugar o líquido da parede das células para o interior das bolhas resultando na colapsação, devido à tendência das bolhas menores, instáveis, buscarem um estado de menor energia e, desta forma, aumentarem de tamanho [SALAGER, 1993; ROMANO, 2005].

Sendo assim, o tempo de vida de uma bolha de ar pode ser mais ou menos lento, dependendo dos mecanismos de segregação, drenagem gravitacional, sucção capilar e difusão gasosa entre as bolhas.

Devido às forças mássicas, o mecanismo de segregação gravitacional é mais intensificado nas bolhas de ar maiores, as quais apresentam menor estabilidade.

O movimento de drenagem ocorre devido às forças de sucção capilar, diminuindo rapidamente a proporção de líquido presente na espuma e alterando a morfologia da bolha, de esférica para poliédrica. A alteração morfológica das bolhas facilita a difusão gasosa, e o rompimento da película que as envolve, resulta no fenômeno de coalescência.

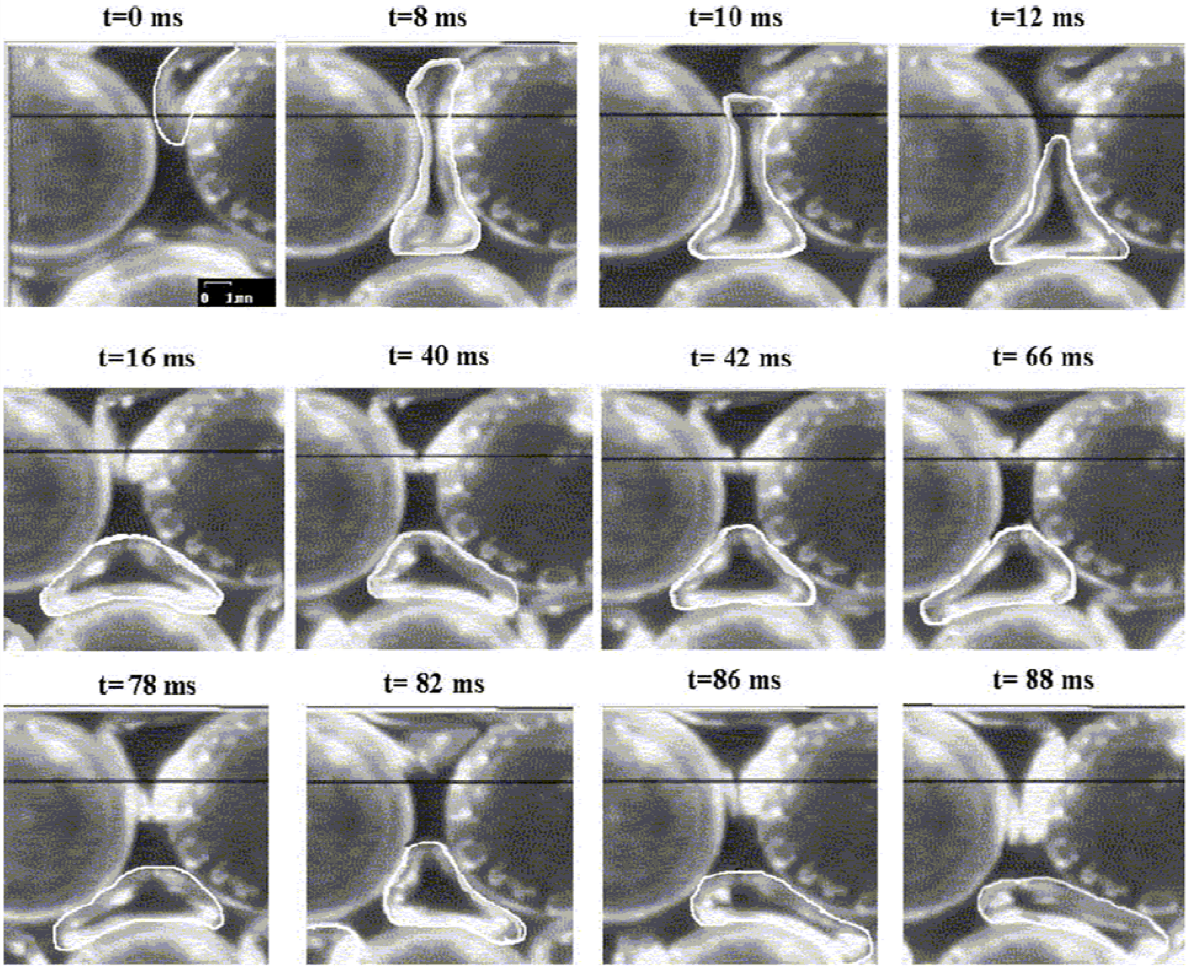


Figura 27. Acompanhamento micrográfico do movimento de drenagem de líquidos na direção das bordas de *Plateau*
(http://acswebcontent.acs.org/prfar/2007/REPORTS/P8570.HTM)

Esse movimento é inversamente proporcional à viscosidade do meio aquoso e, por isso, maior estabilidade das bolhas pode ser obtida a partir da utilização de algum aditivo que altere a viscosidade do meio.

4.7 Incorporação de ar em materiais cimentícios

A incorporação de ar em materiais cimentícios tem sido prática comum no setor de construção civil, já que a presença de bolhas melhora algumas propriedades, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido.

A incorporação de vazios pode ser realizada de várias formas, mas a mais utilizada atualmente é a adição de incorporadores de ar nas composições. A presença desses aditivos aliada ao intenso cisalhamento da massa promove a geração de

bolhas de ar no material, devido às características hidrofílicas e hidrofóbicas das moléculas do incorporador de ar.

Dentre os tipos de aditivos citados anteriormente, os mais utilizados são os de caráter aniônico, devido à melhor interação sinérgica entre o aditivo e o cimento.

O conceito principal pressuposto neste trabalho é que as argamassas são sistemas cimentícios heterogêneos compostos por agregados imersos em uma pasta cimentícia que, por sua vez é também heterogênea e formada por uma fase contínua e as bolhas de ar.

Como o ar é incorporado nesses sistemas na fase pasta, onde predominam as forças superficiais, em detrimento das forças mássicas, para a melhor compreensão do efeito da presença de incorporador de ar na argamassa deve-se, inicialmente, entender a atuação dos incorporadores de ar em presença de partículas de cimento.

4.7.1 Incorporação de ar na pasta cimentícia

De acordo com a literatura, as bolhas de ar são ancoradas na superfície das partículas do cimento criando pontes entre as partículas [RAMACHANDRAN, 1984, ANTUNES, 2006]. No entanto, apesar de tal hipótese ser muito utilizada para descrever as interações entre as partículas sólidas e as bolhas, trata-se de uma descrição muito simplista do que ocorre nas pastas.

Na realidade, os aditivos em suspensão podem:

- formar micelas que são ancoradas na superfície do cimento;
- formar micelas livres na pasta (sem ancoramento), as quais coalescem e colapsam facilmente;
- estar livres sem a formação das micelas;
- estar ancorados na interface cimento-ar-água;
- formar aglomerados micelares sem ancoramento no cimento; e
- formar aglomerados micelares ancorados nas partículas.

Na Figura 28 é apresentada uma ilustração mais completa dos fenômenos de interface cimento-ar-água.

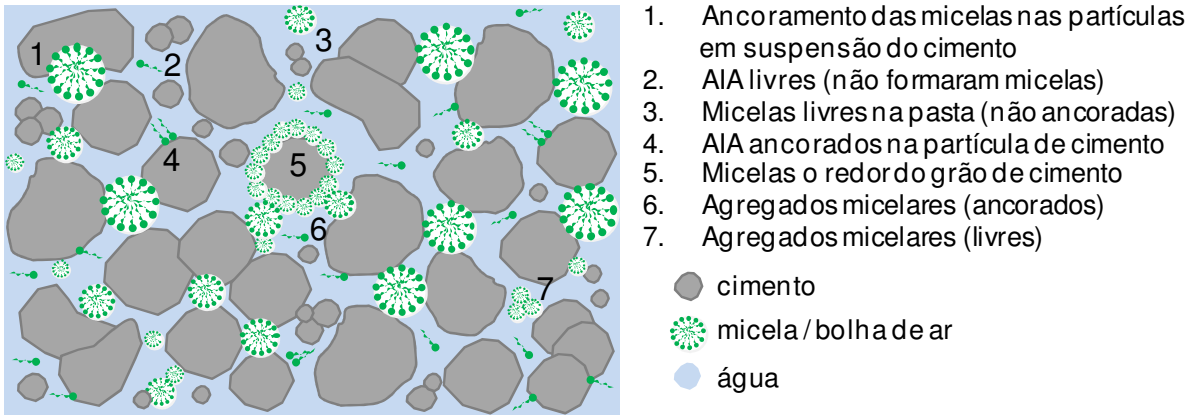


Figura 28. Ilustração do efeito da presença de incorporador de ar na pasta cimentícia.

A maior parte dos AIA permanece ancorada na superfície do cimento na forma de micelas, mas mesmo em pequenas quantidades livre na solução, é suficiente para alterar a tensão superficial da água de amassamento.

As micelas não ancoradas coalescem mais facilmente, apresentam maior mobilidade entre as partículas e, por isso, colapsam mais rapidamente.

No caso das bolhas pequenas, com maior pressão interna, a busca por um estado de menor energia é mais intenso que para as bolhas com maior raio. Sendo assim, a tendência natural de coalescência é favorecida.

De acordo com *Ramachandran* (1984), se a molécula do incorporador de ar apresentar caráter iônico, as bolhas irão adquirir carga na superfície, fazendo com que, duas bolhas se mantenham afastadas (eletrostaticamente) durante a mistura, evitando a coalescência e aumentando a estabilidade.

No entanto, o cimento apresenta diferentes cargas superficiais, pois é composto por diversas fases mineralógicas. Sendo assim, um aditivo iônico pode ser adsorvido na superfície do sólido (seja na forma de micela ou natural) ou permanecer isolado em suspensão na forma de micela ou dissociado.

Neste segundo caso, as micelas podem se comportar como agregados compressíveis e perturbar de forma indesejada o fluxo das partículas, assim como os íons dissociados do aditivo podem afetar as propriedades superficiais do meio líquido.

Independente disso, a camada de água em volta da bolha pode estar cheia de produtos de hidratação do cimento, servindo para separá-las e deflocular o

sistema [RAMACHANDRAN, 1984; RIXON e MAILVAGANAN, 1999; WHITING, 1998].

Podem ainda, ser precipitados compostos de hidratação do cimento, na superfície da bolha, gerando um efeito estérico [RAMACHANDRAN, 1984], conforme ilustrado na microscopia da Figura 29, após o endurecimento do cimento, micrografia obtida durante este trabalho de doutorado.

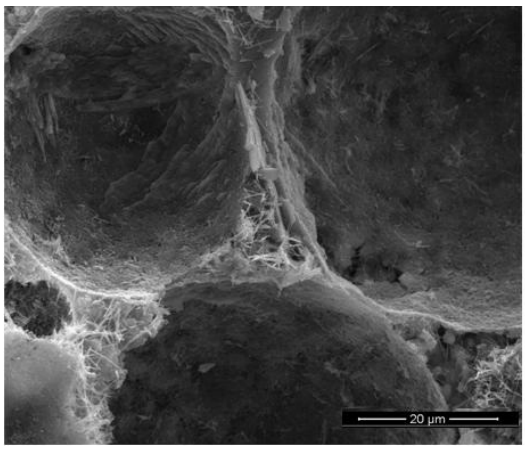


Figura 29. Ilustração dos poros gerados na microestrutura da pasta cimentícia após o endurecimento da suspensão com incorporador de ar.

No caso ilustrado, há um exemplo claro de como ocorre a coalescência de bolhas menores, com maior pressão interna, em bolhas maiores, com menor pressão interna, termodinamicamente favorável, resultando, após o endurecimento, em aumento do diâmetro dos poros e criando interconectividade entre eles.

Alguns autores [RIXON e MAILVAGANAN, 1999; WHITING, 1998; ANTUNES, 2006] citam que a presença de incorporador de ar nas pastas é responsável pela melhor estruturação do sistema cimentício, tornando-a mais viscosa. No entanto, essa informação não pode ser tomada como regra para todos os casos, pois as alterações nas propriedades de pastas com incorporador de ar dependem de muitas variáveis, como o tipo de cimento, tipo e teor de aditivo, teor de água, temperatura, entre outros [ROMANO et al, 2011a].

O aumento da temperatura, por si só, já promove aumento tanto na tensão de escoamento quanto na viscosidade aparente das pastas de cimento, independentemente da presença, ou não, de aditivos incorporadores de ar no sistema. Por isso, quando um material é misturado em um dia quente, as propriedades no estado fresco são diferentes de quando esse mesmo material é

misturado em um dia frio, já que a temperatura ambiente e a da água influenciam as características dos materiais no estado fresco.

Por outro lado, quando as características das pastas são avaliadas nas mesmas temperaturas, pode-se afirmar que as alterações reológicas dependem, também, de outras variáveis, como por exemplo, dos tipos de cimento e incorporador de ar.

Equívocos como este são frequentes em pesquisas sobre incorporação de ar em materiais cimentícios e, por isso, os problemas continuam ocorrendo, não existindo respostas com soluções definitivas para este assunto ou, pelo menos, respostas coerentes sobre os problemas.

4.7.2 Incorporação de ar nas argamassas

A incorporação de ar melhora a coesão das argamassas de revestimento, reduz a tendência à exsudação, melhora a plasticidade e possibilita reduzir a quantidade de água necessária para o amassamento, o que, possivelmente, diminui a retração plástica e por secagem [ALVES, 2002].

Uma ilustração do efeito provocado pela utilização desse tipo de aditivo na argamassa fresca é mostrada na Figura 30, onde em (a) é apresentada uma foto de argamassa sem adição de AIA e em (b) outra foto da mesma argamassa, aditivada com incorporador de ar. As argamassas foram misturadas com a mesma quantidade de água, pelo mesmo tempo e utilizando o mesmo equipamento. Com isso, foi possível ilustrar as diferenças no volume gerado e na melhor coesão do material misturado.

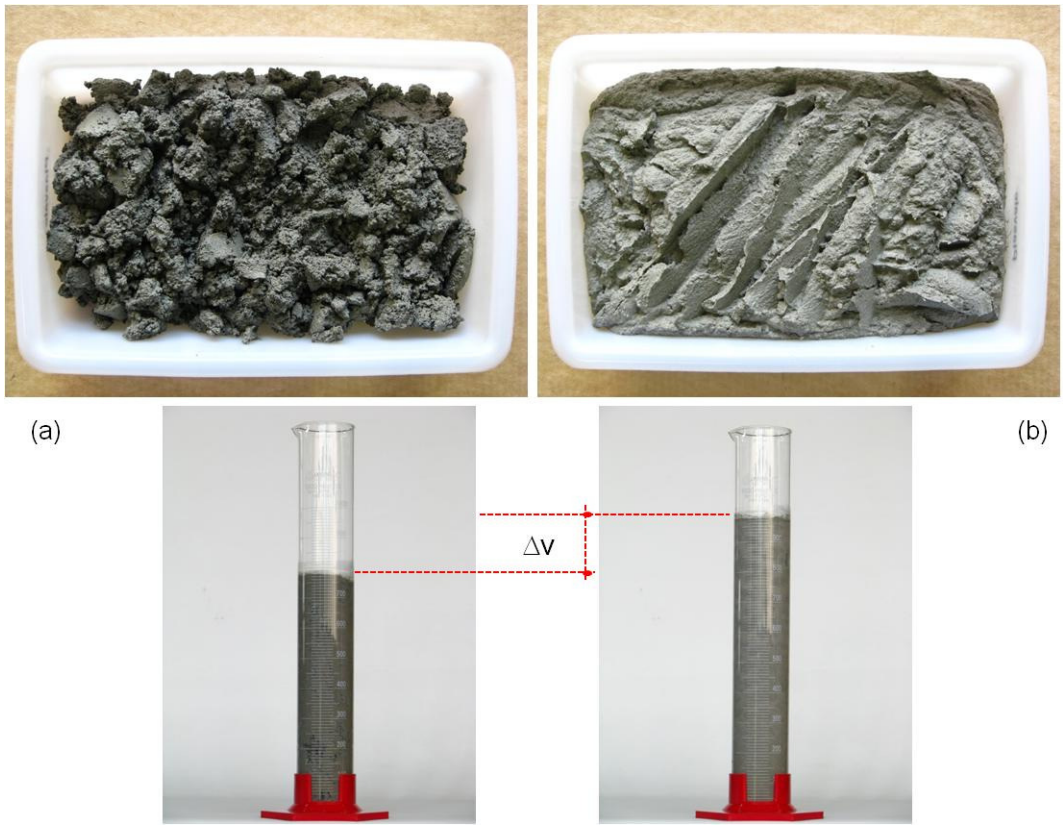


Figura 30. Alteração das características das argamassas no estado fresco. Em (a) ilustra-se a argamassa misturada sem AIA e em (b) com AIA *(Fotos: Mario S. Takeashi)*.

Tais alterações são observadas porque a presença do aditivo altera as características superficiais do meio líquido, diminuem o atrito[11] interno entre os grãos e afastam os agregados, conforme ilustração apresentada na Figura 31.

O atrito somente ocorre quando dois corpos sólidos se tocam e suas superfícies deslizam uma sobre a outra. Assim, quanto maior a quantidade de partículas, maior a probabilidade de ocorrência de contato.

Caso não haja energia suficiente para vencer a barreira de atrito estático, não haverá fluxo; do contrário, haverá movimento e, devido à fricção entre os agregados, parte da energia do sistema será dissipada na forma de calor [ANTUNES, 2005].

---

[11] *Componente tangencial de uma força de contato exercida por um corpo sobre outro durante um intervalo de tempo, proporcional ao peso deste corpo.*

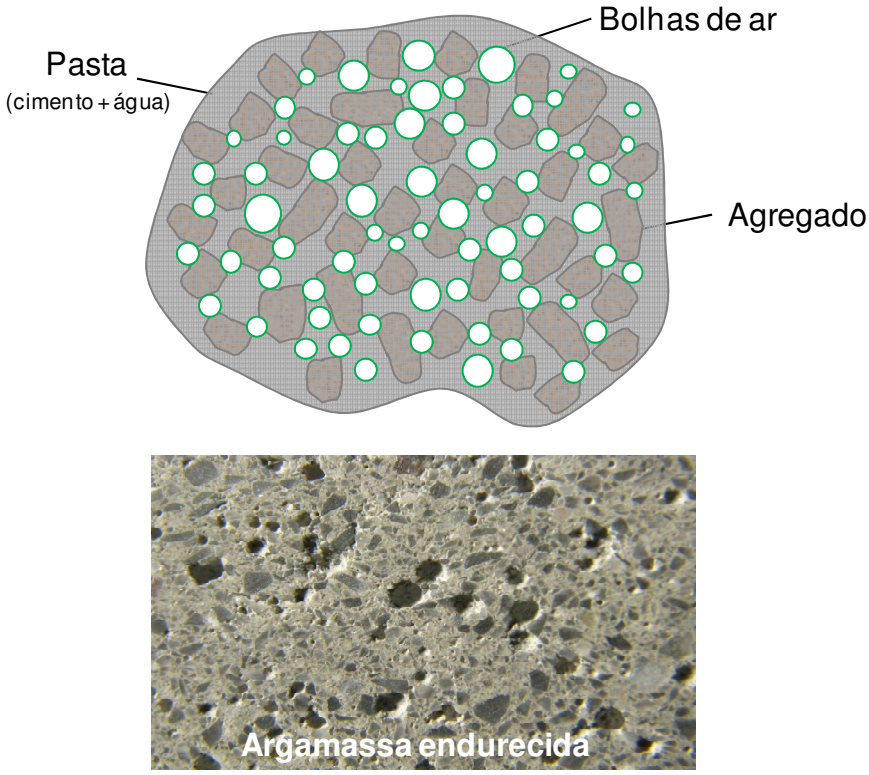


Figura 31. Acima: Efeito da presença das bolhas de ar nas argamassas, afastando os agregados. Abaixo: foto do microscópio ótico com o impacto na geração de poros no estado endurecido *(Foto: Mario S. Takeashi)*.

Por isso, a introdução intencional de bolhas de ar nas argamassas permite aumentar a distância de separação entre os agregados servindo como um tipo de lubrificante dos grãos, facilitando a mistura e o fluxo.

No estado endurecido, a incorporação de ar, apesar de melhorar algumas propriedades elásticas, térmicas e acústicas, é responsável pela redução da resistência mecânica e aumento da permeabilidade.

Como as alterações provocadas no estado fresco se refletem nas propriedades das argamassas após o endurecimento, no cenário atual, a preparação dos revestimentos tem se mostrado uma etapa crítica no processo construtivo, pois as argamassas industrializadas apresentam-se muito sensíveis ao processo de mistura, variando de forma descontrolada o teor de ar incorporado [ROMANO et al, 2007b e 2009].

Uma causa provável para tanta variabilidade durante o procedimento de mistura é que pouco se conhece sobre a velocidade de incorporação de ar nos materiais cimentícios e os trabalhos sobre esse tema, quase em sua totalidade, são focados

na avaliação do desempenho dos materiais no estado endurecido, ilustrando os EFEITOS da sensibilidade das argamassas na etapa de mistura e não as CAUSAS.

Considerando-se que o ar não é incorporado nos agregados, para se compreender a velocidade de incorporação é preciso estudar como os aditivos atuam na pasta cimentícia. Seguindo o mesmo raciocínio, no estudo da pasta é preciso primeiro investigar como o ar é incorporado na fase aquosa. Somente após entender a incorporação de ar na fase aquosa e na pasta é possível incorporar agregados para avaliar sistemas complexos e heterogêneos como argamassas.

4.7.2.1 Efeito da presença das bolhas na separação entre as partículas

Quando misturados com água e em presença de incorporador de ar, os sistemas multifásicos como as argamassas, formados por partículas com grande extensão granulométrica e distintas propriedades físico-químicas, tornam-se ainda mais complexos, pois as bolhas de ar são uma nova fase incorporada na pasta, que altera o fluxo e o espalhamento devido ao aumento de volume e afastamento dos agregados.

Nestas suspensões, a água adicionada inicialmente, recobre a superfície das partículas para depois preencher os vazios deixados pelo empacotamento. Sendo assim, quando o volume de líquido for suficiente para preencher todos os vazios, a água excedente começa a afastar as partículas.

Quando se trata de partículas mais finas, com diâmetros menores que 100 µm, o afastamento pode ser quantificado a partir do cálculo de IPS – *Interparticle Size Distance,* considerando o efeito da distribuição granulométrica, conforme ilustrado na equação 10 [OLIVEIRA et al, 2000]:

$$IPS = \frac{2}{VSA}\, x \left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1 - P_{of}}\right)\right] \qquad \text{eq. 10}$$

onde VSA é a área superficial volumétrica (produto entre a área específica e a densidade real do pó), V_s é a fração volumétrica de sólidos e P_{of} é a porosidade de empacotamento das partículas.

O IPS pode ser definido como a distância média entre partículas adjacentes quaisquer na mistura admitindo-se que todas são entidades separadas, ou seja, não

aglomeradas [OLIVEIRA et al, 2000], e influencia significativamente no comportamento reológico das pastas.

Quanto menor a porosidade do sistema, ajustada pela distribuição granulométrica, maior o valor de IPS da pasta (considerando área e concentração constantes), pois maior quantidade de líquido fica livre para separar as partículas [CARDOSO, 2009].

A área superficial, por outro lado, atua de maneira contrária, sendo que quanto maior a área, maior a necessidade de líquido para recobrimento e afastamento das partículas, resultando em IPS menor.

As bolhas, por serem compressíveis e instáveis exercem uma influência não muito esclarecida sobre a pasta cimentícia, pois o ar não fica como fluido contínuo espalhado por todo volume como a água; as bolhas de ar são encontradas em regiões descontínuas por toda pasta, sejam ancoradas nas partículas de cimento ou livres, conforme ilustrado anteriormente na Figura 28. Atualmente, não há um consenso sobre o impacto das bolhas de ar na separação das partículas mais finas da argamassa, ou seja, são encontrados trabalhos que afirmam que o IPS não é afetado, mas uma hipótese sugerida neste trabalho, sem comprovação experimental, é que tal afirmação deve levar em consideração a relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro das bolhas de ar, ou seja:

- o cimento apresenta uma distribuição aberta de diâmetro de partículas, que usualmente varia de 1,0 a 70 μm, dependendo do tipo de adição;
- as bolhas de ar incorporadas na pasta apresentam ampla faixa de diâmetros, que pode variar com o tempo e estabilidade, pois há tendência natural de coalescência.

No caso das microbolhas de ar em contato com as partículas mais grossas de cimento pode haver um pequeno aumento da distância de separação entre as partículas, mas para que isso ocorra, estima-se que o diâmetro da bolha deve ser cerca de 10 vezes menor que o da partícula de cimento para não haver o efeito parede[12].

---

[12] *No empacotamento de partículas finas na superfície de partículas maiores, onde a relação entre os diâmetros efetivos das partículas seja tal que permita uma partícula fina considerar a superfície de contato com a partícula grossa praticamente plana, a porosidade na região próxima à superfície das partículas grossas será maior que no restante do volume.*

Por outro lado, quando as bolhas são maiores que os grãos de cimento, não há influência no IPS, mas estas podem afetar o fluxo e aumentar a distância de separação entre os agregados.

O conceito de IPS é particularmente aplicável às suspensões de partículas finas onde as forças de superfície são predominantes. No entanto, como as argamassas são materiais multifásicos onde as partículas grosseiras estão sob a ação das forças de origem mássicas e gravitacionais e as partículas mais finas são predominantemente sujeitas à ação das forças de superfície, o comportamento no estado fresco é bastante relacionado com o efeito dos agregados.

Em uma argamassa, os agregados não são separados somente por um líquido e, sim por uma pasta cimentícia que contém as bolhas de ar. Desta forma, a distância de separação entre os agregados é representada pela máxima camada de pasta entre eles (*Maximum Paste Thickness* – MPT), calculada a partir da equação 11 e ilustrada na Figura 32.

$$MPT = \frac{2}{VSA_g}\, x \left[\frac{1}{V_{S_g}} - \left(\frac{1}{1 - P_{of_g}}\right)\right] \qquad \text{eq. 11}$$

VSA_g é a área superficial volumétrica dos agregados, V_{Sg} é a concentração volumétrica dos agregados na argamassa, e P_{ofg} é a porosidade dos agregados [OLIVEIRA et al, 2000].

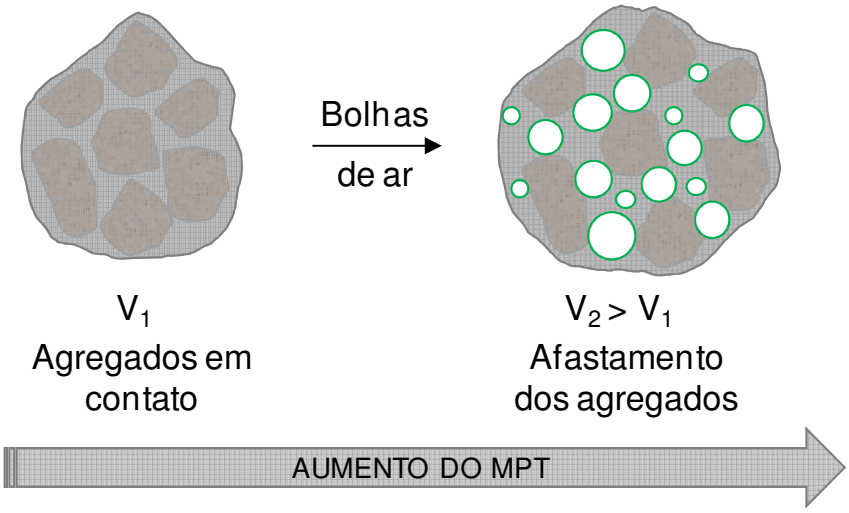


Figura 32. Ilustração do efeito da presença das bolhas de ar no aumento do MPT e, consequentemente, no volume da argamassa.

Como a presença das bolhas de ar aumenta o MPT, as argamassas tendem a tornar-se mais fluidas. *Cardoso et al* (2009) verificaram que para valores de MPT

menores que 20 μm as cargas compressivas aumentam intensamente, pois maior é a interferência e o atrito entre os agregados. Acima deste valor, a carga compressiva cai suavemente em função do aumento do MPT.

É claro que tal valor pode mudar de acordo com a 'genética' de cada argamassa avaliada e podem ser obtidas argamassas com o mesmo MPT e fluidez diferente devido, principalmente, às características da pasta, à tendência à segregação e à presença de aditivos responsáveis pela lubrificação dos agregados (não utilizados neste trabalho).

4.7.3 Variáveis que interferem na incorporação de ar nas argamassas

A atuação dos aditivos depende de muitas variáveis, sejam elas de processo, ambientais, físico-químicas, etc.. Algumas dessas variáveis são discutidas na sequencia.

4.7.3.1 Tipo e teor de cimento e adições inorgânicas

Cada tipo de cimento, ou matéria-prima inorgânica, apresenta uma composição diferente, em relação à distribuição granulométrica, área superficial específica, densidade, teor de álcalis, etc. e isso afeta diretamente na incorporação de ar.

Pode-se dizer, ainda, que para o mesmo tipo de insumo, podem existir consideráveis variações físicas e químicas, dependentes do processo de produção.

Quanto mais fino o material e maior a sua área superficial específica, maior é a necessidade de água para o amassamento e maior a necessidade de AIA para se obter o mesmo teor de ar [RIXON e MAILVAGANAN, 1999].

Além disso, o teor de materiais na composição também interfere na incorporação de ar. O nível máximo de ar incorporado é rapidamente alcançado em misturas com baixo teor de materiais, e é progressivamente menor com o aumento do tempo de mistura. No caso das misturas com alto teor de sólidos, são requeridos entre 5 e 10 minutos para se atingir o teor máximo de ar. Após este tempo, os teores de ar tendem a diminuir com a continuação da mistura [RAMACHANDRAN, 1984; BENINGFIELD, 1988; RIXON e MAILVAGANAN, 1999].

4.7.3.2 Interação do incorporador de ar com o cimento

A incorporação de ar é afetada tanto pelo tipo de incorporador de ar quanto pela presença de íons provenientes do cimento. Este fato pode estar relacionado com as diferentes interações dos aditivos com os íons. Segundo *Rixon* e *Mailvaganan* (1999), não existe um consenso sobre a influência da composição química do cimento na quantidade de ar incorporado. No entanto, cada cimento apresenta características peculiares, como finura e teor de álcalis na composição e isso interfere na dosagem e capacidade espumante dos aditivos e na estabilidade das bolhas.

De acordo com *Beningfield* (1988) um importante parâmetro para a estabilização das bolhas nas pastas cimentícias, é o desenvolvimento de cargas iônicas na superfície das mesmas, o que dificulta a coalescência, fator que está diretamente relacionado com o tipo de íon presente no cimento. Outro fator, descrito por *Ramachandran* (1984), é que podem ser precipitados compostos na superfície das bolhas e esse fenômeno também altera a estabilidade. No entanto, isso pode ocorrer somente quando é utilizado AIA não iônicos na formulação, que não apresenta polaridade na molécula e com capacidade espumante menor que o AIA iônico.

4.7.3.3 Teor de água ou incorporador de ar

O volume de espuma sofre maior influência da quantidade de água utilizada do que do teor de incorporador de ar [SALAGER, 1992; ROMANO, 2005], como pode ser notado na Figura 33.

Para a mesma quantidade de água o volume de espuma gerado foi sempre o mesmo, mas por outro lado, como a concentração do incorporador de ar está aumentando, a estabilidade também tende a aumentar. No entanto, esse aumento ocorre até certa concentração do aditivo, sendo que maiores concentrações não promovem o aumento do tempo de estabilidade da espuma [ROMANO, 2005].

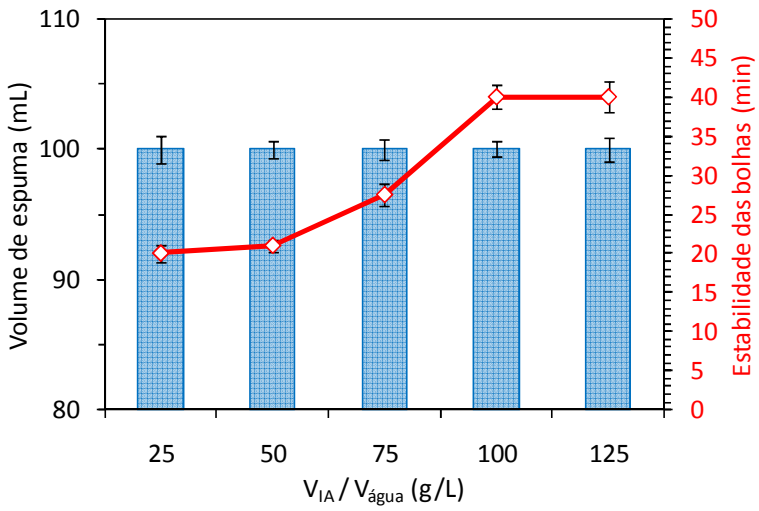


Figura 33. Efeito da concentração do incorporador de ar ($V_{IA}/V_{água}$) na capacidade de geração de espuma e na estabilidade das bolhas [ROMANO, 2005]

As observações avaliando somente a fase aquosa se repetem na caracterização de argamassas, como no caso ilustrado na Figura 34, referente a trabalhos especulativos preliminares deste projeto de doutorado. Neste caso, duas argamassas foram formuladas com as mesmas matérias-primas, nas mesmas proporções, sendo somente alterado o teor de incorporador de ar e/ou a quantidade de água de amassamento.

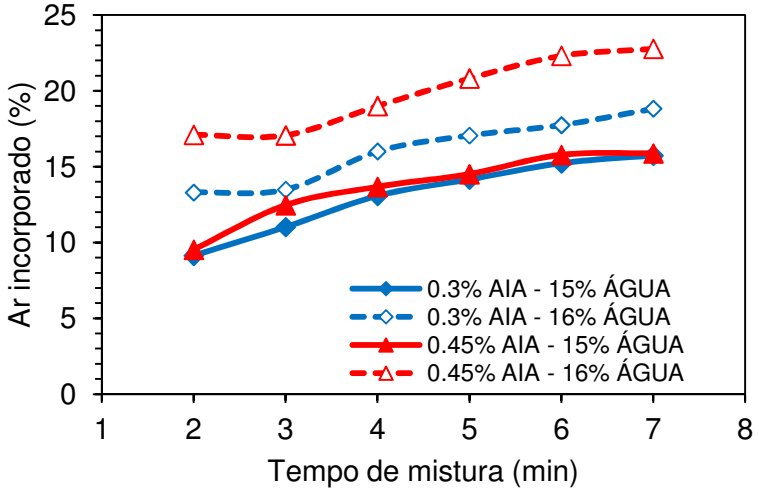


Figura 34. Ilustração do efeito da variação da massa de água, do teor de incorporador de ar (AIA) e do tempo de mistura na incorporação de ar em argamassas.

Como pode ser notado, para os menores teores de água de amassamento, o teor de incorporador de ar foi irrelevante na geração das bolhas, mas quando a quantidade de água foi maior, percebeu-se claramente o efeito da variação do teor do aditivo.

Isso ocorre porque a geração das bolhas depende da presença de água livre na suspensão.

Ademais, independente do teor de aditivo ou da quantidade de água, as argamassas mostraram-se sensíveis ao tempo de mistura, fato comumente reportado no setor de construção civil [FERRARIS, 2001; ROMANO et at, 2009].

4.7.3.4 Distribuição granulométrica e área de superfície específica

A distribuição granulométrica e a área superficial específica resultantes na formulação influenciam na quantidade de água necessária para o amassamento sendo que, quanto maior a quantidade de partículas mais finas, maior é a necessidade de água para a mistura adquirir a mesma consistência.

O que se tem notado também, nos trabalhos realizados neste projeto de pesquisa, é que quanto maior o volume de pasta entre os agregados em uma argamassa, maior será a possibilidade de incorporação de ar e mais sensível será a composição às variáveis de processamento.

4.7.3.5 Tempo de mistura

O efeito do tempo de mistura foi e tem sido estudado por vários autores [RAMACHANDRAN, 1984; BENINGFIELD, 1988; RIXON e MAILVAGANAN, 1999, ROMANO et al, 2009] e em todos os casos apontam para duas etapas principais da incorporação: i. o ar é gerado e atinge seu ponto máximo e, ii. com o passar do tempo, mesmo com o cisalhamento da argamassa, o volume de ar tende a diminuir.

Essas observações podem estar relacionadas com a consolidação da pasta de cimento e falta de estabilidade das bolhas que provocam a sua coalescência, mas pode também estar relacionada com a natureza físico-química das formulações e química dos aditivos.

Num primeiro momento, as bolhas de ar são geradas rapidamente, mas com a redução do volume disponível de pasta para a incorporação das bolhas, a velocidade tende a diminuir durante a etapa de mistura. Finalmente, após atingir um volume “crítico” de ar, a tendência é somente diminuir, visto que as bolhas geradas não são estáveis fisicamente, pois a pressão interna do ar é maior que a pressão

externa, tendendo a buscar um estado de menor energia, atingido a partir da coalescência.

A grande maioria das argamassas encontradas no mercado brasileiro apresenta considerável sensibilidade ao tempo de mistura, sendo uma variável crítica no desenvolvimento de argamassas com propriedades controladas.

4.7.3.6 Temperatura da água e ambiente

A temperatura da água ou do ambiente afeta diretamente a formação e a estabilidade das bolhas, pois alteram a viscosidade da solução. Com isso, afeta o movimento de drenagem de líquidos na direção das bordas de *Plateau* o que é responsável pela diminuição da espessura e da resistência mecânica das películas que envolvem as bolhas de ar, facilitando a coalescência [FORTES e CORGHLAN, 1994].

Bolhas de ar geradas em líquidos com baixa viscosidade apresentam menor estabilidade que as bolhas geradas em líquidos com maior viscosidade. Desta forma, para obtenção de materiais cimentícios que podem ser processados e aplicados tanto em climas quentes quanto em climas frios, deve-se utilizar aditivos que sejam mais estáveis em relação à variação de temperatura.

4.7.3.7 Tipo de incorporador de ar

O tipo de incorporador de ar escolhido para a aplicação em construção civil depende do tipo de matéria-prima utilizada na formulação. Como as cargas na superfície das partículas de cimento são predominantemente negativas no início da hidratação, mas com o passar do tempo a dissolução e precipitação dos hidratos gera cargas positivas no meio, o incorporador de ar aniônico é o mais indicado para esse tipo de composição, visto que estarão atuando no início da hidratação, instante em que a compatibilidade entre as cargas superficiais do cimento e do aditivo é maior.

5 PROPOSTA DO TRABALHO

5.1 Plano de pesquisa

Com base no cenário atual do setor de construção civil, este trabalho teve como diferencial dos trabalhos reportados em literatura, o estudo das diferentes fases de uma argamassa, separadamente.

A avaliação isolada da fase aquosa, da fase pasta e posterior comparação com a argamassa como um todo, pode permitir a compreensão de boa parte das CAUSAS dos fenômenos patológicos referentes aos problemas de sensibilidade ao processamento e aos fatores climáticos [ROMANO et al, 2009].

Com isso, pretende-se mostrar que, mais importante do que saber que existe um problema, fato que não é novidade para o setor construtivo, é tentar solucioná-lo ou pelo menos entendê-lo de forma correta, a partir de uma abordagem sistemática dos fenômenos que governam a incorporação de ar nos materiais à base de cimento. Para tanto, é apresentado na sequencia (Figura 35) o fluxograma com as etapas realizadas neste trabalho de doutorado.

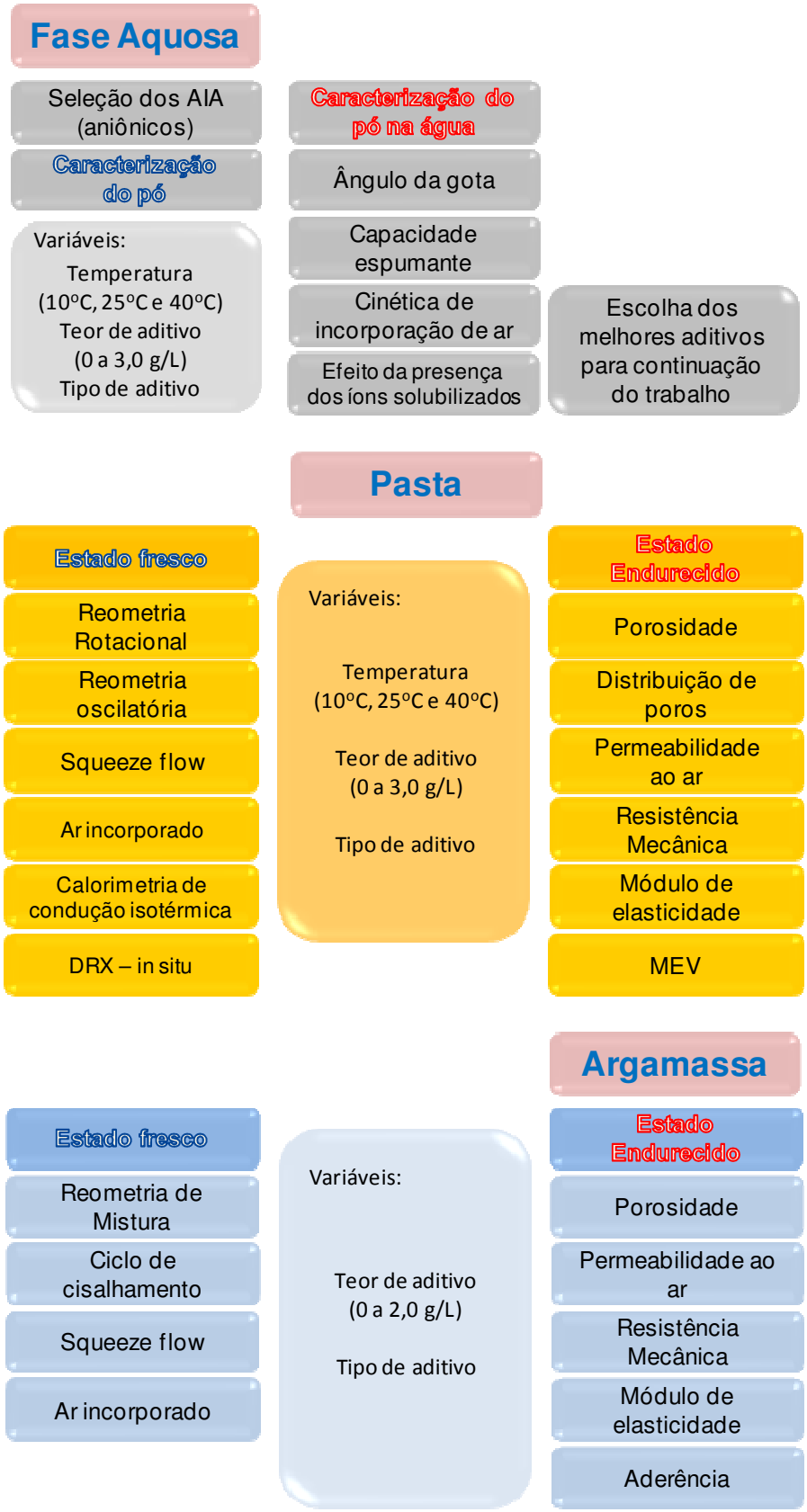


Figura 35. Fluxograma com o plano de trabalho simplificado proposto para o trabalho.

Na primeira etapa foram selecionados aditivos com moléculas à base de lauril sulfato de sódio, visto serem os mais utilizados em formulações de argamassa de revestimento, e foi realizada a caracterização do pó seco e em água deionizada ou saturada de íons.

Os resultados obtidos foram utilizados como critério de seleção dos aditivos para aplicação nas demais etapas do trabalho onde foi avaliado o efeito dos incorporadores de ar na pasta cimentícia ou na argamassa, tanto no estado fresco quanto endurecido.

5.2 Métodos de ensaio

Neste trabalho foram estudadas as características dos aditivos na fase aquosa, na pasta e na argamassa como um todo e, por isso, em cada etapa foram utilizados métodos distintos para o processamento das suspensões. Sendo assim, antes da apresentação dos métodos de ensaio, é importante descrever algumas etapas utilizadas na preparação das amostras.

5.2.1 Obtenção da água saturada de íons do cimento

Para obtenção da solução saturada uma suspensão de cimento (10% em massa) foi misturada por 2 minutos e deixada em repouso por 20 minutos para sedimentação das partículas. Após este tempo, a água saturada de íons Ca^{2+} (e outros íons não quantificados) foi separada do sedimentado, conforme ilustrado na Figura 36, e caracterizada por fotometria de chama (conforme item 5.2.12), sendo constatada a presença de 659 ppm de íons Ca^{2+} e 17 ppm de Na^{+}.

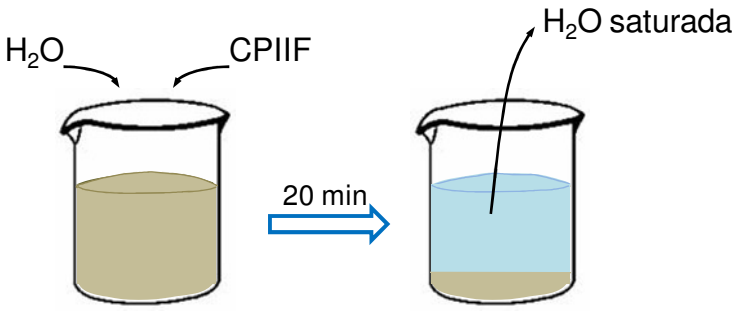


Figura 36. Ilustração da preparação da solução saturada de íons provenientes do cimento.

A solução saturada foi mantida nas temperaturas de interesse para realização dos ensaios a 10, 25 ou 40°C.

5.2.2 Processamento das pastas

As pastas cimentícias, com uma relação água/cimento de 0,4, foram obtidas após a mistura em uma argamassadeira Hobart. Todo o pó (cimento puro ou cimento + aditivo) foi adicionado na cuba do equipamento e toda a água foi adicionada ao pó.

Aguardou-se 1 minuto até que a água fosse adsorvida à superfície do cimento e iniciou-se, então, a agitação na velocidade mais baixa do equipamento. Misturou-se

as pastas por 1 minuto, parou-se a agitação para a limpeza das bordas e do fundo da cuba e, em seguida, misturou-se por mais 1 minuto.

Como as pastas foram avaliadas a 10, 25 ou 40°C, o cimento e a água foram mantidos na temperatura de interesse até o início da agitação.

5.2.3 Mistura e ciclo de cisalhamento das argamassas

As argamassas foram misturadas em um reômetro tipo planetário construído na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, ilustrado na Figura 37.

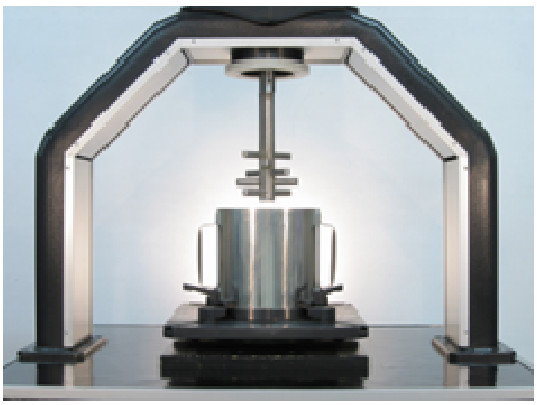


Figura 37. Reômetro planetário, utilizado para avaliação das propriedades reológicas das argamassas *(Foto: Mario S. Takeashi)*.

Para tanto, as matérias-primas foram dosadas e homogeneizadas manualmente, colocadas na cuba do reômetro e a água adicionada no pó com vazão controlada de 45g/s, conforme ilustrado na Figura 38.

Figura 38. Etapas para início do ensaio no reômetro. 1 – Mistura das matérias-primas, 2 – Homogeneização do pó, 3 – Adição do pó na cuba e 4 – Adição da água no pó, com vazão controlada *(Fotos: Mario S. Takeashi)*.

No equipamento, é possível efetuar o controle preciso da velocidade de rotação e aquisição do torque como resposta ao cisalhamento aplicado. Consequentemente,

pode-se quantificar as propriedades das argamassas tanto durante a etapa de mistura quanto avaliar o perfil reológico do material misturado.

No caso da avaliação do material já misturado ou de composições industrializadas já processadas, a argamassa é colocada na cuba e o ensaio é iniciado, com variação na velocidade de rotação.

As argamassas foram misturadas mantendo-se a velocidade de rotação constante em 500 rpm por 3 minutos, procedimento descrito na Figura 39a.

Em seguida, foi aplicado um ciclo de cisalhamento variando-se a velocidade de rotação de 50 rpm a 1250 rpm e retornando a 50 rpm (permanecendo 5 segundos em cada patamar), conforme ilustrado na Figura 39b.

Entre a mistura e o ciclo de cisalhamento e após o ciclo foi quantificado o teor de ar a partir do método gravimétrico.

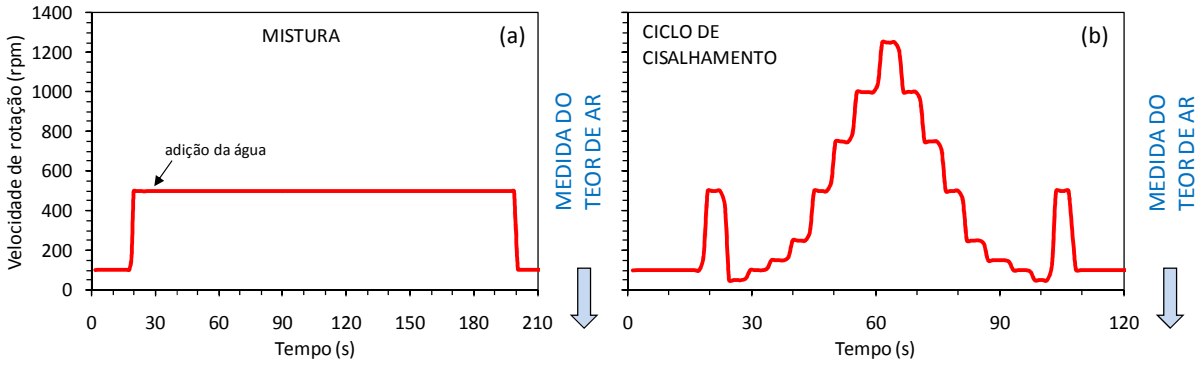


Figura 39. Programa de mistura (a) e ciclo de cisalhamento (b) utilizados para a caracterização reológica das argamassas. Ao final da mistura e após o ciclo foram realizados os ensaios para determinação do teor de ar incorporado.

Foi utilizada somente uma forma de processamento, visando eliminar possíveis variações de mistura, pois apesar de apresentar aparente simplicidade operacional, a etapa de mistura é uma fase crítica na obtenção das argamassas, por influenciar diretamente nas características dos materiais no estado fresco e no desenvolvimento microestrutural do revestimento.

Todos os ensaios, seja no estado fresco ou endurecido, foram realizados na temperatura ambiente do laboratório (em torno de 25°C), devido à dificuldade de controle nas demais temperaturas. Por isso, a correlação dos resultados obtidos nesta etapa somente será feita com os resultados obtidos nas etapas anteriores a 25°C.

5.2.4 Granulometria a laser

A distribuição granulométrica das matérias-primas mais finas foi quantificada em um granulômetro a laser da marca Malvern, modelo Mastersizer S long bed Ver 2.19, com range de 0,05 a 555 µm, conforme apresentado na Figura 40, com faixa de detecção de 0,05 a 555 µm.

Figura 40. Granulômetro a laser, Malvern – Mastersizer S long bed Ver 2.19, utilizado para caracterização da distribuição dos diâmetros de partículas.

Cerca de 5 g do pó seco foi adicionado em um copo de Becker com 20 mL de água deionizada, e a suspensão foi homogeneizada. Esta suspensão foi adicionada ao porta amostra do granulômetro, já contendo água deionizada, até que a *obscuração* lida estivesse na faixa de 10 a 15 %. Com o auxílio de ultrassom as partículas foram desaglomeradas por dois minutos.

Após esse tempo, iniciou-se os ensaios a curva granulométrica dos finos foi uma média de no mínimo 40 avaliações leituras.

5.2.5 BET

A medida de área específica, baseada na adsorção física e dessorção de gás na superfície da amostra sólida (fisissorção), foi realizada conforme o método de BET (desenvolvido por *Braunauer, Emmet e Teller*), em um equipamento Gemini 2375, Micromeritics (Figura 41), com pré-tratamento das amostras em temperatura de 60°C e pressão de 100 µmHg por 24 horas.

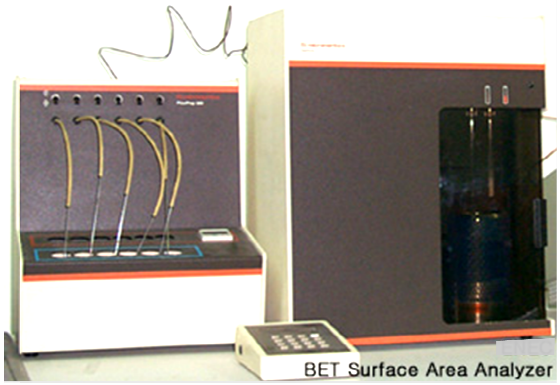
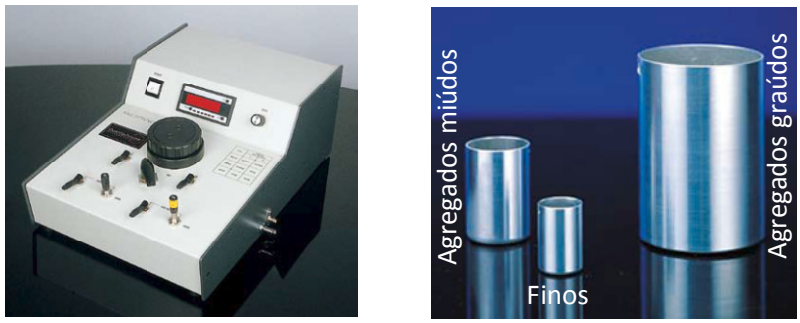


Figura 41. Equipamento para medida da área de superfície específica, Gemini 2375, Micromeritics.

O equipamento permite a determinação da área específica de pós secos, da distribuição, do tamanho e do volume de microporos e a obtenção das isotermas de adsorção. Permite, também, a análise de adsorção de vários gases como hélio, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, além de misturas metano/nitrogênio. Neste trabalho, foi utilizado o gás nitrogênio.

5.2.6 Picnometria de gás He

A densidade real dos pós foi determinada por picnometria de adsorção de gás He em um equipamento Multipicnometer, da marca Quantachrome MVP 5DC, a partir de uma média de 5 determinações de cada matéria-prima. A técnica permite a determinação do volume verdadeiro do sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Na Figura 42a é apresentado o equipamento utilizado no trabalho e em (b) são ilustrados os porta-amostras utilizados. Quanto maior o tamanho das partículas, maior é o porta-amostra empregado na caracterização da densidade do sólido.



(a) (b)

Figura 42. Picnômetro de gás Hélio, Quantachrome MVP 5DC. Em (a) é apresentado o equipamento e em (b) as opções de porta-amostras.

O equipamento apresenta duas câmaras de volumes conhecidos: a câmara onde se coloca a amostra e a de expansão (referência), ligadas por uma válvula (válvula de expansão).

Uma amostra com massa conhecida é colocada na câmara, inicialmente, sem comunicação com a de referência. O gás He é injetado na câmara de referência, é anotado o valor de pressão atingido (p_1) e, em seguida, o gás é transferido para a câmara onde se encontra a amostra, e a nova pressão (p_2) é anotada.

Admitindo comportamento ideal do gás He, o volume do sólido pode ser calculado a partir da equação 12:

$$p_1(V_a - V_s) = p_2(V_a - V_s + V_e) \qquad \text{eq. 12}$$

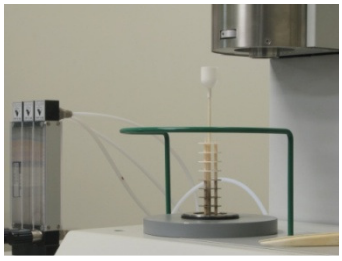
onde, V_a = volume da câmara da amostra, V_e = volume da câmara de expansão e, V_s = volume do sólido.

Como a massa é conhecida e o volume ocupado é calculado, a densidade real é obtida a partir da relação massa/volume.

5.2.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos cimentos e aditivos foi realizada em uma termobalança Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP. O equipamento utilizado no trabalho é ilustrado na Figura 43. Em (a) é apresentada a foto da termobalança e em (b) o porta-amostra.

(a)



(b)

Figura 43. Equipamento utilizado para realização de análise térmica, Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra *(Fotos: Mario S. Takeashi)*.

Os ensaios foram realizados com taxa de aquecimento de 10℃ por minuto até a temperatura de 1000℃, com atmosfera de nitrogênio.

5.2.8 Infravermelho com transformada de Fourier

As análises para determinação da composição superficial foram realizadas por absorção da radiação de infravermelho pelas moléculas da amostra em um equipamento Nicolet (Thermo Scientific) – modelo Nexus 6700, ilustrado na Figura 44.

Figura 44. Equipamento de FTIR, Nicolet (Thermo Scientific) – modelo Nexus 6700

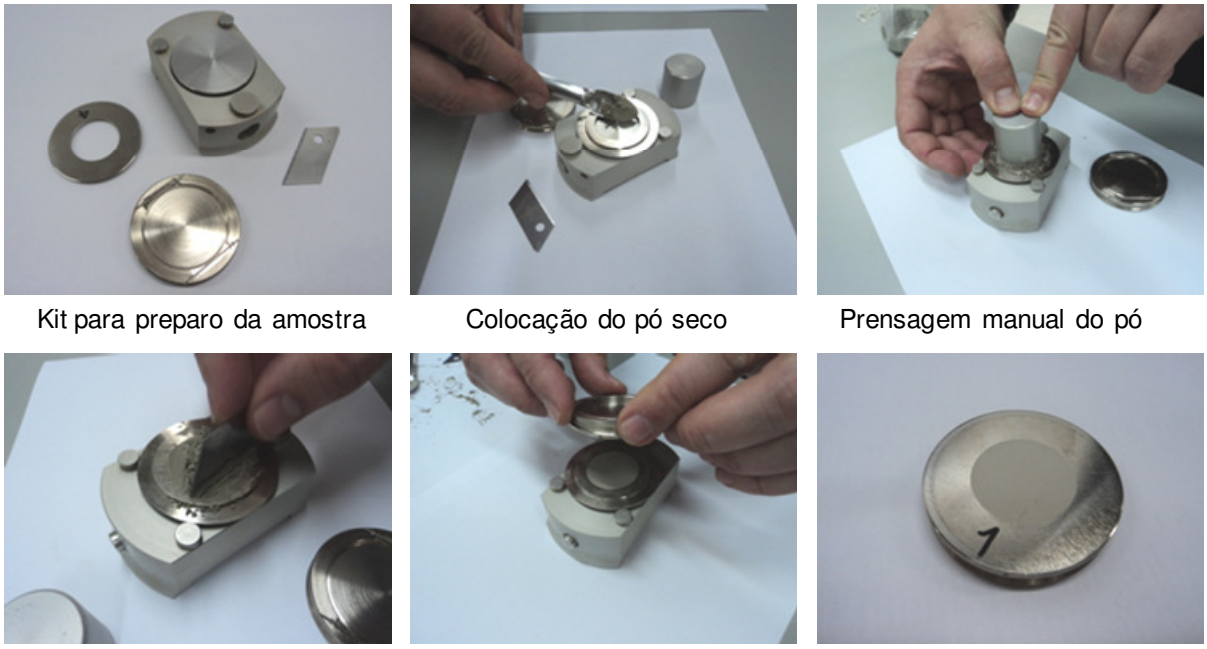
A técnica de infravermelho por transformada de Fourier é mais simples que a técnica convencional, já que não necessita da variação da frequência de luz infravermelha monocromática. Em vez disso a luz IV, com todos os comprimentos de onda da faixa, é guiada através de um interferômetro e, após passar pela amostra, o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de *Fourier* no sinal, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia IV dispersiva. Esta técnica trabalha quase que exclusivamente com ligações covalentes, sendo por isso utilizada para caracterização dos aditivos orgânicos.

5.2.9 Difratometria de raios X

A difração de raios-X foi realizada em um equipamento Empyrean, Panalytical, com detector PIXcel^{3D} conforme ilustrado na Figura 45.

Figura 45. Difratômetro de raios X Empyrean, Panalytical utilizado para caracterização mineralógica do cimento e acompanhamento da formação das fases hidratadas *in situ*.

A amostra de cimento foi avaliada a partir do método de DRX convencional (no pó seco), preparada conforme ilustrado na Figura 46. O cimento seco foi adicionado no porta-amostra, prensado manualmente e nivelado com o auxílio de uma lâmina metálica. O conjunto foi fixado em uma base metálica e a amostra estava pronta para realização do ensaio.



Kit para preparo da amostra | Colocação do pó seco | Prensagem manual do pó

Nivelamento da amostra | Fixação do porta amostra | Amostra pronta para o ensaio

Figura 46. Etapas para a preparação da amostra de cimento.

Os ensaios foram realizados com radiação de cobre, utilizando uma fenda automática de 0,5°, filtro de Níquel e frequencia de *spinning* de 2 segundos por rotação. As medidas foram feitas com passo de 0,013°, permanecendo em cada passo por 60 segundos, no intervalo de 5°< 2θ < 70°.

Já para o acompanhamento da formação das fases *in situ* as amostras foram misturadas, e preparadas conforme ilustrado na Figura 47. Inicialmente, misturou-se a suspensão em um saquinho plástico comum por 1 minuto, adicionou-se o material no porta-amostra, nivelou-se com o auxílio de uma placa plana de vidro, adicionou-se uma película de poli-imida (Kapton®) sobre a pasta e finalizou-se a preparação da amostra fixando-se o Kapton® com um aro polimérico.

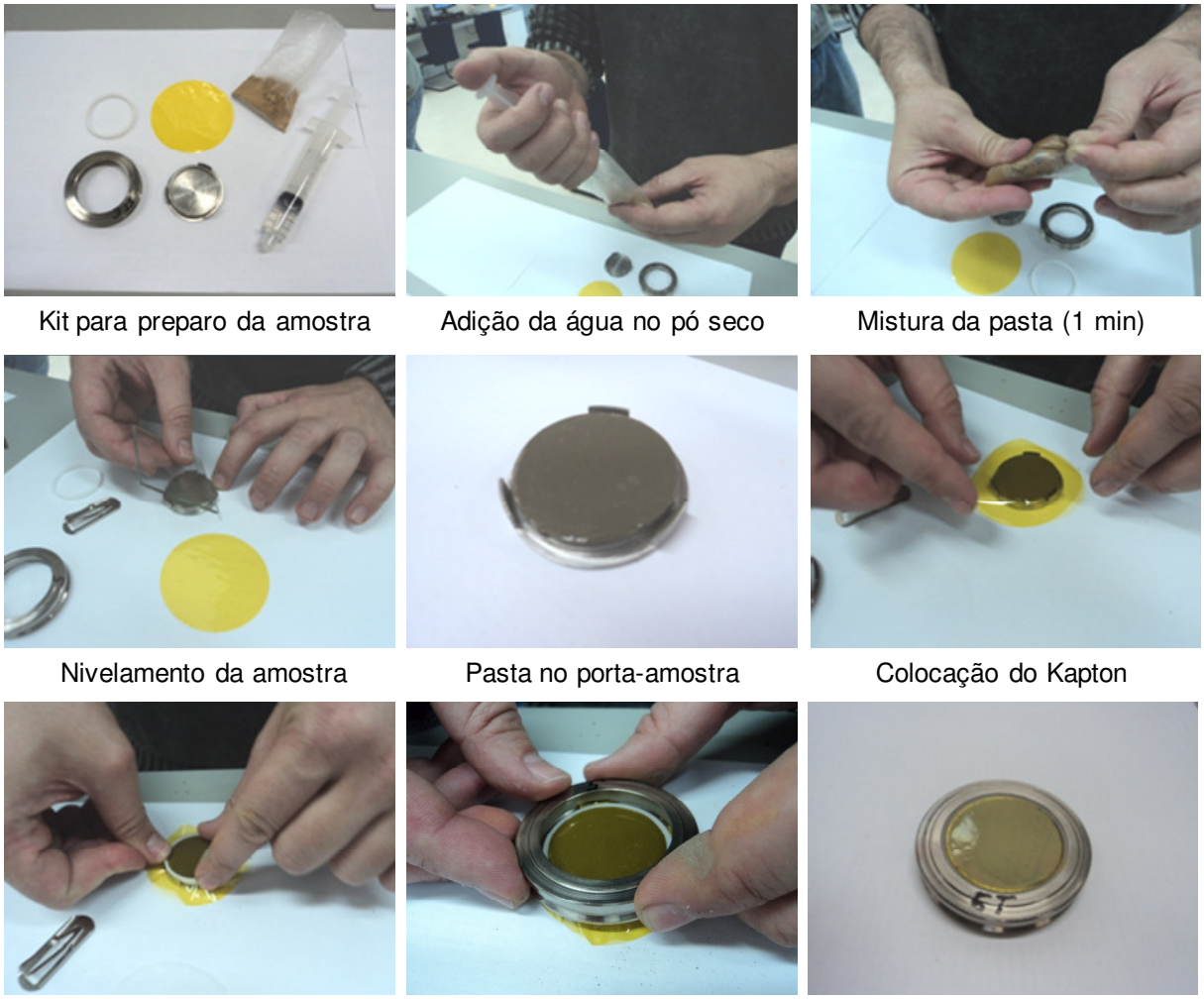


Figura 47. Etapas para preparação das amostras para o acompanhamento da formação das fases *in situ*.

Os ensaios foram realizados com radiação de cobre, utilizando uma fenda automática de 0,5°, filtro de Níquel e frequencia de *spinning* de 2 segundos por

rotação. As medidas foram feitas com passo de 0,026°, permanecendo em cada passo por 100 segundos, no intervalo de 7°< 2θ < 53°, totalizando 12 minutos por varredura.

As alterações na formação das fases foram acompanhadas por 15 horas e os ensaios foram realizados nas pastas com cimento e água (Referência) e com o cimento e o maior teor de incorporador de ar utilizado no trabalho (3,0 g/L). Todos os ensaios foram realizados a 25°C e 38% de umidade relativa.

5.2.10 Concentração micelar crítica dos aditivos

A concentração micelar crítica dos incorporadores de ar foi determinada a partir de titulação potenciométrica com solução dos incorporadores de ar em um equipamento Matec - modelo ESA 9800 – Zeta Potential Analyser, ilustrado na Figura 48.

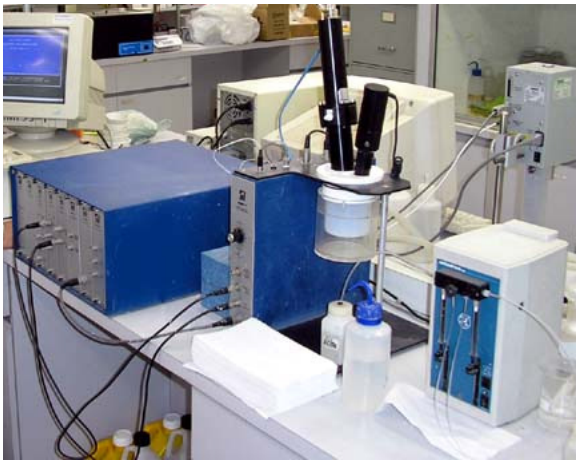


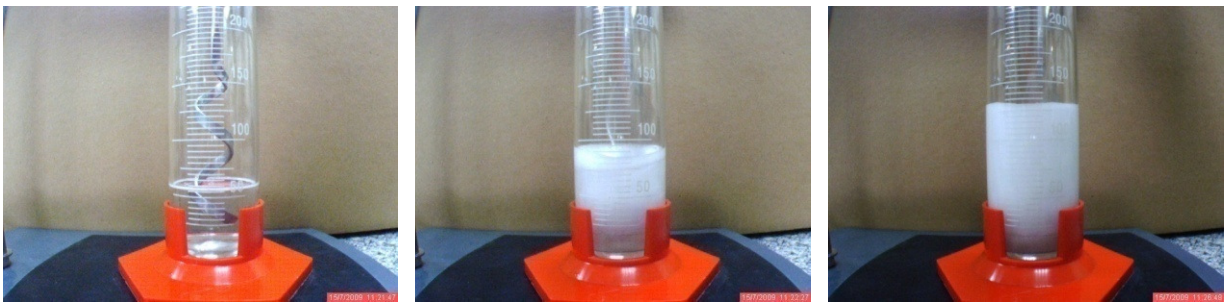
Figura 48. Zeta Meter, Matec - modelo ESA 9800, utilizado no trabalho

Para tanto, foram utilizadas soluções dos aditivos, com concentração de 3,0 g/L. A cada 30 segundos uma alíquota de 0,1 mL era adicionada na água (deionizada ou saturada de íons Ca^{2+}), sob agitação constante e, após a estabilização por 10 segundos era mensurada a condutividade.

5.2.11 Velocidade de incorporação de ar

A velocidade de incorporação de ar e o volume final de espuma foram determinados a partir de acompanhamento fotográfico com o auxílio de uma câmera *Creative*,

modelo VF00070, conectada a um computador. O aparato utilizado no ensaio é ilustrado na Figura 49, conforme desenvolvido por *Takahashi et al* (2009).



(a) (b) (c)

Figura 49. Etapas para a determinação da capacidade espumante dos incorporadores de ar. Em (a) ilustra-se a preparação da 'amostra', em (b) o início da agitação e em (c) o final da agitação, após 5 minutos.

Inicialmente, 50 mL de água (deionizada ou saturada de íons provenientes do cimento) e o incorporador de ar (nas concentrações de 0,2; 1,0; 2,0 ou 3,0 g/L) foram adicionados na proveta, com o misturador desligado. Em seguida iniciou-se a agitação mecânica em um equipamento IKA, Labortechnik RW20, com uma rotação de 1500 rpm e uma hélice tipo espiral. A cada 20 segundos foi capturada uma foto e o ensaio foi acompanhado até 5 minutos de mistura.

5.2.12 Fotometria de chama

Os ensaios de fotometria de chama foram realizados para quantificação dos íons Na^+ e Ca^{2+} em um equipamento Micronal modelo B462, com copo do dreno com mangueiras e válvula reguladora de gás, conforme ilustrado na Figura 50.

Figura 50. Fotômetro de chama utilizado para quantificação de íons Na^+, K^+ e Ca^{2+} nas soluções.

A quantificação dos íons foi feita em soluções de água deionizada ou saturada de íons provenientes do cimento. Em ambos os casos, foram utilizadas soluções puras e aditivadas com incorporador de ar.

5.2.13 Ângulo de contato da gota séssil

O ângulo de contato da gota séssil, com uma superfície lisa não absorvente foi determinado em função do tempo, em um Goniômetro Easy Drop, ilustrado na Figura 51. Em (a) é ilustrado o equipamento e em (b) uma ampliação na região da gota.

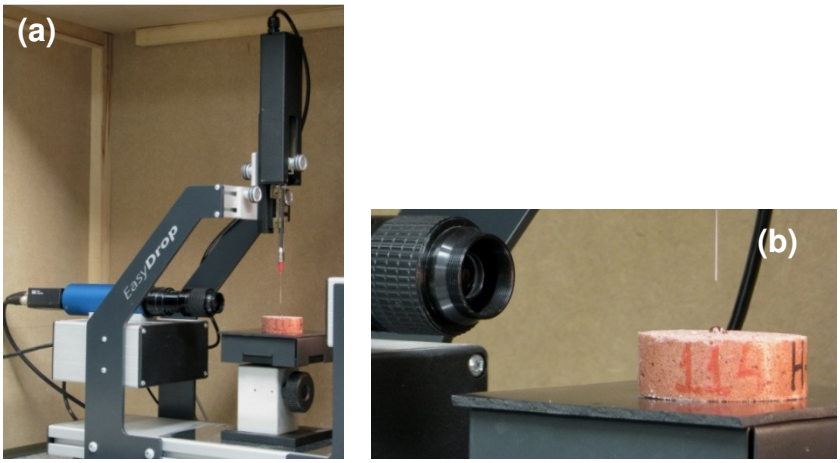
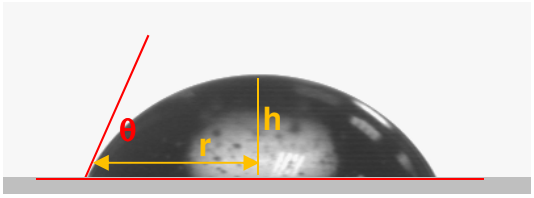


Figura 51. Ilustração do goniômetro utilizado para a determinação do ângulo da gota séssil (a) e um zoom na gota (b) *(Fotos: Mario S. Takeashi).*

A gota foi depositada sobre a superfície por meio de uma micro-seringa, sempre com o volume de 2 µL e fotografada com ampliação em uma lente de baixo aumento, conforme ilustrado na Figura 52. Como o ângulo pode variar se houver escorregamento da gota pela superfície, mesmo não havendo absorção, as medidas foram realizadas em, função do tempo, até 5 minutos de repouso sobre a base.



$$\theta = sen^{-1}\left[\frac{2rh}{r^2 + h^2}\right]$$

<u>onde</u>:

θ = ângulo de contato

r = raio da gota

h = altura da gota

Figura 52. Ilustração da gota séssil e equação para o cálculo do ângulo de contato com a superfície não absorvente.

O valor do ângulo de contato (θ), medido entre a base e a tangente à superfície do líquido no ponto de contato com a base, depende da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido.

Se a gota se esparramar por toda superfície, seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de 0 a 180º.

Quanto maior o ângulo, menor a capacidade de molhamento, conforme apresentado na Figura 53 e, teoricamente, menor a capacidade de geração de espuma.

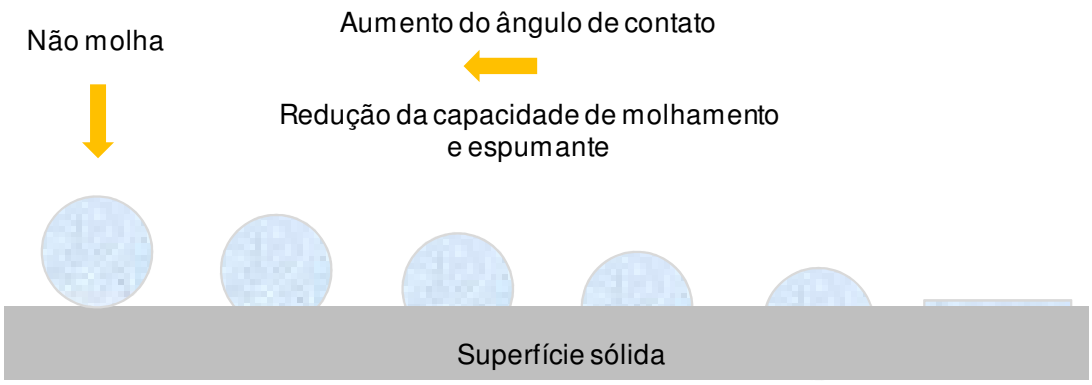


Figura 53. Variação do ângulo de contato da gota com a superfície.

5.2.14 Densidade e ar incorporado

A avaliação da densidade e do ar incorporado na pasta e na argamassa foi realizada a partir do método gravimétrico, seguindo a norma técnica NBR 13278/05, com base no teor de água utilizado na mistura e na densidade real dos pós, obtidas por picnometria de gás He. As pastas foram preparadas conforma descrito ateriormente, no item 5.2.2.

5.2.15 Calorimetria de Condução Isotérmica

A quantificação do fluxo de calor durante a reação de hidratação do cimento foi realizada em um calorímetro de condução isotérmica TAMAir, com controle preciso de temperatura.

As amostras foram processadas misturando-se o pó com a água em um cadinho de porcelana, com o auxílio de uma espátula tipo pão duro, de silicone, durante 1 minuto e o início do ensaio se deu 3 minutos após o início da mistura. Todas as

avaliações foram realizadas com controle preciso da temperatura a 10, 25 ou 40°C, durante 48 horas, no equipamento ilustrado na Figura 54.

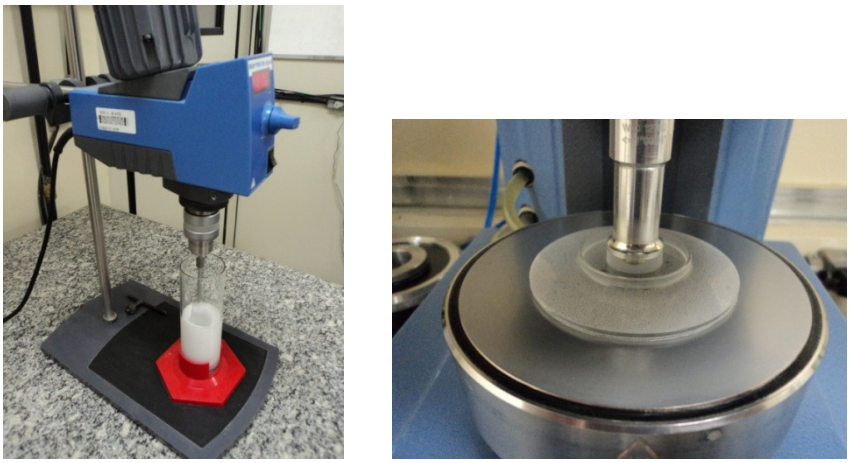
Figura 54. Preparação das amostras para realização dos ensaios de calorimetria de condução isotérmica *(Fotos: Mario S. Takeashi)*.

5.2.16 Reometria Rotacional da espuma aquosa

As espumas aquosas foram caracterizadas no reômetro AR550, TA *Instruments*, ilustrado mais adiante na Figura 56, utilizando-se geometria tipo cone-placa.

A espuma foi obtida a partir de agitação por cinco minutos de uma solução de água deionizada e incorporador de ar (3,0 g/L), conforme ilustrado na Figura 55a e descrito anteriormente no item 5.2.11.

Em seguida, cerca de 1,5 mL foram adicionados no equipamento e o ensaio de fluxo contínuo foi aplicado. Foi utilizada uma geometria cônica de acrílico com 1º de inclinação desde o meio até a parte externa, com 60 mm de diâmetro, conforme ilustrado na Figura 55b. A taxa de cisalhamento foi variada de 0 a 100s^{-1} com retorno a zero, ensaios realizados com controle de temperatura a 10, 25 ou 40ºC.



(a) (b)

Figura 55. Obtenção da espuma aquosa (a) para avaliação no reômetro AR550, com o ensaio tipo cone-placa (b).

5.2.17 Reometria Rotacional e Oscilatória das pastas

Para avaliação do perfil reológico e da consolidação das pastas sob condição de fluxo ou oscilação, foi utilizado o equipamento ilustrado na Figura 56. As pastas foram processadas conforme apresentado anteriormente no item 5.2.2

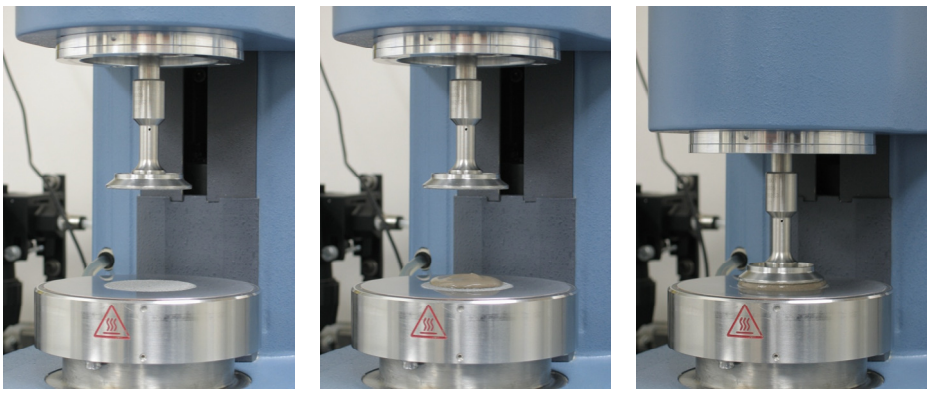


Figura 56. Reômetro AR550, TA *Instruments*, utilizado para realização dos ensaios de fluxo e oscilatório das pastas e das espumas aquosas *(Fotos: Mario S. Takeashi)*.

Aproximadamente 2 mL de pasta foi colocada no reômetro e submetida a um esmagamento entre as placas paralelas até atingir o espaçamento de 1 mm (*gap*). Todos os ensaios reológicos tiveram início com tempo de 15 minutos após o início da mistura dos materiais secos com a água. Inicialmente realizou-se um ensaio de fluxo contínuo, com a taxa de cisalhamento variando de 0 a 400s^{-1} e retornando a 0 (Figura 57a) e, em seguida, o ensaio oscilatório com frequência de 1 Hz e deformação de 10^{-4} (Figura 57b) foi acompanhado por 2 horas. Estes parâmetros foram utilizados no ensaio oscilatório para garantir avaliação da cinética de consolidação na região viscoelástica linear (RVL) da pasta e evitar o rompimento da estrutura durante o ensaio [BETIOLI et al, 2010].

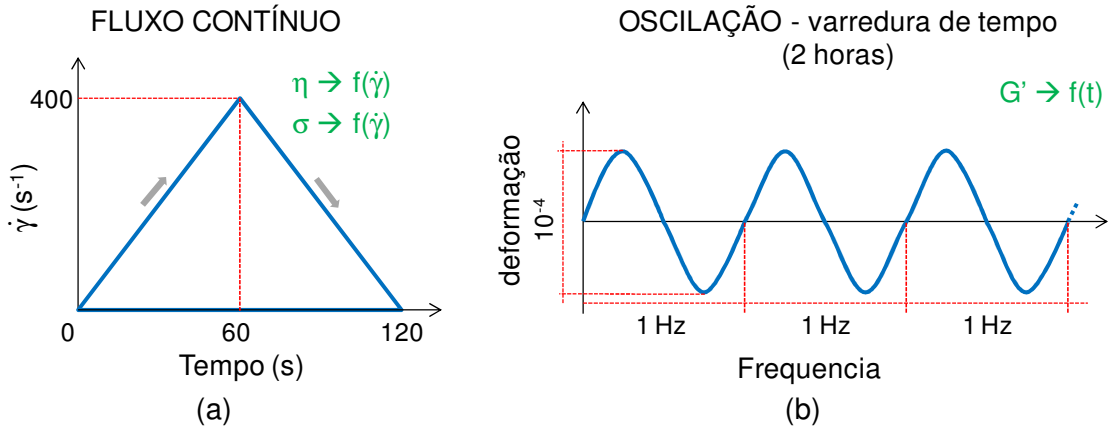


Figura 57. Ilustração dos ensaios de fluxo (a) e oscilatório (b).

Na primeira etapa do ensaio pode-se ter informações sobre a viscosidade e a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aplicada, enquanto que na segunda parte do ensaio, obtém-se o módulo de armazenamento elástico, ou componente elástica (G') e módulo de perda de viscosa, ou componente viscosa (G") das pastas em função do tempo.

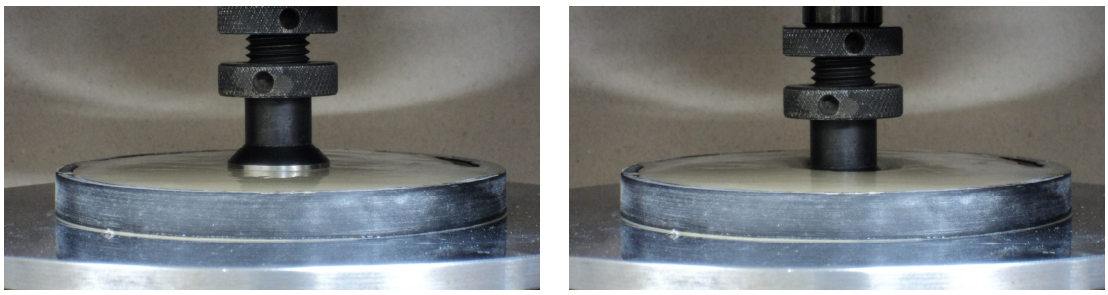
5.2.18 Squeeze flow

A compressão uniaxial das amostras de pasta ou argamassa foi realizada em uma máquina universal de ensaios, Instron, modelo 5569, com controle de deslocamento do atuador de 0,1 mm/s.

5.2.18.1 Pasta

No caso das pastas, os ensaios foram realizados em amostras de 10 mm de espessura e 101 mm de diâmetro. A compressão uniaxial foi realizada com as amostras confinadas, sem tirar o molde, mas devido à relação entre o diâmetro do confinamento (101 mm) e o diâmetro do punção (25,2 mm), não houve interferência do efeito parede.

Na Figura 58 é apresentada a ilustração do ensaio realizado, no início (a) e no final da avaliação (b).



(a) (b)

Figura 58. Ensaio de *squeeze flow* realizado nas pastas cimentícias, utilizando-se punção de 1 polegada e confinamento da amostra. Em (a) ilustra-se o início do ensaio e em (b) o final.

Nesta fase do trabalho, além do tipo e do teor de aditivo, as amostras foram também caracterizadas em função da temperatura a 10, 25 ou 40°C. Por isso, as amostras moldadas foram mantidas na condição climática desejada até início do ensaio.

5.2.18.2 Argamassa

Nas argamassas o ensaio de *squeeze flow* também foi realizado em amostras com 10 mm de espessura e 101 mm de diâmetro. No entanto, neste caso, o molde utilizado para a preparação da amostra foi retirado e o punção apresentou o mesmo diâmetro da amostra. As etapas para a preparação da amostra são ilustradas na Figura 59, desde a adição da argamassa no molde até a amostra pronta.

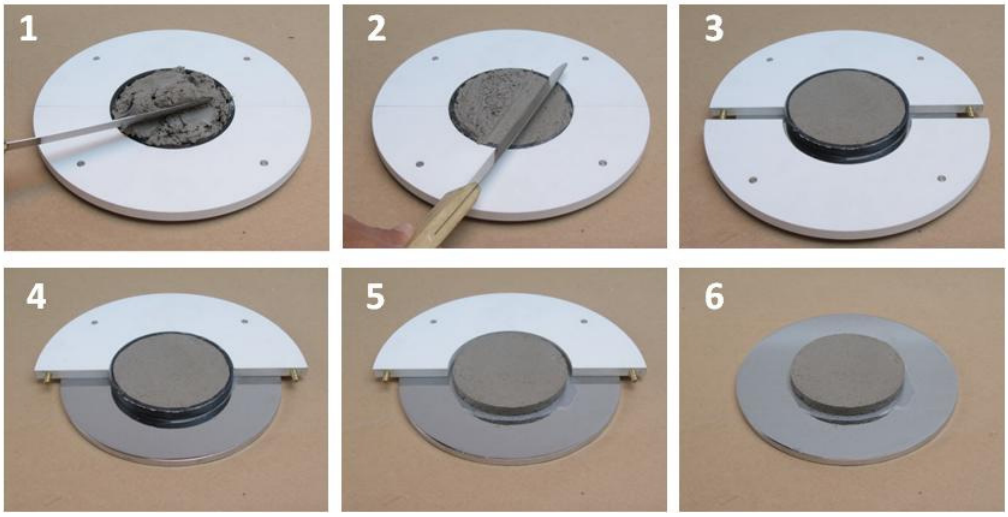
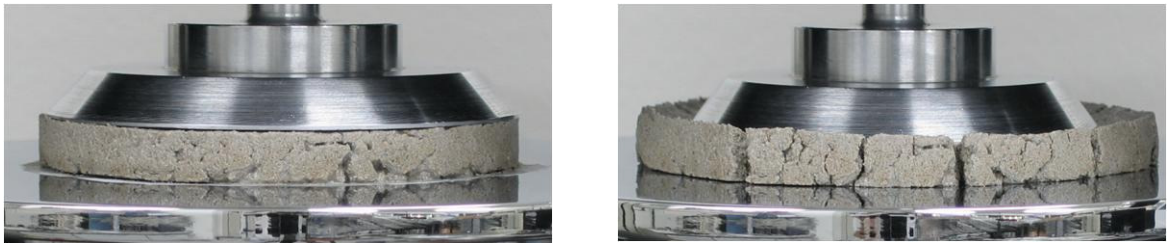


Figura 59. Etapas da preparação da amostra de argamassa para ensaio de squeeze flow. 1 – adição da argamassa no molde, 2 – nivelamento da amostra, 3 e 4 – retirada do gabarito, 5 – retirada do molde e 6 – amostra pronta para o ensaio *(Fotos: Mario S. Takeashi)*.

O material é colocado na máquina de ensaios universal, e o teste é realizado conforme ilustrado na Figura 60, quantificando-se a carga em função do deslocamento.

Em (a) é apresentada a ilustração do início do teste e em (b) após a aplicação da carga compressiva. Diferente dos testes realizados para as pastas, a caracterização das argamassas foi realizada somente à temperatura ambiente.



(a) (b)

Figura 60. Ilustração do ensaio de *squeeze flow* em argamassas. Em (a) é apresentado o início do ensaio e em (b) a situação da amostra após a aplicação da carga compressiva.

5.2.19 Porosidade – método de imersão de Arquimedes

A porosidade dos materiais cimentícios curados por 7 dias foi avaliada a partir da imersão da amostra em água, segundo o ensaio de Arquimedes. Inicialmente as massas das amostras secas (m_s) foram anotadas, e os corpos-de-prova imersos em água e submetidos a vácuo por cerca de 2 horas para forçar sua intrusão nos poros. Em seguida, as amostras foram pesadas imersas (m_i) e úmidas (m_u) e as porosidades calculadas a partir das equações 13 e 14:

$$\mathrm{PA}\ (\%) = \frac{\mathrm{m_u} - \mathrm{m_i}}{\mathrm{m_u} - \mathrm{m_s}} \mathrm{x}\ 100\% \qquad \text{eq. 13}$$

$$\mathrm{PT}\ (\%) = \left(1 - \rho_{\mathrm{REL}}\right) \mathrm{x}\ 100\% \qquad \text{eq. 14}$$

onde PA é a porosidade aparente, PT é a porosidade total e ρ_{REL} é a densidade relativa do cimento (ou resultante dos pós que compõem as argamassas).

5.2.20 Resistência à tração na Compressão Diametral

A resistência à tração na compressão diametral de pastas e argamassas foi determinada em uma máquina de ensaio universal, Instron, modelo 5569. O ensaio foi realizado seguindo a norma técnica NBR 7222/94.

Os corpos-de-prova das pastas apresentaram uma relação diâmetro/altura de 5:1 e das argamassas de 5:2. Foi colocado papel (tipo cartolina) entre o corpo-de-prova e o prato metálico para evitar o contato direto.

O teste foi realizado com controle de carregamento contínuo com uma carga de 0,05 ± 0,02 MPa/s, evitando o impacto sobre a material avaliado.

Um esquema ilustrativo do ensaio é apresentado na Figura 61 e na equação 13 é apresentado o cálculo realizado para a determinação da resistência mecânica (σ_{CD}, tração na compressão diametral).

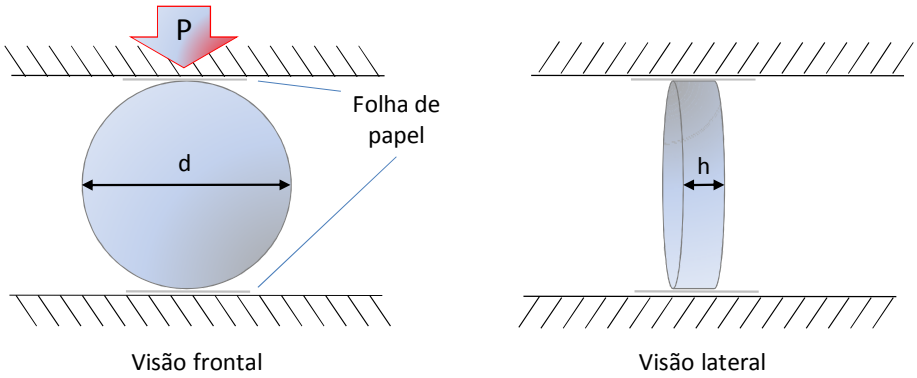


Figura 61. Ilustração do ensaio de compressão diametral para determinação da resistência à tração.

$$\sigma_{CD} = \frac{2.P}{\pi.d.h} \qquad \text{eq. 13}$$

onde P é a carga na ruptura (N), d é o diâmetro da amostra (m) e h é a altura (m).

5.2.21 Porosimetria de intrusão de Hg

A distribuição dos poros nas amostras de pasta curadas por 7 dias foi quantificada em um porosímetro de mercúrio Micromeritics, AutoPore III, modelo 9410, com intervalo de tamanho de poros de 0.006 a 360 µm, range de pressão de 0 a 4081 Bar e resolução de intrusão < 0.1 µL/g, ilustrado na Figura 62.

Figura 62. Ilustração do porosímetro de intrusão de mercúrio, Micromeritics, Autopore III, modelo 9410.

5.2.22 Módulo de Elasticidade Dinâmico

A medida foi realizada de acordo com a norma técnica brasileira NBR 15630 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação da onda ultra-sônica.

Para tanto, foi utilizado um equipamento denominado 'pulso-eco' (*Pundit*), com transdutores de freqüência 200 kHz e secção transversal circular com diâmetro de 20 mm (acoplados com gel na superfície dos corpos-de-prova), conforme ilustrado na Figura 63.

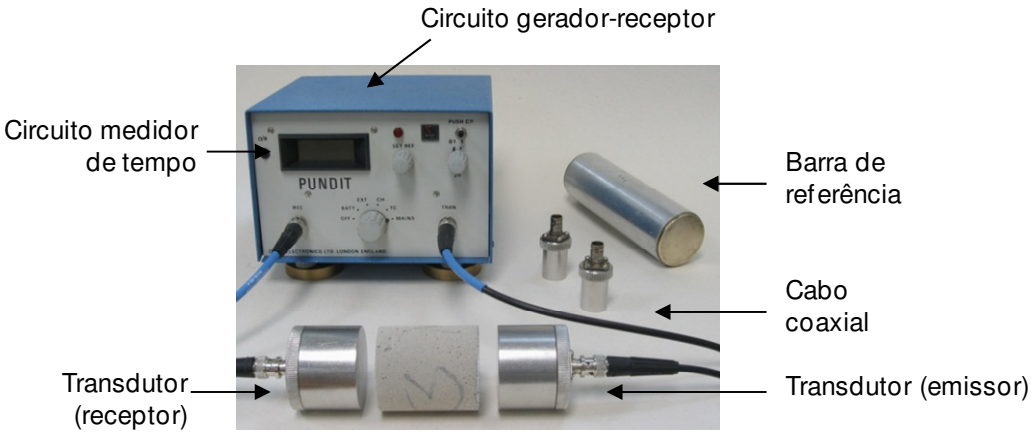


Figura 63. Equipamento de ultrassom utilizado para determinação do módulo de elasticidade dinâmico *(Fotos: Mario S. Takeashi).*

Um pulso elétrico de baixa frequencia ultrassônica é emitido pelo gerador e transformado em onda de choque numa faixa entre 54 kHz e 1 MHz no transdutor (emissor). O sinal, após 'passar' pelo material a ser avaliado, é recebido no transdutor (receptor) e o tempo decorrido em tal percurso é quantificado.

O contato entre os transdutores e o corpo-de-prova é feito com o uso de um gel apropriado para transmissão ultrassônica, normalmente utilizado em exames de diagnósticos médicos e ultrassom.

Os corpos-de-prova avaliados apresentavam diâmetro de 50 mm e 20 mm espessura, diferente do que é estabelecido pela norma técnica, e foram curados por 7 dias nas temperaturas de 10, 25 e 40 ℃.

5.2.23 Resistência de Aderência à tração

Os ensaios foram realizados utilizando um dinamômetro digital, Imada, modelo ATX-500 DPU e célula de carga de 5 kN, Dynatest, com precisão de 1,0 N. O conjunto foi acoplado a um suporte com tripé, conforme ilustrado na Figura 64.

Os corpos-de-prova foram moldados diferente da forma convencional, na qual segue normalização técnica. Tal metodologia foi desenvolvida para evitar a etapa de corte e provável geração de tensões durante a preparação da amostra.

Inicialmente, o substrato padrão foi lavado e seco por 48 horas, pois havia muito material pulverulento sobre a superfície. Moldes com 50 mm de diâmetro e 20 mm de espessura foram colocados sobre o substrato (8 em cada placa), conforme ilustrado na Figura 65a e as argamassas adicionadas em duas etapas: metade do molde foi preenchido e foram dados 20 golpes para compactação, com auxílio de um pistilo metálico. Em seguida, o restante do molde foi completado, compactado com mais 20 penetrações do pistilo e a superfície nivelada com o auxílio de uma espátula metálica.

Figura 64. Dinamômetro utilizado para ensaio de arrancamento.

Como, em estudo prévio, foi observado que havia muita variação dos resultados em função do substrato padrão, na mesma placa foram moldadas argamassas com diferentes composições para reduzir o efeito da variabilidade.

As amostras foram curadas por 7 dias em ambiente com 98% de umidade relativa e 25 ± 2ºC. Após a desmoldagem as pastilhas de alumínio foram coladas nos corpos-de-prova, utilizando-se massa plástica, conforme ilustrado em (b), aguardando-se cerca de 3 horas para a completa secagem e início da realização dos ensaios.

(a) (b)

Figura 65. Ilustração das etapas de moldagem utilizadas para preparação dos corpos-de-prova para ensaio de arrancamento. Em (a) está o substrato padrão com os moldes de 50 mm de diâmetro e 20 mm de espessura e em (b) as amostras moldadas com as pastilhas de alumínio coladas.

5.2.24 Permeabilidade das pastas

A permeabilidade ao ar das pastas foi estimada a partir da técnica desenvolvida por *Innocentini et al*. (2009) ajustada pela equação de *Forchheimer* (equação 14), que representa uma relação parabólica entre o gradiente de pressão (ΔP), e a velocidade de percolação do ar (v_s) em cada meio poroso, no equipamento ilustrado na Figura 66a.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \qquad \text{eq. 14}$$

L é a espessura da amostra, μ é a viscosidade do fluido e ρ é a densidade do fluido.

O termo $\mu v_s/k_1$ ilustra os efeitos viscosos da interação fluido-sólido, enquanto que o termo $\rho v_s^2/k_2$ representa os efeitos inerciais.

Para fluidos compressíveis (gases e vapor) a diferença de pressão foi calculada a partira da equação 15:

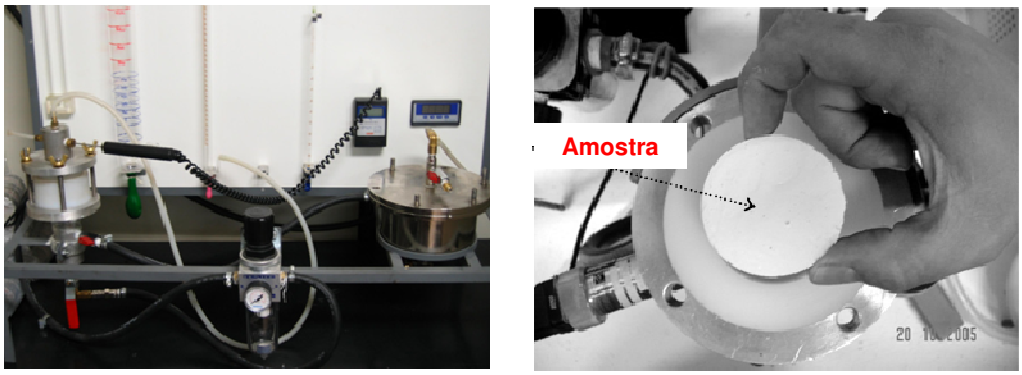
$$\Delta P = \frac{P_e^2 - P_s^2}{2P} \qquad \text{eq. 15}$$

onde P_e e P_s são, respectivamente a pressão absoluta do fluido na entrada e na saída da membrana.

A permeabilidade das pastas foi expressa em valores de k_1 (m^2) – constante de permeabilidade *Darciana*, e de k_2 (m) – constante de permeabilidade *não-Darciana*, que representa as interações do ar com meio poroso.

A pasta endurecida, com a lateral vedada com cola de silicone, foi colocada em um porta-amostra (Figura 66b), o qual foi cuidadosamente fechado para evitar a geração de fissuras na amostra, visando forçar a passagem do ar somente pelo interior da mesma. Antes do início das leituras, o ar foi percolado pelo corpo-de-prova por 5 minutos sob baixa pressão (dependente da permeabilidade de cada amostra).

As amostras foram preparadas conforme descrito no item 5.2.2 e curadas por 7 dias nas temperaturas desejadas (10, 25 ou 40°C) com ambiente saturado de umidade. Em todos os casos, os cilindros apresentavam diâmetro de 50 mm e espessura de 10 mm. Após a cura úmida, as amostras foram secas em estufa à 60ºC por 1 dia.

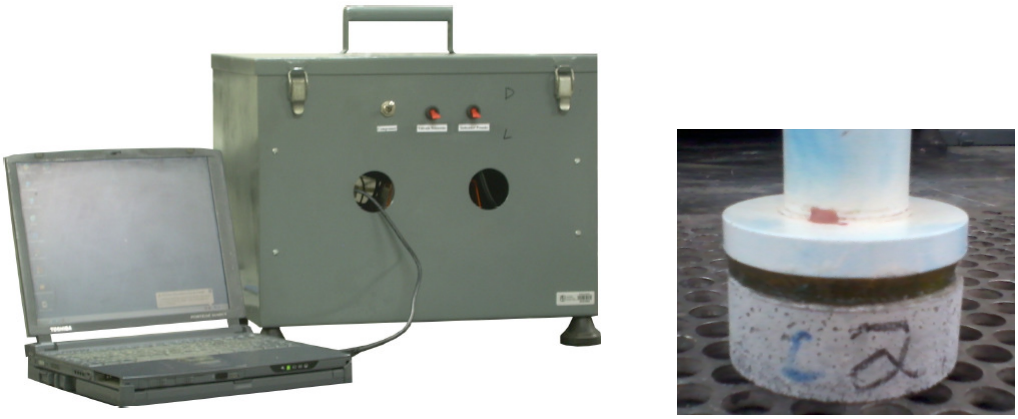


(a) (b)

Figura 66. Permeâmetro utilizado para os ensaios na pasta endurecida (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra utilizado na avaliação das pastas e argamassas.

5.2.25 Permeabilidade das argamassas – *vacuum-decay*

A permeabilidade ao ar das argamassas foi estimada a partir da técnica de *vacuum-decay* [TORRENT, 1992 e 1995], num equipamento (Figura 67) desenvolvido *Innocentini* (projeto CNPq número 474155/2004-8), inicialmente para medida de permeabilidade em materiais cerâmicos. No entanto, uma réplica foi desenvolvida/adaptada com a finalidade de avaliar, também revestimentos de argamassa.



(a) (b)

Figura 67. Equipamento para avaliação da permeabilidade de superfície, *vacuum-decay* (a) e ilustração da amostra sendo ensaiada (b).

O equipamento consiste basicamente em uma bomba de vácuo ligada a uma câmara de sucção de nylon que fica em contato com uma superfície da argamassa, onde é formada, inicialmente, uma região de pressão negativa.

Quando a bomba de vácuo é ligada, um transdutor registra as variações de pressão ao longo do tempo de ensaio e os dados são coletados em uma placa aquisitora ligada ao computador.

Uma válvula solenóide restringe o fluxo do ar somente no sentido da argamassa à bomba de vácuo, para permitir que a recuperação de pressão na câmara aconteça apenas de uma face à outra do corpo-de-prova.

Para realização dos ensaios a ventosa, ilustrada na Figura 67b, foi fixada ao corpo-de-prova com massa de calafetar, visando evitar a entrada de ar durante o teste Acionou-se, então, a bomba de vácuo, até a estabilização da pressão negativa, na qual foi mantida por cerca de 1 minuto. Após esse tempo, a bomba de vácuo foi desligada e tempo de decaimento da pressão quantificado.

Os resultados de k_1 foram obtidos a partir da equação de *Forchheimer* (equação 14) considerando, para efeito de simplificação, duas hipóteses: compressibilidade desprezível do gás e utilização apenas do termo linear.

5.2.26 Observação e análise da microestrutura

As análises micrográficas das pastas endurecidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 KeV equipado com o microanalisador EDAX modelo DX-4.

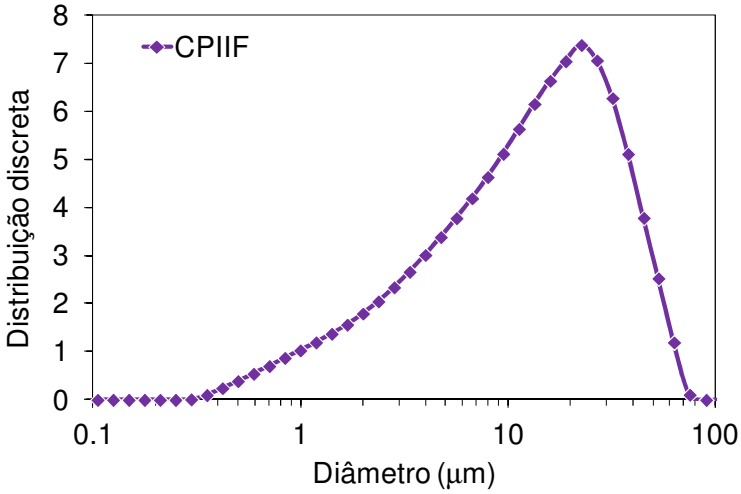
As fotos da microestrutura das argamassas foram tiradas em um microscópio ótico Hirox, modelo KH7700, com aumentos de 50 e 400 vezes.

5.3 Materiais utilizados

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram fornecidas por fabricantes de argamassas das regiões sul e sudeste do Brasil, sendo, portanto comumente empregadas em formulações de argamassas industrializadas.

5.3.1 Cimento

Foi utilizado o cimento CPIIF-32, marca Cimpor, com distribuição granulométrica conforme ilustrado na Figura 68, e algumas propriedades físicas apresentadas na tabela abaixo.



Propriedade	CPIIF
Densidade real (g/cm³)	3,00 ± 0,10
Área específica (m²/g)	1,75
Área superficial volumétrica (m³/g)	5,25
Porosidade de empacotamento (%)	18,9
d_{10} (µm)	2,2
d_{50} (µm)	11,2
d_{90} (µm)	30,3
$d_{médio}$ (µm)	14,1

Figura 68. Distribuição granulométrica do cimento utilizado no trabalho. Na tabela são apresentadas algumas características físicas medidas (densidade real e área específica) ou estimada (área superficial volumétrica)

Este tipo de cimento foi escolhido porque no início das atividades, na região sudeste do Brasil as argamassas eram formuladas, predominantemente, com o cimento com adição de filer. No entanto, o que se tem notado, a partir de depoimentos dos fabricantes é que a escolha tem dependido da disponibilidade do insumo sendo, no caso da falta do cimento com filer, utilizado o cimento composto com escória.

Na Tabela 5 é apresentada a composição físico-mecânica do cimento obtida a partir de ensaios normalizados realizados na Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, para controle de qualidade do insumo coletado na empresa fabricante, sendo constatado que todos os requisitos avaliados estavam dentro das conformidades normativas.

Tabela 5. Caracterização física do cimento CPIIF-32 de acordo com as referidas normas técnicas e resistência mecânica após 3, 7 e 28 dias de cura.

Ensaios	**Métodos de ensaio**	**Resultados**	**Limites da NBR 11578/91**
Finura – resíduo na peneira 75µm (%)	NBR 11579/91	0,1	≤ 12%
Água da pasta de consistência normal (%)	NBR NM 43/03	28,4	***
Início de pega (h:min)	NBR NM 65/03	4:45	≥ 1 hora
Fim de pega (h:min)	NBR NM 65/03	6:15	≤ 10 horas
Expansibilidade de Le Chatelier – a quente (mm)	NBR 11582/91	0,5	≤ 5 mm
Resistência a compressão (MPa) – NBR 7215/96			
Idade (dias)	**Média**	**Desvio**	**Limites da NBR 11578/91**
3	17,4	1,7	≥ 10 MPa
7	24,3	2,1	≥ 20 MPa
28	38,3	3,7	≥ 32 MPa

Na Tabela 6, é apresentada a análise química do cimento com os limites estabelecidos pela NBR 11578/91. Para execução de tais ensaios foram empregados métodos clássicos, conforme indicação da referida norma, ou seja, gravimétricos, titrimétricos e gasométricos [QUARCIONI, 2008].

Tabela 6. Composição química do cimento CPIIF-32

Ensaios	**Métodos de ensaio**	**Resultados % em massa**	**Limites da NBR 11578/91**
Perda ao fogo – PF	NBR NM 18/04	*8,83*	≤ 6,5%
Dióxido de silício total – SiO_2	PO-GT-5034 rev05	16,35	***
Óxido de alumínio – Al_2O_3	PO-GT-5034 rev05	3,50	***
Óxido de Ferro – Fe_2O_3	PO-GT-5034 rev05	4,25	***
Óxido de cálcio total – CaO	PO-GT-5034 rev05	55,60	***
Óxido de magnésio – MgO	NBR NM 11-2/04	5,98	≤ 6,5%
Anidrido sulfúrico – SO_3	NBR NM 16/04	2,26	≤ 4,0%
Óxido de sódio – Na_2O	PO-GT-5034 rev05	0,08	***
Óxido de potássio – K_2O	PO-GT-5034 rev05	0,24	***
Anidrido carbônico – CO_2	NBR NM 20/04	*8,66*	≤ 5,0%
Resíduo insolúvel – RI	NBR NM 15/04	2,32	≤ 2,5%
Óxido de cálcio livre – CaO (livre)	NBR NM 13/04	1,58	***

Foi constatada a predominância de óxidos de cálcio (55,6%) e de silício (16,3%). A perda ao fogo (8,8%) e a quantidade de anidrido carbônico (8,7%) não estão em conformidade com os limites estabelecidos pela NBR 11578/91. No entanto, tais anomalias foram informadas ao fabricante, para alteração no processo produtivo.

Na Figura 69 é apresentada a análise termogravimétrica (ATG) do cimento utilizado no trabalho.

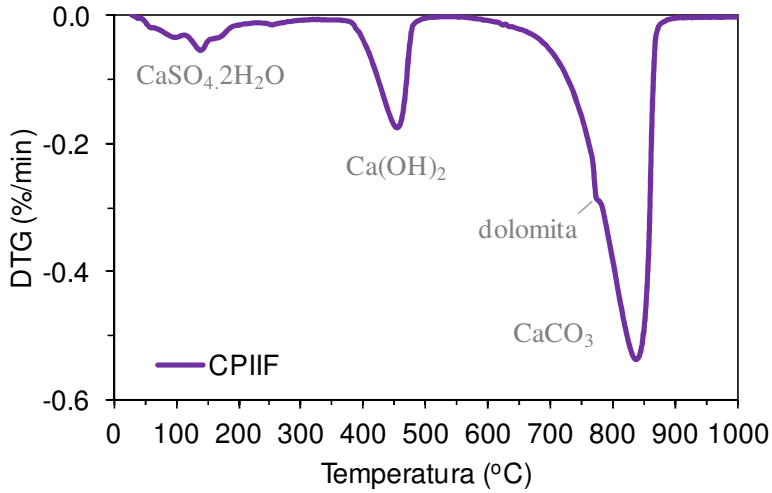


Figura 69. Análise termogravimétrica do cimento anidro

A perda de massa até 220°C equivale à decomposição da gipsita (0,8%). Entre 400 e 500°C a perda de massa é referente à decomposição da *portlandita* (4,6%) e entre 650 e 900°C há perda de massa referente à decomposição dos carbonatos de cálcio e de magnésio (11,6%).

5.3.2 Areias

Para a formulação das argamassas foram utilizadas areias provenientes de rocha calcária britada proveniente de Itaú de Minas – MG, com as distribuições granulométricas apresentadas na Figura 70. Somente a título ilustrativo, ao fundo é apresentada a distribuição granulométrica do cimento.

Ambas as areias apresentam densidade real 2,79 g/cm³, quantificada por picnometria de gás He. A areia fina apresenta área superficial específica 0,32 m²/g e a média 0,19 m²/g, quantificadas pelo método BET.

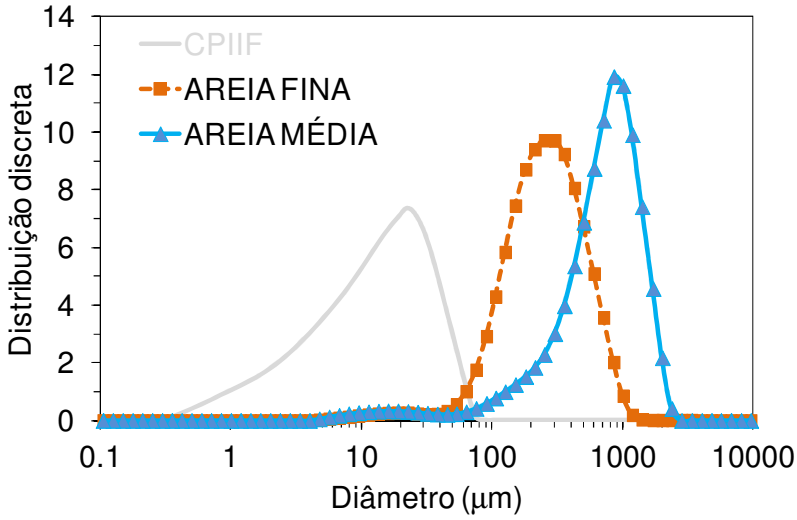
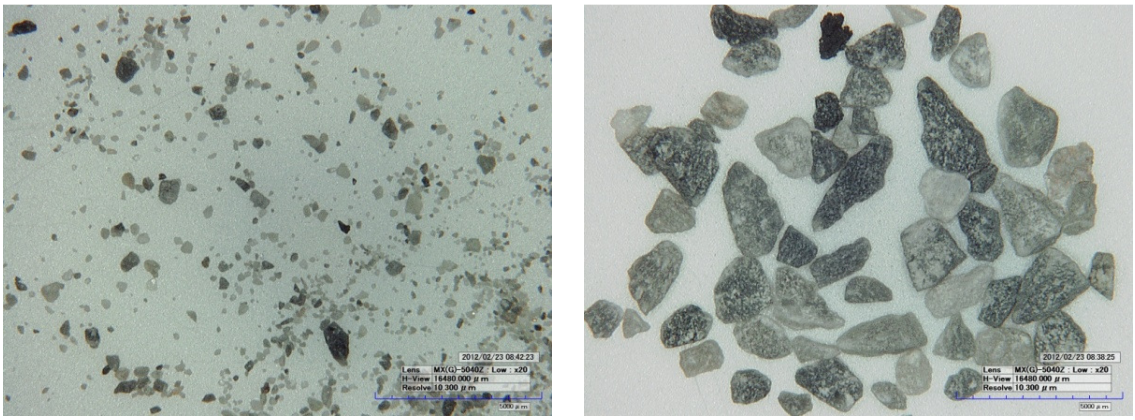


Figura 70. Distribuição granulométrica das areias utilizadas na formulação das argamassas. Somente a título ilustrativo, é apresentada a distribuição granulométrica do cimento.

Na Figura 71 são apresentadas as fotos das areias fina (a) e média (b) com aumento de 20 vezes, para exemplificar a morfologia angulosa das mesmas, gerada após a britagem. Tais morfologias são consideradas ruins para a formulação de argamassas, pois afetam o fluxo de maneira indesejada. Quanto maior a esfericidade menor o impacto no fluxo.



(a) (b)

Figura 71. Ilustração da morfologia das areias fina (a) e média (b)

5.3.3 Incorporador de ar

Os incorporadores de ar utilizados apresentam caráter aniônico e tem como princípio ativo moléculas à base de Lauril Sulfato de Sódio (ou Dodecil Sulfato de Sódio, ou ainda, Alquil Sulfato de Sódio), comumente empregados em composições de

argamassas industrializadas e em outros setores da indústria. A ilustração da molécula base do incorporador de ar é apresentada na Figura 72.

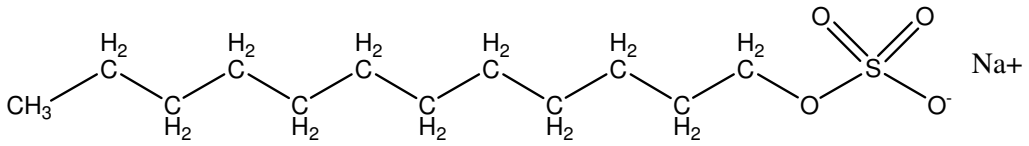


Figura 72. Representação da molécula de lauril sulfato de sódio.

A molécula apresenta uma cadeia principal com 12 átomos de carbono, ligados a um grupo sulfato, resultando em caráter anfipático (uma região hidrofílica – solúvel em meio aquoso, e uma região hidrofóbica – insolúvel em água, porém solúvel em lipídios e solventes orgânicos), requerido para a função de espumação.

Visto que apresentam moléculas com a mesma base, neste trabalho os aditivos foram referenciados como TX e ES, em referência aos nomes comerciais dos produtos, Texapon e Esapon, respectivamente.

A partir da análise termogravimétrica apresentada na Figura 73, foi possível definir duas famílias de incorporadores de ar:

- TX: apresenta decomposição somente até 300°C, ilustrando a presença de 100% de material orgânico na molécula; e
- ES: além da perda de massa característica de materiais orgânicos, apresenta decomposições na faixa de 600 a 800°C, mostrando a presença de carga mineral na composição.

Tal carga mineral no aditivo ES é calcita ($CaCO_3$) e representa cerca de $^1/_3$ da massa total do incorporador de ar. Portanto, neste caso, somente 67% do aditivo será ativo durante a espumação.

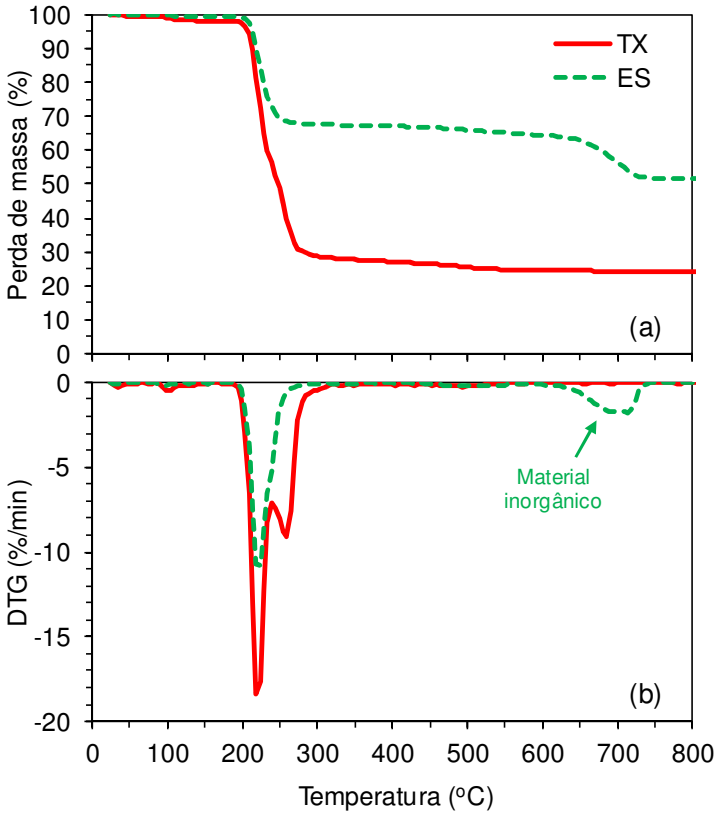


Figura 73. Análise termogravimétrica dos incorporadores de ar. Em (a) é ilustrada a perda de massa em função da temperatura e em (b) a derivada – DTG.

Na Figura 74 são apresentados os resultados do ensaio de infravermelho, juntamente com as principais regiões de frequências de vibrações das moléculas (Tabela 7). Os aditivos foram diferenciados pelas frequências de vibrações quantificadas entre 850 e 900 cm^{-1} (deformação angular CO_3) e 1300 e 1500 cm^{-1} (Estiramento assimétrico C-O), em destaque na tabela.

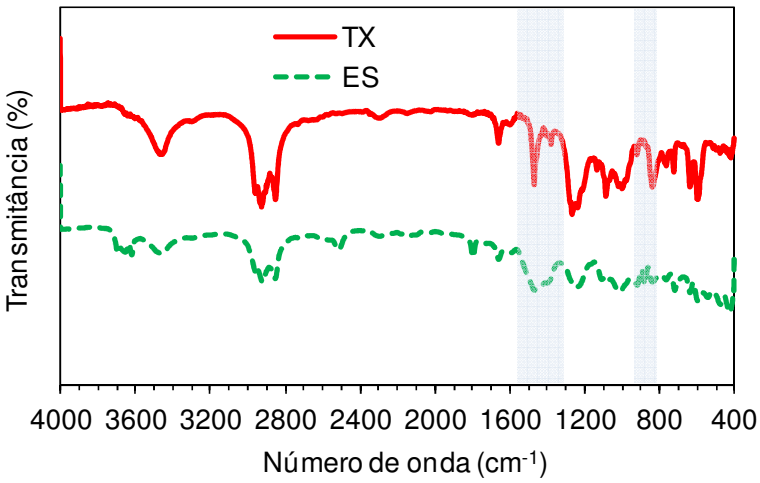


Figura 74. Espectro de infravermelho dos incorporadores de ar.

Tabela 7. Regiões de frequências de vibrações das moléculas

Região (cm^{-1})	***Atribuição***
850 – 900	***Deformação angular CO_3***
960 – 1100	Estiramento simétrico SO_3^-
1160 – 1300	Deformação angular assimétrica OSO_3^-
1170 – 1320	Estiramento assimétrico OSO_3^-
1200 – 1250	S-O (sulfato)
1300 – 1500	***Estiramento assimétrico C-O***
1440 - 1485	Deformação angular CH_2
1550 – 1700	Deformação angular H-O-H
2800 – 3000	Estiramento axial C-H (cadeia alifática)
3000 – 3500	Estiramento axial O-H

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados e discussões foi dividida em três etapas:

i. Caracterização dos incorporadores de ar na fase aquosa;
ii. Avaliação das propriedades de pastas cimentícias aditivadas com incorporador de ar; e
iii. Avaliação das propriedades de argamassas com ar incorporado.

Na primeira etapa são apontadas as diferenças entre os aditivos, principalmente na capacidade de geração de espuma em função da variação do teor do incorporador de ar e da qualidade da água.

As pastas cimentícias foram avaliadas na etapa ii a partir da variação do teor dos incorporadores de ar, mantendo-se a quantidade de água de amassamento constante, visando correlacionar os resultados com aqueles obtidos na avaliação da fase aquosa.

Na fase argamassa, etapa iii, as propriedades foram avaliadas em função da variação do tipo e teor de incorporador de ar e das diferenças granulométricas dos agregados. Nestes casos, os resultados obtidos foram correlacionados com as características das fases aquosa e pasta.

6.1 Avaliação dos aditivos na Fase Aquosa

O difícil controle do teor de ar, em condições normais de aplicação, é um fator de complexidade que tem, muitas vezes, desaconselhado a utilização dessa técnica nos sistemas construtivos. Em muitos casos a falta de controle ocorre durante a etapa de processamento, particularmente durante a mistura, transporte e aplicação [ALVES, 2002; CHIA e ZHANG, 2007; DU e FOLLIARD, 2005; DODSON, 1990; ROMANO et al, 2009] e, em consequência disso, as propriedades dos materiais cimentícios com AIA tendem a apresentar maior variabilidade em comparação com a dos mesmos produtos sem ar incorporado.

Desta forma, muitas pesquisas têm sido realizadas para avaliar os efeitos da incorporação descontrolada de ar [ALVES, 2002; CHIA e ZHANG, 2007; DU e FOLLIARD, 2005; ROMANO et al, 2009] em composições cimentícias, mas ainda não há consenso sobre as causas da variabilidade, uma vez que na grande maioria dos trabalhos o foco é dado para o EFEITO gerado e não para a CAUSA do problema.

Como os incorporadores de ar apresentam na mesma molécula uma porção hidrofóbica (apolar) e outra hidrofílica (polar) [DU e FOLLIARD, 2005; ROMANO, 2005], tendem a se distribuir na interface partícula-ar, modificando a tensão superficial do meio líquido que, por sua vez, é responsável pela maior capacidade de molhamento e espumante gerada na solução [ALVES, 2002; SALAGER, 1992].

É nesta etapa que se localiza a grande CAUSA dos problemas encontrados no setor construtivo, já que a tensão superficial de uma solução de água-AIA varia em função da concentração e do tipo de aditivo [SALAGER, 2002].

Segundo essa hipótese, pode-se inferir que a incorporação de ar nos materiais cimentícios tem sua velocidade primeiramente atrelada à interação dos aditivos com a água e, portanto, para a correta compreensão dos fenômenos envolvidos na geração de ar nesses materiais de construção é necessário o entendimento da atuação dos aditivos na fase aquosa.

Assim, o objetivo desta primeira etapa do trabalho foi avaliar as características de incorporadores de ar em água deionizada ou saturada de íons provenientes da dissolução do cimento Portland – CPIIF.

6.1.1 Materiais utilizados na fase aquosa

Nesta etapa do trabalho foram utilizados dois aditivos incorporadores de ar aniônicos (referenciados como TX e ES) nos teores de 0,2, 1,0, 2,0 e 3,0 g/L, com moléculas à base de lauril sulfato de sódio.

Os ensaios foram realizados em meio aquoso:

i. isento de íons (água deionizada – DI); e
ii. saturado de íons provenientes da dissolução do cimento Portland (SAT).

6.1.2 Concentração Micelar Crítica – CMC

Concentração micelar crítica é a menor concentração onde ocorre a formação das micelas de um aditivo e o aumento da concentração do aditivo após este ponto tem pouco efeito na tensão superficial e na geração de bolhas de ar, pois encontra-se acima do limite de saturação e de solubilização molecular.

Neste trabalho, a forma utilizada para determinar a CMC foi a quantificação da condutividade elétrica das soluções, conforme já reportado em diversos trabalhos encontrados em literatura [SALAGER, 1993; MARTINÉZ et al, 2000; JACQUIER e DESBÈNE, 1995; LIN et al, 1999; TESAROVÁ et al, 2001; MANIASSO, 2001; EISING et al, 2008; MORAES e REZENDE, 2004], e os resultados são apresentados na Figura 75. Em (a) estão os resultados dos testes nas soluções com água deionizada e em (b) com a solução saturada de íons Ca^{2+}.

Devido às peculiaridades das moléculas, os incorporadores de ar associam-se espontaneamente em solução aquosa a partir de uma determinada concentração [SALAGER, 1993], que depende da estrutura do aditivo (tamanho da cadeia hidrocarbônica) e das condições do meio (concentração iônica, contra-íons, temperatura etc.) [MARTINÉZ et al, 2000; JACQUIER e DESBÈNE, 1995; LIN et al, 1999].

Neste ponto, há uma descontinuidade da curva de condutividade pois,

- as micelas são espécies pouco ionizadas; e
- as micelas que se formam são grandes (em relação aos monômeros) sendo sua mobilidade iônica menor que a do monômero.

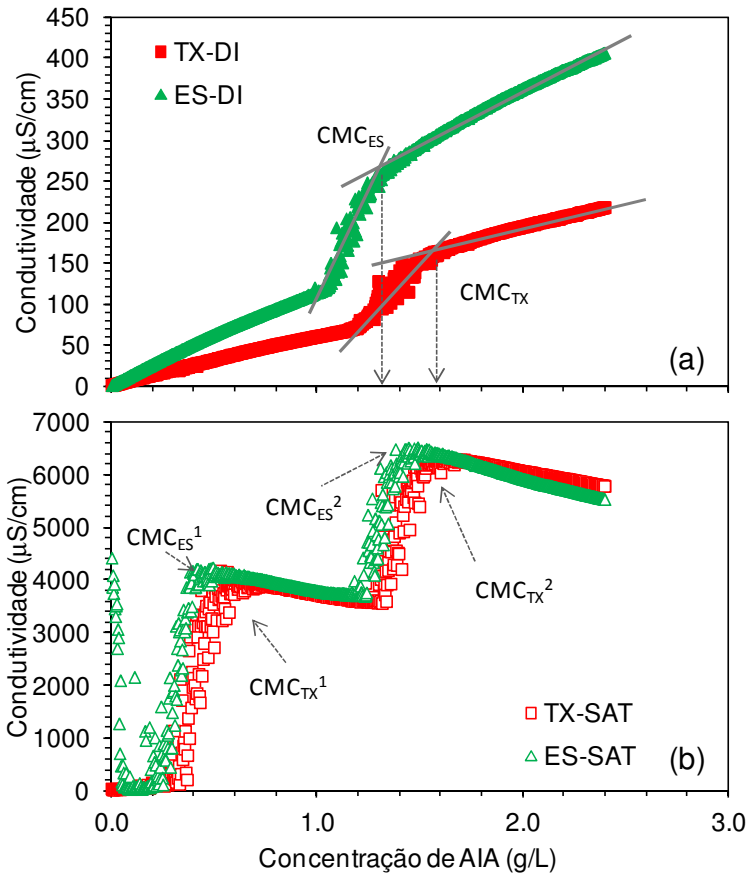


Figura 75. CMC determinada a partir do ensaio de condutividade. Os índices da CMC indicam 1 primária e 2 secundária. Em (a) estão os resultados dos testes nas soluções com água deionizada e em (b) com a solução saturada de íons Ca^{2+}.

A partir da intersecção das tangentes traçadas antes e depois da inflexão da curva é encontrado o teor de aditivo na CMC. Acima dessa concentração, as moléculas do aditivo formam 'agregados moleculares' de dimensões coloidais (micelas) e, abaixo da CMC, o incorporador de ar está predominantemente na forma de 'monômeros' [TESAROVÁ et al, 2001].

Como pode ser visto em (a), a condutividade da água deionizada no início do ensaio era zero e passou a subir a partir do instante em que se iniciou a adição do incorporador de ar, devido ao aumento da quantidade de eletrólitos na solução.

O aumento da condutividade elétrica passou a ocorrer de forma mais acentuada a partir do teor de 1,2 g/L do aditivo ES ou 1,4 g/L do aditivo TX, devido ao aumento da quantidade de agregados moleculares em solução.

De acordo com a literatura, incrementos dos aditivos acima desses teores pouco afetam a incorporação de ar, mas interferem de forma crescente na condutividade

ou na formação de espécies químicas insolúveis [SALAGER, 1993; MARTINÉZ et al, 2000; TESAROVÁ et al, 2001; EISING et al, 2008].

Por outro lado, a presença dos eletrólitos provenientes do cimento alterou completamente a concentração micelar crítica dos aditivos e foram observados dois pontos de inflexão nas curvas, onde:

- o primeiro sugere as interações intramoleculares, onde a nova CMC obtida indica a presença dos íons na solução (CMC primária): as micelas que se formam são grandes (em relação aos monômeros) e assim sua mobilidade iônica é menor que a do monômero.
- o segundo está associado às interações intermoleculares [MANIASSO, 2001], devido à inclusão na micela de íons de carga oposta (contra-íons) que ficam ligados eletrostaticamente em alguns 'monômeros' (CMC secundária).

No caso do primeiro ponto de inflexão, as CMCs primárias ocorreram para teor de 0,4 g/L do AIA ES e para 0,5 g/L do incorporador de ar TX.

Confirmando dados reportados em literatura, a presença dos íons favoreceu a micelização, e permitiu a formação de micelas maiores com uma concentração menor do aditivo [EISING et al, 2008]. Por isso, após os pontos de inflexão, a condutividade das soluções passou a diminuir, devido à redução da mobilidade das micelas em relação aos monômeros, fato não observado na análise das soluções com água deionizada.

Em concentrações menores que a CMC primária, os monômeros se comportam como eletrólitos fortes e a variação da condutividade ocorre em função da adição de moléculas do incorporador de ar à solução. Após a micelização primária, os monômeros comportam-se como eletrólitos fracos e a variação da condutividade deve-se ao aumento da quantidade de micelas no meio [MANIASSO, 2001].

A presença dos eletrólitos na solução causa uma blindagem das forças de repulsão eletrostática entre os grupos carregados na camada de Stern[13], o que resulta na formação de precipitados e em um novo aumento da condutividade, até um novo ponto de inflexão, onde se dá a CMC secundária. Neste caso, a concentração para o AIA TX foi de 1,5 g/L e do ES foi de 1,4 g/L.

---

[13] *O potencial elétrico originado na superfície das partículas sólidas atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária da solução ao seu redor. Como a dimensão das partículas é finita, somente um número limitado de contra-ions pode ser adsorvido nesta superfície, ficando rigidamente ligados, formando a camada de Stern ao seu redor.*

A diferença do teor dos incorporadores de ar na CMC deve ser creditada às diferenças moleculares dos aditivos com grau de hidrofobicidade distintos, independente da presença ou não de eletrólitos na solução aquosa.

Sabe-se que a escolha do tipo ou teor de aditivo adequados para aplicação em materiais cimentícios tem de levar em consideração outros fatores, mas que a otimização dessas variáveis é de extrema importância no processo de desenvolvimento das formulações, pois afeta, além dos custos, as propriedades no estado fresco, no estado endurecido e o desempenho durante o uso.

Como em água deionizada as CMCs dos aditivos estavam em 1,2 e 1,4 g/L, e em água saturada de íons, foram observadas CMCs primária e secundária com valores distintos, os teores de aditivo adotados foram: 0,2 g/L (abaixo da CMC^1 em água saturada), 1,0 e 2,0 g/L (valores entre as CMCs em água deionizada e as CMCs secundárias) e 3,0g/L (quantidade excessiva do aditivo), conforme ilustrado no esquema apresentado na Figura 76.

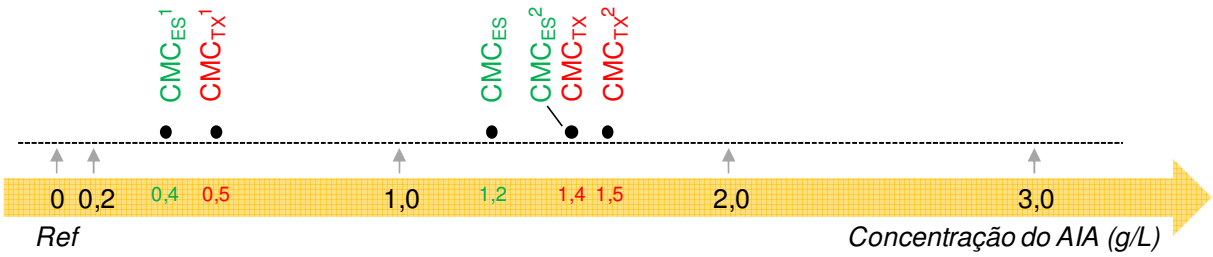


Figura 76. Concentrações micelares críticas dos aditivos em água deionizada e saturada de íon Ca^{2+}.

6.1.3 Concentração de lauril sulfato ($R\text{-}SO_4^-$) nas soluções

Após a determinação da concentração micelar crítica dos aditivos, a concentração de lauril sulfato dissociado da molécula do incorporador de ar foi estimada em função do teor de aditivo e da qualidade da água.

Por se tratar de agentes ativos de superfície e, nesta etapa do trabalho não havia partículas em suspensão, foi possível quantificar a dissolução das moléculas dos incorporadores de ar em cátion Na^+ e ânion lauril sulfato, representado neste trabalho por $R\text{-}SO_4^-$.

Como a estequiometria das moléculas do aditivo é de 1:1 (cátion : ânion), pode-se dizer que a concentração de Na^+, quantificada por fotometria de chama, é

equivalente à concentração de ânion lauril sulfato dissociado (porção do aditivo responsável pela espumação).

No entanto, uma ressalva que deve ser feita é que existem diferenças entre as moléculas dos aditivos, sendo o ES composto somente por 67% de material orgânico. Desta forma, apesar da quantidade em pó do referido aditivo ter sido a mesma do TX (em gramas por litro de água), a quantidade de moléculas orgânicas é menor e a estimativa da concentração ativa de ânions lauril sulfato ($R\text{-}SO_4^-$) foi feita conforme indicado abaixo:

- para o aditivo TX: 1 Na^+ : 1 $R\text{-}SO_4^-$
- para o aditivo ES: 1 Na^+ : 0,67 $R\text{-}SO_4^-$

Desta forma, na Figura 77 é apresentada a relação entre a concentração de $R\text{-}SO_4^-$ em solução e o teor de incorporador de ar adicionado. As linhas contínuas indicam os resultados obtidos nas soluções com água deionizada (DI) e as linhas tracejadas com a solução saturada de íons (SAT).

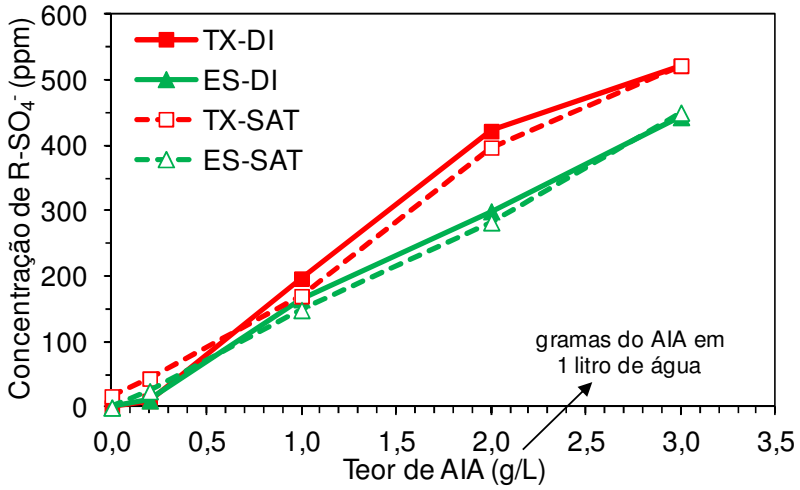


Figura 77. Concentração de ânions $R\text{-}SO_4^-$ na água deionizada (linha contínua) e na solução saturada de íons (linha tracejada) em função do teor de aditivo.

O aumento do teor de aditivo resultou em aumento na concentração de $R\text{-}SO_4^-$ em solução, sendo tal relação linear, mais acentuada no incorporador de ar TX e independente do tipo de água utilizada no estudo (deionizada ou saturada de íons Ca^{2+}).

Sendo assim, pode-se inferir que:

... a quantidade ATIVA[14] de incorporador de ar INDEPENDE da qualidade da água.

No entanto, na água saturada de íons foi observado formação de compostos insolúveis, conforme já apontado na etapa de avaliação da concentração micelar crítica, resultado da interação entre o ânion $R\text{-}SO_4^-$ e os cátions Ca^{2+} liberados do cimento Portland sendo, a quantidade maior quanto maior o teor de aditivo.

Assim, pode-se dizer que apesar da quantidade ativa do incorporador de ar apresentar relação somente com o teor do referido aditivo, possivelmente, nem todo material estará sendo usado de forma efetiva para incorporação de ar, no caso da alteração da qualidade da água.

Na Figura 78 é apresentada a relação entre a concentração do cátion Ca^{2+}, consumido na formação do precipitado, e dos ânions $R\text{-}SO_4^-$.

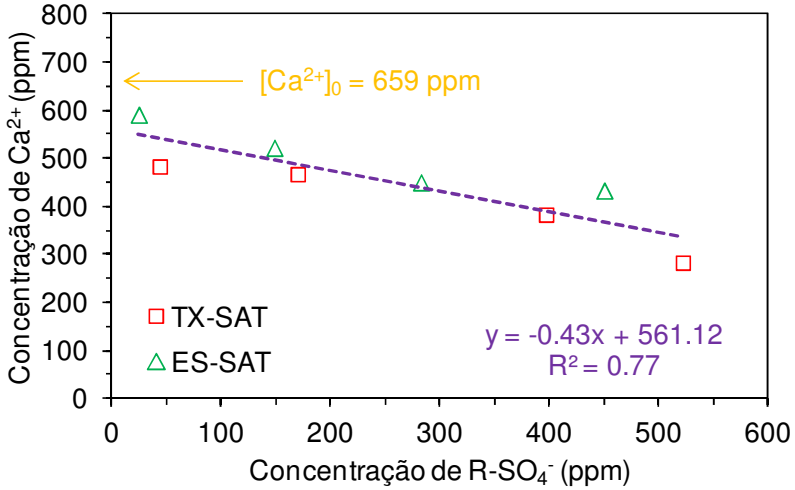


Figura 78. Relação entre a concentração de ânions $R\text{-}SO_4^-$ e cátions Ca^{2+} na solução saturada de íons.

Se não houvesse consumo de Ca^{2+}, a concentração do cátion deveria permanecer constante (659 ppm), mesmo com o aumento da concentração de $R\text{-}SO_4^-$, indicando que não há interação entre os íons. No entanto, com o aumento do teor de aditivo foi observada redução da concentração de Ca^{2+}, ilustrando maior consumo do cátion bivalente, sendo independente do tipo de aditivo.

---

[14] *Por quantidade ATIVA de incorporador de ar deve-se entender a quantidade de ânion lauril sulfato liberado em solução, sem interação com os cátions Ca^{2+} provenientes do cimento.*

Desta forma, pode-se afirmar que quanto maior a quantidade de $R\text{-}SO_4^-$ em solução, maior foi o consumo de Ca^{2+} e, consequentemente, maior a quantidade do sal insolúvel formado.

Como há interação entre os íons, somente a quantidade remanescente de $R\text{-}SO_4^-$ é efetiva para a geração de bolhas de ar na solução saturada. Sendo assim, a quantidade efetiva de incorporador de ar nas soluções com íons Ca^{2+} é melhor visualizada partir da razão entre as concentrações de $R\text{-}SO_4^-$ e Ca^{2+} conforme ilustrado na Figura 79.

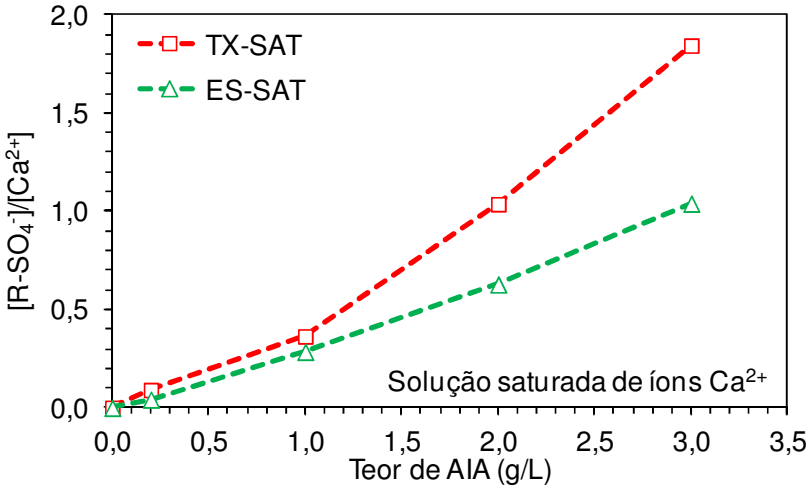


Figura 79. Razão entre a concentração Ca^{2+} e $R\text{-}SO_4^-$, ilustrando o consumo do cátion bivalente em função da interação com o ânion orgânico do incorporador de ar.

Como esperado, a quantidade efetiva de ES é menor que para o TX, visto que o consumo do cátion é independente do tipo de aditivo, mas a concentração ativa de ES á menor.

Sendo assim, pode-se dizer que:

... a quantidade EFETIVA[15] de incorporador de ar para geração de bolhas DEPENDE da qualidade da água.

Essas observações podem justificar a alteração na tensão superficial das soluções, na velocidade de incorporação de ar e volume final de ar incorporado e, é provável

[15] *Quantidade de ânion lauril sulfato liberado em solução, remanescentes após interação com os cátions Ca^{2+} provenientes do cimento.*

que ajude a explicar as diferenças de comportamento reológico de materiais cimentícios com diferentes aditivos e igual volume de bolhas.

6.1.4 Velocidade de incorporação de ar

De acordo com *Myers* (1992), a capacidade espumante dos incorporadores de ar depende primariamente da redução efetiva da tensão superficial da solução, das características de difusão das bolhas, da resistência da película que as envolve e de suas propriedades elásticas.

Adicionalmente, *Du e Folliard* (2005) afirmam que as adições nas composições cimentícias e os produtos gerados durante a hidratação do cimento afetam a formação e a estabilidade das bolhas de ar já que a variação da concentração dos íons cálcio na fase líquida afeta diretamente as propriedades dos incorporadores de ar. Por isso, a avaliação da velocidade de incorporação de ar (em soluções com e sem eletrólitos), é um teste que apesar de simples pode fornecer informações sobre a 'genética' de cada aditivo, visto que permite estudar o tempo para ação e a capacidade espumante do incorporador de ar.

Na Figura 80 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios em 10, 25 e 40°C, para as soluções de aditivo e água deionizada. Em (a) estão os resultados dos ensaios com o incorporador de ar TX e em (b) ES.

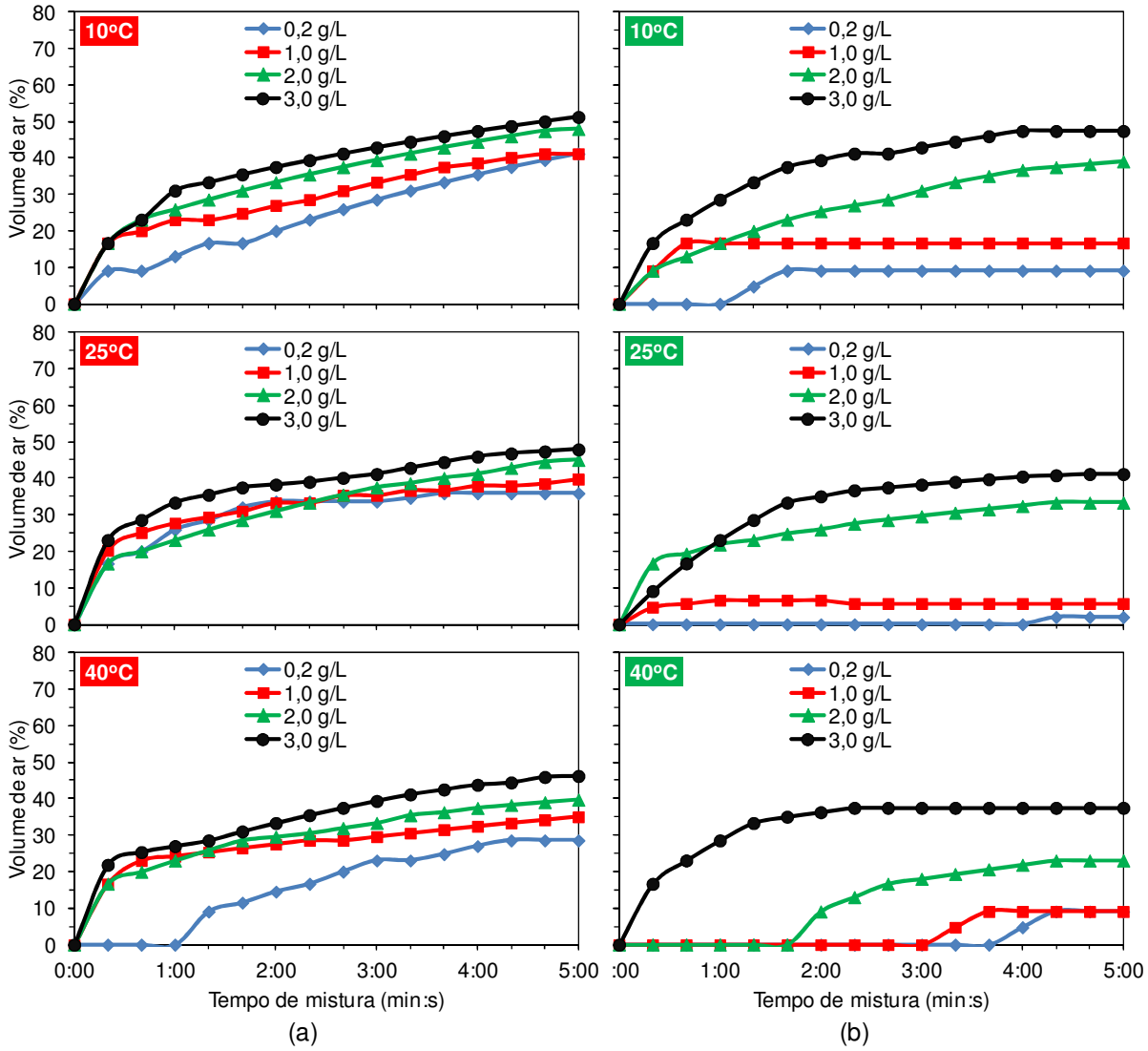


Figura 80. Acompanhamento da velocidade de incorporação de ar nas soluções de aditivo e água deionizada em 10, 25 e 40°C. Em (a) estão os resultados do incorporador de ar TX e em (b) do ES.

Os resultados dos ensaios com a água saturada de íons são apresentados na Figura 81. Da mesma forma que para a água deionizada, em (a) estão os resultados dos ensaios com o incorporador de ar TX e em (b) ES.

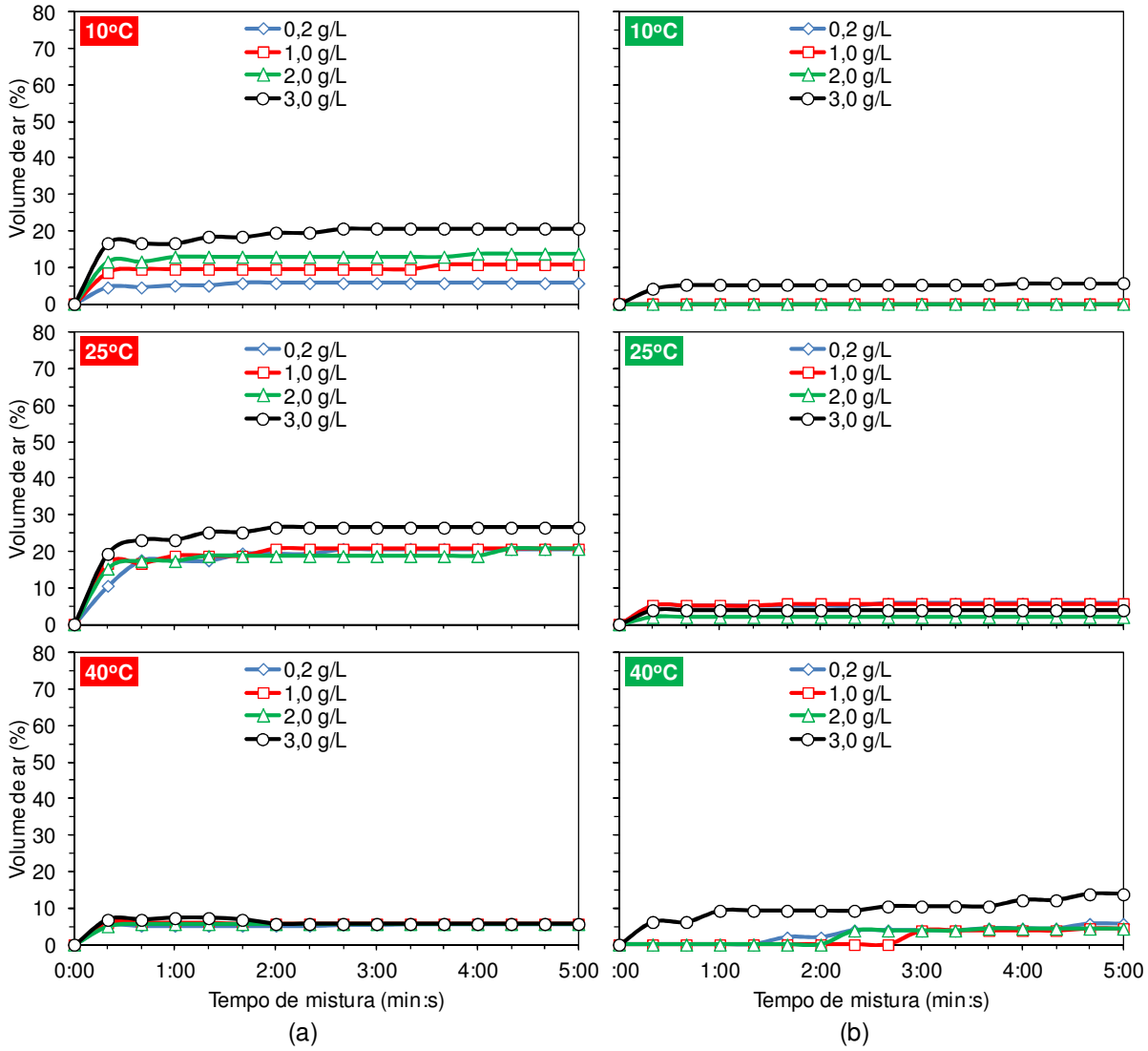


Figura 81. Evolução da incorporação de ar em função do tipo e teor de aditivo, para as soluções com água saturada de íons Ca^{2+}. Em (a) estão os resultados do incorporador de ar TX e em (b) do ES.

É nítido que a capacidade espumante depende do teor de aditivo visto que o volume de espuma gerado na água deionizada após agitação por 5 minutos foi maior nas soluções com maior concentração do incorporador de ar.

No entanto, o volume de espuma gerado nas soluções com água saturada de íons foi muito menor que para a água deionizada, ilustrando que a qualidade da água afeta, também, a espumação.

Devido à menor concentração efetiva de moléculas para geração de bolhas, o aditivo ES foi menos eficiente que o TX, independente da temperatura ou da qualidade da água, principalmente nos menores teores. Porém, essa diferença não foi proporcional à concentração efetiva de $R\text{-}SO_4^-$ nos incorporadores de ar.

Para ambos os incorporadores de ar houve formação de compostos insolúveis na solução saturada, em função da interação entre os cátions Ca^{2+} provenientes do cimento e os ânions lauril sulfato provenientes da dissociação das moléculas dos incorporadores de ar, afetando a sua eficiência.

Um questionamento que surgiu a partir da análise da velocidade de incorporação de ar foi que além da presença dos íons, o pH da solução saturada também foi alterado (passou de 6,5 para a água deionizada para 12,7), podendo modificar a característica espumante dos aditivos.

Para tirar essa dúvida, foi feito um ensaio para avaliação da capacidade espumante dos aditivos em solução de pH 12,5, sem presença de íons Ca^{2+}. Para tanto, o pH da solução foi modificado com NaOH, tornando-a rica em íon Na^{+}, mesma dissociação ocorrida com o incorporador de ar. Os incorporadores de ar foram utilizados na concentração de 3,0 g/L e a água à 25°C.

Os resultados são ilustrados na Figura 82, onde ficou constatado que o pH não interferiu na capacidade de geração de espuma, não foi observada formação de compostos insolúveis e o efeito observado na velocidade de incorporação de ar teve influência somente da presença dos eletrólitos.

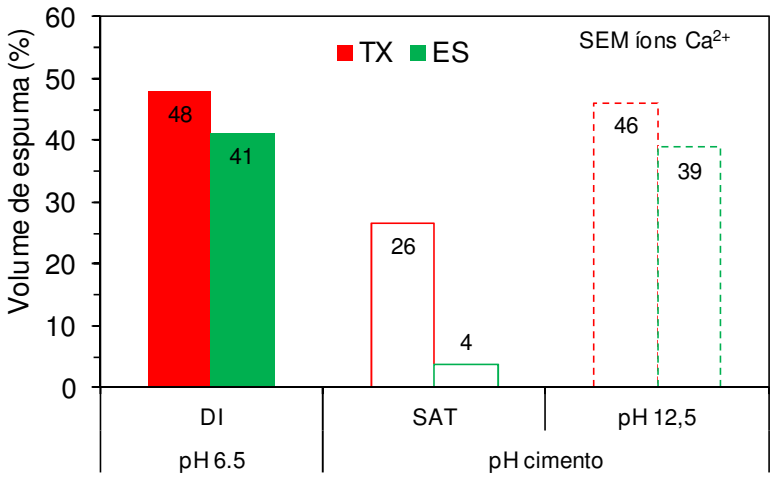


Figura 82. Volume de espuma gerado na água deionizada, solução saturada de íons Ca^{2+} e solução de pH 12,5 (isenta de íons cálcio), utilizando-se 3,0 g/L dos aditivos e água a 25°C.

Para melhor visualização da capacidade espumante dos aditivos são apresentadas na Figura 83 as relações entre o volume total de espuma e o teor de incorporador de ar. Em (a) estão os resultados para as soluções com água deionizada e em (b) para as soluções saturadas.

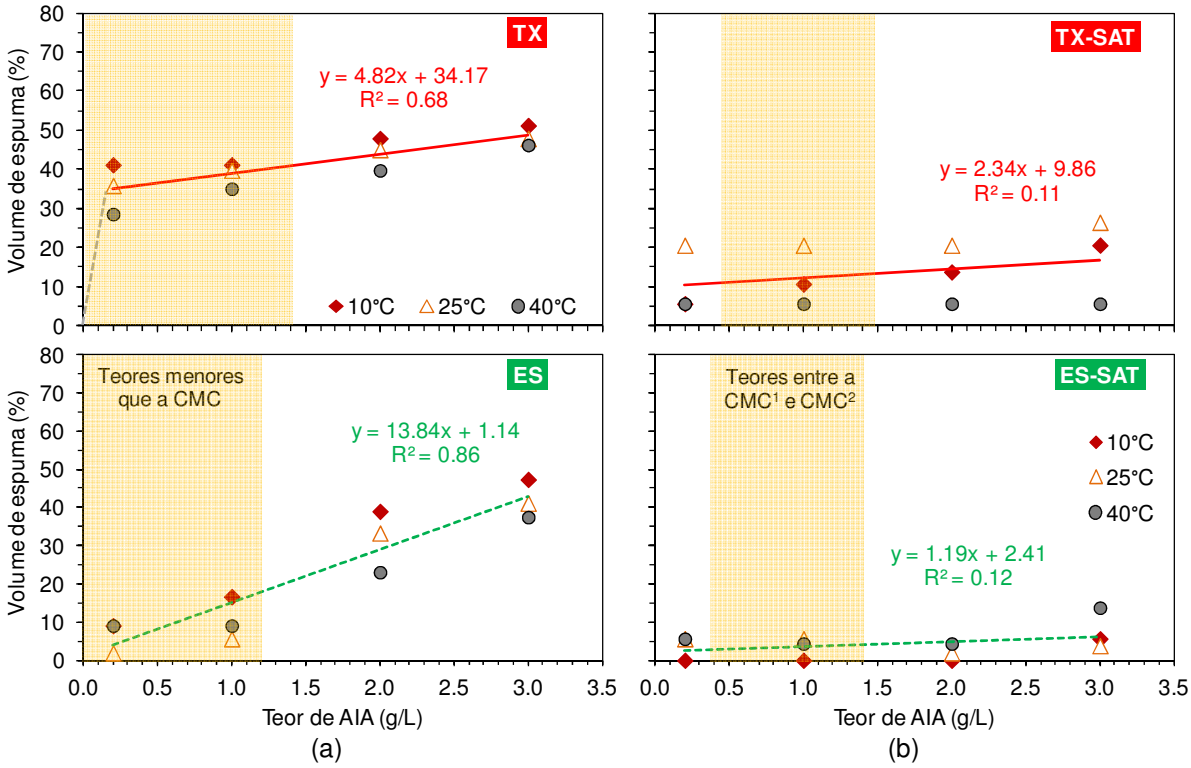


Figura 83. Variação da porcentagem de espuma gerada após 5 minutos em função do teor de aditivo. Em (a) ilustra-se o resultado para a solução de água deionizada e em (b) para a solução saturada.

Segundo *Peper* (1958) e *Zhang et al.* (2003 e 2004), quando incorporadores de ar são misturados com a água dura, rica em carbonato de cálcio, a capacidade espumante é reduzida, devido à dissolução dos íons Ca^{2+} na água.

A presença desses íons afeta a estabilidade das bolhas, pois são adsorvidos na parte polar das moléculas do incorporador de ar, reduzindo a espessura da película que as envolve.

Como a pressão interna da bolha sempre é maior que a externa, há tendência natural de colapsação sendo, portanto, este efeito mais rápido nas soluções saturadas de íons.

Os níveis de ar incorporado foram distintos, dependentes do tipo e teor de aditivo e da qualidade da água. No entanto, não foi observada uma clara tendência para as soluções com ES em função da temperatura.

Em água deionizada, foram observadas boas correlações entre o teor de ar e o teor de aditivo, fato distinto do observado para a solução saturada de íons.

ES, como esperado, foi muito menos efetivo que TX nas menores concentrações, porém, com adição de 3,0 g/L atingiu níveis de ar próximo do atingido pelo TX no mesmo teor.

As tendências foram traçadas para os resultados globais, independente da temperatura da água, sem levar em consideração os desvios das medidas, visando a obtenção de uma equação global empírica para correlação com os resultados posteriores.

Foi observado que o TX é mais efetivo que o ES desde o menor teor e a variação do volume de ar foi menor em relação ao aumento da concentração do aditivo na solução. Sendo assim, o coeficiente angular da reta é menor que o observado para o ES.

A partir da equação das retas de tendência ($y = ax + b$) há previsão de que para mistura da água deionizada sem aditivo haveria geração de espuma, pois o valor de b é maior que zero. Porém, sabe-se que nesta condição não foi quantificado volume de ar incorporado, pois as bolhas de ar são instantaneamente colapsadas depois de cessada a agitação. Como não foram mensurados volume de ar para os teores de aditivo menores que 0,2 g/L, não se sabe o perfil da curva entre 0 e 0,2 g/L. Sendo assim, uma linha tracejada foi apontada no gráfico de TX como forma de ilustração da redução do volume de ar na água em função do teor de AIA.

Com as soluções saturadas, por outro lado, apesar do aditivo TX tem resultado em maior quantidade de espuma, não foi observada uma boa correlação com o teor de aditivo (R^2 menor que 15%).

Nas soluções com água deionizada, foi notado que mesmo após exceder a concentração micelar crítica dos incorporadores de ar, houve aumento na geração de bolhas, fato divergente do que é encontrado em literatura, onde é citado que para concentrações maiores que a CMC, o volume de espuma gerado independe do teor de aditivo. No entanto, esse fato não foi observado na solução com água saturada, ilustrando que para realização de tal afirmação, deve-se levar em consideração outros fatores, não somente a concentração do aditivo.

A escolha do aditivo adequado para utilização em argamassas deve levar em consideração diversos critérios, dentre os quais podem ser citados:

- maior capacidade espumante;
- rápida velocidade de incorporação de ar,

- menor sensibilidade à variação da concentração,
- estabilidade à variações climáticas, etc.

No entanto, tem-se notado que a escolha dos incorporadores de ar e o teor adicionado nas formulações de argamassas têm sido baseada, predominantemente, em critérios econômicos (custo) em detrimento aos benefícios técnicos dos aditivos, pois seu emprego é, muitas vezes, baseado no empirismo.

Dos casos estudados:

- o aditivo TX apresentou-se mais eficiente desde as menores concentrações e gerando maiores volumes de ar, e não apresentando consideráveis diferenças entre os teores utilizados. No entanto, sua velocidade de dissolução e incorporação de ar foi mais lenta nos primeiros dois minutos.
- o aditivo ES apresentou rápida velocidade de incorporação de ar, mas mostrou-se ineficiente nas mais baixas concentrações. Possivelmente, serão necessários maiores teores nas formulações de argamassas.

6.1.5 Ângulo de contato da gota.

As medidas de ângulo de contato da gota, baseadas na técnica de gota séssil, foram determinadas conforme descrito anteriormente no item 5.2.13 e os resultados obtidos são apresentados na Figura 84 em função do teor de incorporador de ar. Em (a) estão os dados para as soluções com o aditivo em água deionizada e em (b) com os aditivos em água saturada de íons Ca^{2+}. Em todos os casos são apresentados os resultados nas três temperaturas. Uma observação que merece destaque é que não foram feitas repetições para todas as avaliações: as soluções com os aditivos foram avaliadas previamente em duplicata, independente do controle da temperatura, visando-se definir um *setup* de ensaio, e constatou-se que os desvios eram menores que 2%. Por isso, adotou-se como rotina a realização somente de um teste para cada sistema, com preciso controle da temperatura e dosagem dos aditivos.

A isenção de íons ou partículas na solução evidencia melhor o efeito dos aditivos, visto que não há interferência de nenhuma outra variável no sistema e a alteração das propriedades superficiais depende única e exclusivamente da atuação do tensoativo.

Em todos os casos o aumento do teor do incorporador de ar resultou em diminuição do ângulo da gota e ambos os aditivos foram sensíveis à variação da temperatura.

Independente do tipo de incorporador de ar foi observado que a qualidade da água teve interferência no ângulo da gota, porém, neste caso não foi observada nenhuma relação com a variação da temperatura.

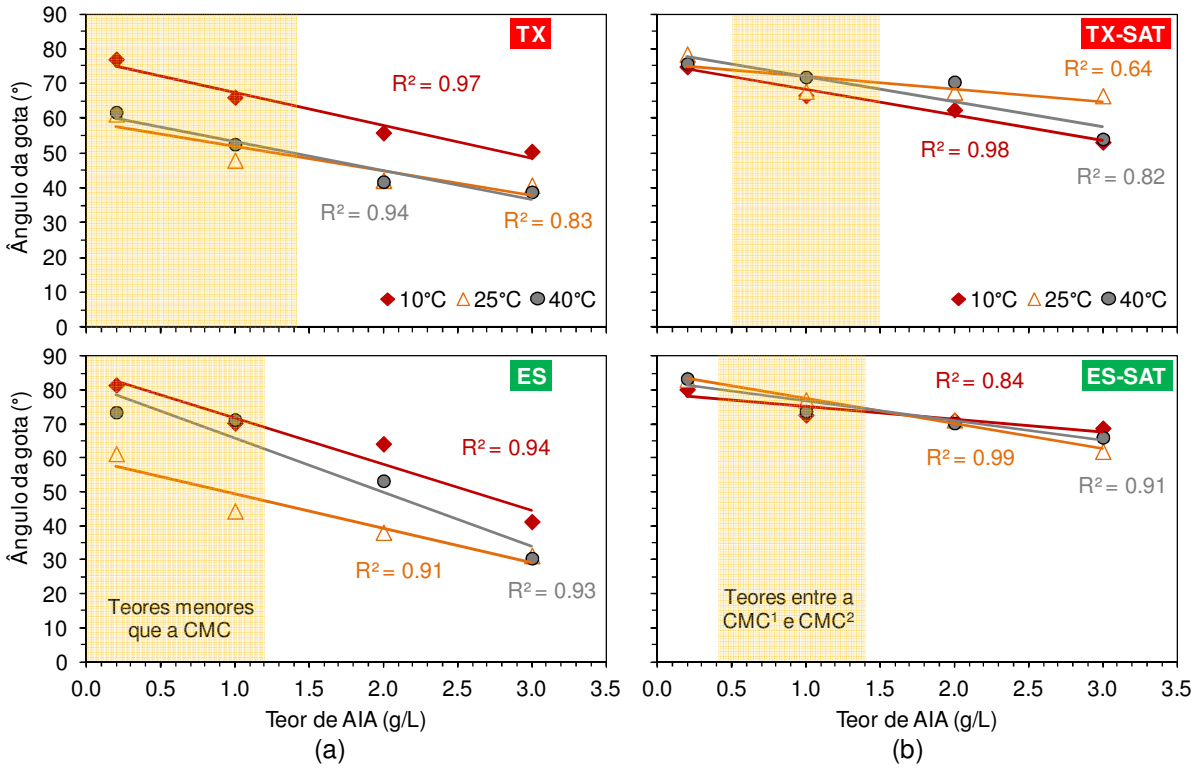


Figura 84. Variação do ângulo de contato da gota com a superfície não absorvente em função do teor de incorporador de ar. Em (a) estão os dados para as soluções com o aditivo em água deionizada e em (b) com os aditivos em água saturada de íons Ca^{2+}.

Tal alteração é aceitável e converge com os resultados de literatura, pois a película que envolve a gota fica mais resistente na solução saturada do que na solução de água deionizada, devido à interação dos íons Ca^{2+} do cimento com o aditivo, conforme ilustrado anteriormente na Figura 23.

Com a presença dos eletrólitos há neutralização das cargas na superfície das micelas, diminuindo a atmosfera iônica ao redor da cabeça polar do aditivo e a repulsão eletrostática entre eles [MANIASSO, 2001], gerando uma camada mais coesa na superfície água-ar. Possivelmente, houve alteração das forças de adsorção, a força iônica e aumentou a espessura da dupla camada elétrica, entre outros fatores [SALAGER, 1988].

Para ilustrar tal observação é apresentado na Figura 85 uma comparação entre gotas da solução de água deionizada (a) e água saturada de íons (b) ficando nítido que a película existente na interface água-ar na gota com solução saturada foi 'deformada' devido à atuação dos eletrólitos.

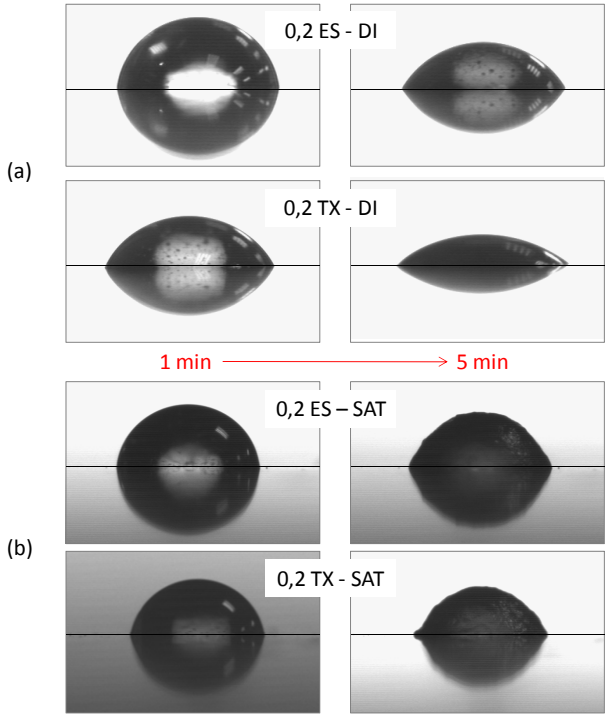


Figura 85. Ilustração do efeito da presença de eletrólitos na alteração do ângulo de contato da gota, no início do ensaio e após 5 minutos de repouso sobre uma placa não absorvente. Acima são apresentadas as fotos das gotas com água deionizada e abaixo com a solução saturada de íons.

Na Figura 86, é apresentada a relação entre o ângulo da gota e volume de espuma gerado na água nas três temperaturas. Os símbolos preenchidos referem-se aos resultados dos ensaios realizados nas soluções com água deionizada e os símbolos sem preenchimento com as soluções saturadas de íons Ca^{2+}.

Os resultados obtidos convergem com os dados apresentados por *Myers* (1999) e *Du e Folliand* (2005), e a adição de incorporador de ar reduziu significantemente a tensão superficial da água (que tem relação direta com o ângulo da gota). Além disso, quanto menor o ângulo de contato, maior é a capacidade de molhamento dos pós e maior é a facilidade de incorporação de bolhas de ar no meio líquido.

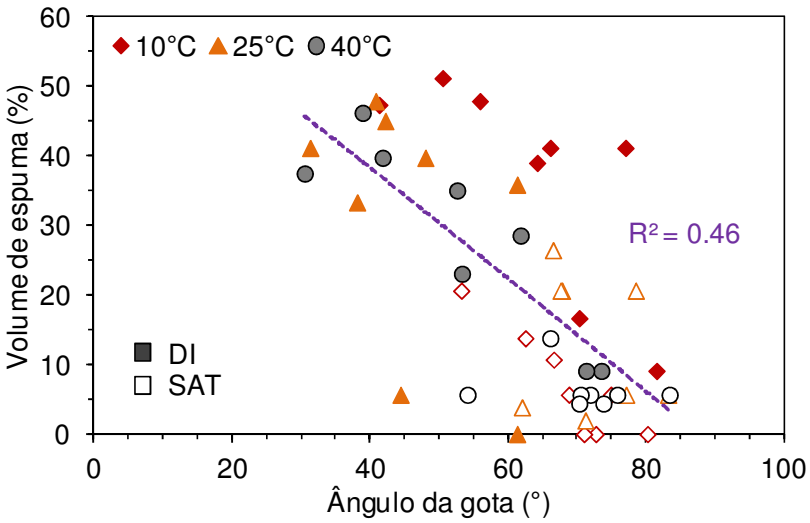


Figura 86. Relação entre o volume de espuma gerado e o ângulo da gota para as três temperaturas de ensaio. Os símbolos preenchidos indicam os resultados dos ensaios realizados nas soluções com água deionizada e os símbolos sem preenchimento com as soluções saturadas de íons Ca^{2+}.

Apesar desta confirmação, deve ser salientado que como os incorporadores de ar são agentes ativos de superfície e, no caso das soluções avaliadas não havia partículas sólidas para o ancoramento das moléculas do aditivo, ocorreu preferencialmente a formação de precipitados de sais cálcicos. Possivelmente, em presença de partículas de cimento, cal ou *filer* haverá competição entre a adsorção das moléculas do aditivo na superfície dessas partículas e a formação de precipitados com os íons Ca^{2+}, afetando a quantidade de aditivo livre na solução e, consequentemente a geração de ar.

6.1.5.1 Reometria de espumas aquosas

Espumas aquosas podem ser consideradas como sistemas polidispersos e isotrópicos que se comportam como sólidos quando submetidos a baixas tensões ou fluem como líquidos quando é ultrapassado o valor da tensão de escoamento [PRINCEN, 2000; WEAIRE, 2008].

Na Figura 87 são apresentados os gráficos de viscosidade (a) e tensão de cisalhamento (b) em função da variação da taxa de cisalhamento, para as soluções de incorporador de ar e água deionizada. Foram utilizadas somente as concentrações de 3,0 g/L dos aditivos, não sendo avaliados os sistemas com água saturada, devido ao pequeno volume de espuma gerado.

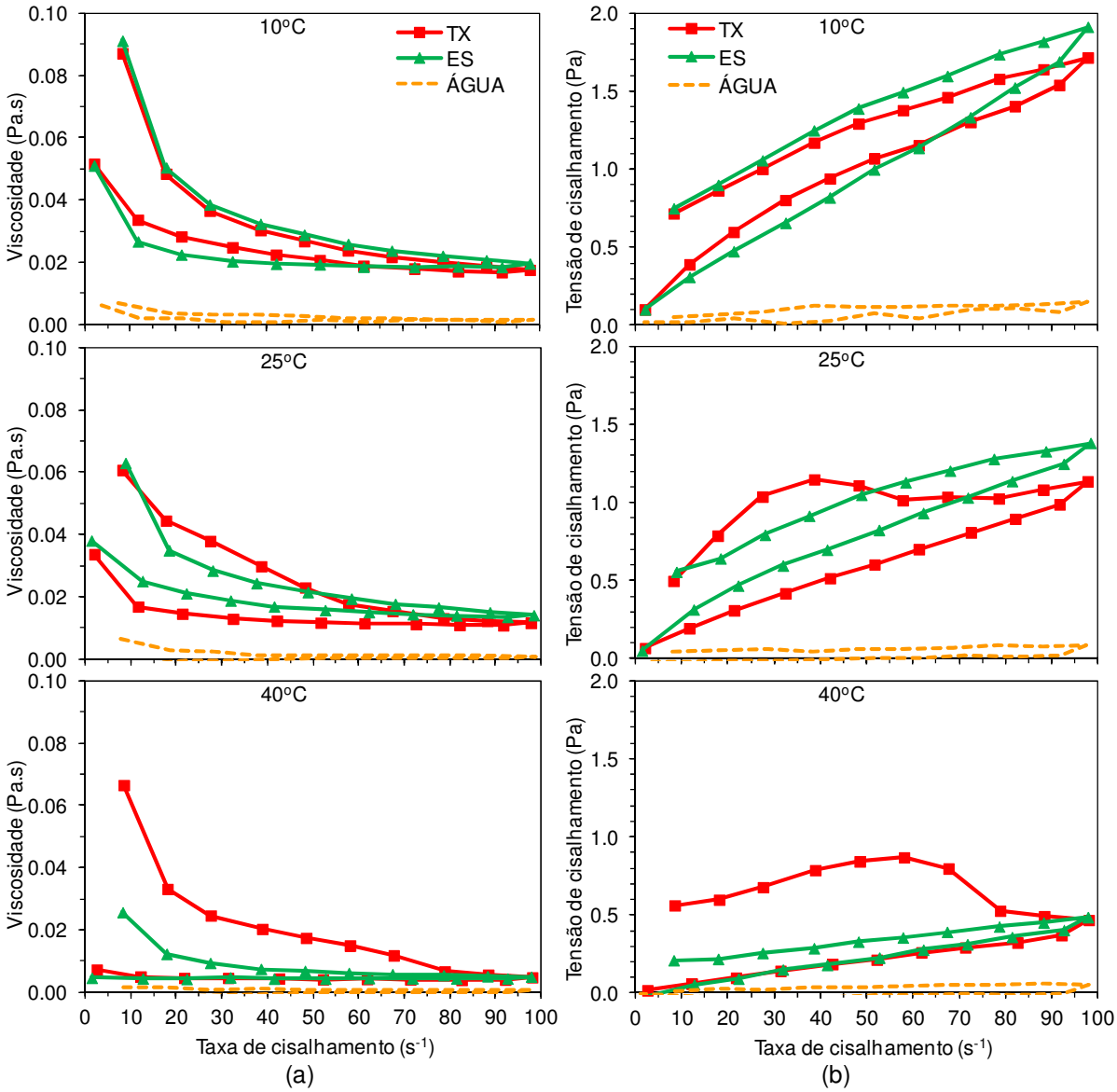


Figura 87. Variação da viscosidade (a) e da tensão de cisalhamento (b) das "bolhas de ar" em função da alteração da taxa de cisalhamento. De cima para baixo são apresentados os resultados dos ensaios realizados em 10, 25 ou 40 ºC.

O mecanismo de estabilização destas bolhas no sistema é atrelado a fatores físicos, principalmente à viscosidade do meio líquido [SALAGER, 1993]. Considerando que a viscosidade da água apresenta relação inversa com a temperatura, quanto menor a viscosidade, menor a estabilidade das bolhas de ar, acelerando a coalescência e a destruição das mesmas.

Neste caso, a quantidade de líquido presente na interface ar/líquido da bolha diminui rapidamente (devido ao movimento de drenagem na direção das bordas de *Plateau*) e, de acordo com a lei de *Laplace*, são gerados gradientes de pressão que facilitam

o rompimento da película que as envolve, devido à sucção capilar [SALAGER, 1993].

Com o aumento da temperatura, outras características da água de amassamento ou dos aditivos também podem ser afetadas. Por exemplo, a redução da solvatação dos grupos hidrofílicos dos aditivos, a redução da tensão superficial da água e o aumento do movimento *browniano*, são fatores que desfavorecem a formação das bolhas [SALAGER, 1993; FORTES e CORGHLAN, 1994].

Quando avaliadas sob solicitação de fluxo contínuo, a tensão de cisalhamento é dependente da taxa aplicada e, apesar de serem encontrados em literatura poucos trabalhos sobre o tema, frequentemente os parâmetros reológicos são descritos a partir do modelamento proposto por *Herschel-Bulkley* [PRINCEN, 2000; WEAIRE, 2008; HUTZLER e WEAIRE, 2010]. Entretanto não é consenso que esta é a melhor forma para comparação das propriedades das espumas, visto que são consideradas complexas e que durante o fluxo muitos efeitos físicos podem ocorrer simultaneamente [WEAIRE, 2008].

Adicionalmente, foi constatado em trabalhos paralelos a este projeto de doutorado (avaliando pastas formuladas com diferentes tipos de cimento Portland, cimento branco, gesso, alumina e cal, puras ou aditivadas com incorporador de ar, EVA, MHEC, policarboxilato de sódio, etc.), que os modelamentos reológicos de *Herschel-Bulkley*, *Bingham* e *Casson* não foram efetivos para a correta caracterização das amostras avaliadas. Assim, as propriedades reológicas das espumas aquosas foram comparadas neste trabalho a partir da viscosidade aparente (quantificada em $100s^{-1}$) e da tensão de escoamento (quantificada em $3\ s^{-1}$ no período de desaceleração). Na Figura 88 são apresentadas essas variações em função da temperatura de ensaio. Em (a) é ilustrada a variação da viscosidade aparente e em (b) da tensão de escoamento.

Nota-se que a viscosidade e a tensão de escoamento da água (linha tracejada) apresentaram pequena variação com o aumento da temperatura, com uma tendência inversamente proporcional, conforme esperado.

A variação de temperatura não afeta o diâmetro final das bolhas geradas [BALS e KOLOZIK, 2003], mas altera a viscosidade e a tensão superficial do meio líquido (fase contínua da espuma), variáveis que influenciam a geração de bolhas, sendo o volume de espuma gerado inversamente proporcional a ambos os parâmetros.

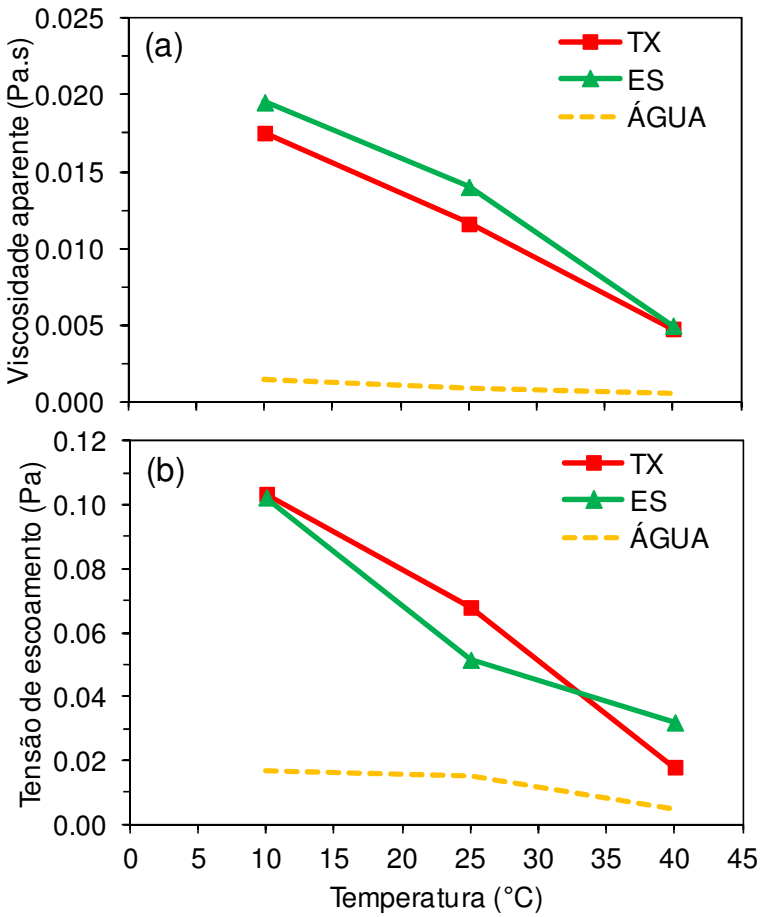


Figura 88. Variação da viscosidade aparente (a) e de tensão de escoamento (b) das espumas aquosas em função da temperatura de ensaio. A linha tracejada representa a alteração dos parâmetros reológicos da água deionizada, para fim comparativo.

Bals e Kolozik (2003) cita que em baixas temperaturas menor quantidade de ar pode permanecer na bolha reduzindo a pressão interna, mas misturas realizadas a 5°C resultam em maior capacidade espumante do que as realizadas a 20°C, devido à maior viscosidade da fase contínua na menor temperatura.

Com a presença das bolhas de ar, tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento foram maiores que na água deionizada, mas seguiram a mesma tendência de redução com o aumento da temperatura.

6.2 Avaliação da Fase Pasta

Ao mesmo tempo em que a incorporação de ar pode tornar os materiais cimentícios mais trabalháveis, mais coesos e, principalmente mais sustentáveis, pode torná-los mais sensíveis ao processamento e aos fatores climáticos [ROMANO et al, 2009; ALVES, 2002; CHIA e ZHANG, 2007; DU e FOLLIARD, 2005; POWERS, 1949; TAYLOR, 1990; DODSON,1990].

Dentre as variáveis que afetam a qualidade desses materiais podem ser citados o tipo de cimento, a relação água/cimento, o tipo e o teor de aditivo etc. Por exemplo, a alteração do tipo ou do teor de incorporador de ar promove consideráveis mudanças no volume de espuma gerado [TAKAHASHI, 2009] o que interfere diretamente no teor de ar incorporado na pasta cimentícia no estado fresco e, consequentemente, na resistência mecânica, módulo de elasticidade e permeabilidade no estado endurecido [ROMANO et al, 2007a e b e 2009].

Muitas vezes, quando as argamassas apresentam projeto granulométrico adequado, as características observadas nas pastas, tanto no estado fresco quanto endurecido, podem ser refletidas nas propriedades das argamassas [CARBONE et al, 2009].

Em prosseguimento à abordagem deste projeto de doutorado, embasado na avaliação das fases constituintes de uma argamassa, separadamente, o objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar as propriedades das pastas cimentícias, no estado fresco e endurecido, buscando correlacionar com os resultados obtidos na fase aquosa a fim de tentar prever as propriedades a serem obtidas na argamassa endurecida e aplicada.

6.2.1 Materiais utilizados na fase pasta

Os materiais utilizados nesta etapa do trabalho consistiram em cimento CPIIF-32, comumente empregado em formulações de argamassas de revestimento industrializadas, fabricadas na região sudeste do Brasil, e os dois incorporadores de ar, previamente caracterizados na fase aquosa.

Todos os ensaios foram realizados a 10, 25 e 40°C e, para a mistura e moldagem dos corpos-de-prova, todas as matérias-primas e a água foram acondicionadas previamente nessas temperaturas. Todas as pastas foram processadas com relação água/cimento 0,40.

6.2.2 Estado Fresco

6.2.2.1 Fluxo de calor durante a reação química

Diferentes mecanismos são propostos para descrever as reações de hidratação do cimento, mas o senso comum é que as reações são continuas e exotérmicas, podendo ser divididas em alguns estágios de acordo com o fluxo de calor, conforme ilustrado na Figura 89 [LYRA, 2010; ROMANO et al, 2011b]. Em (a) é apresentada uma curva completa de hidratação, acompanhada durante dias, enquanto que em (b) é mostrada uma curva representativa do fluxo de calor até o período de desaceleração das reações, diferenciando os tempos de início e final de cada estágio e a taxa de aceleração das reações (θ).

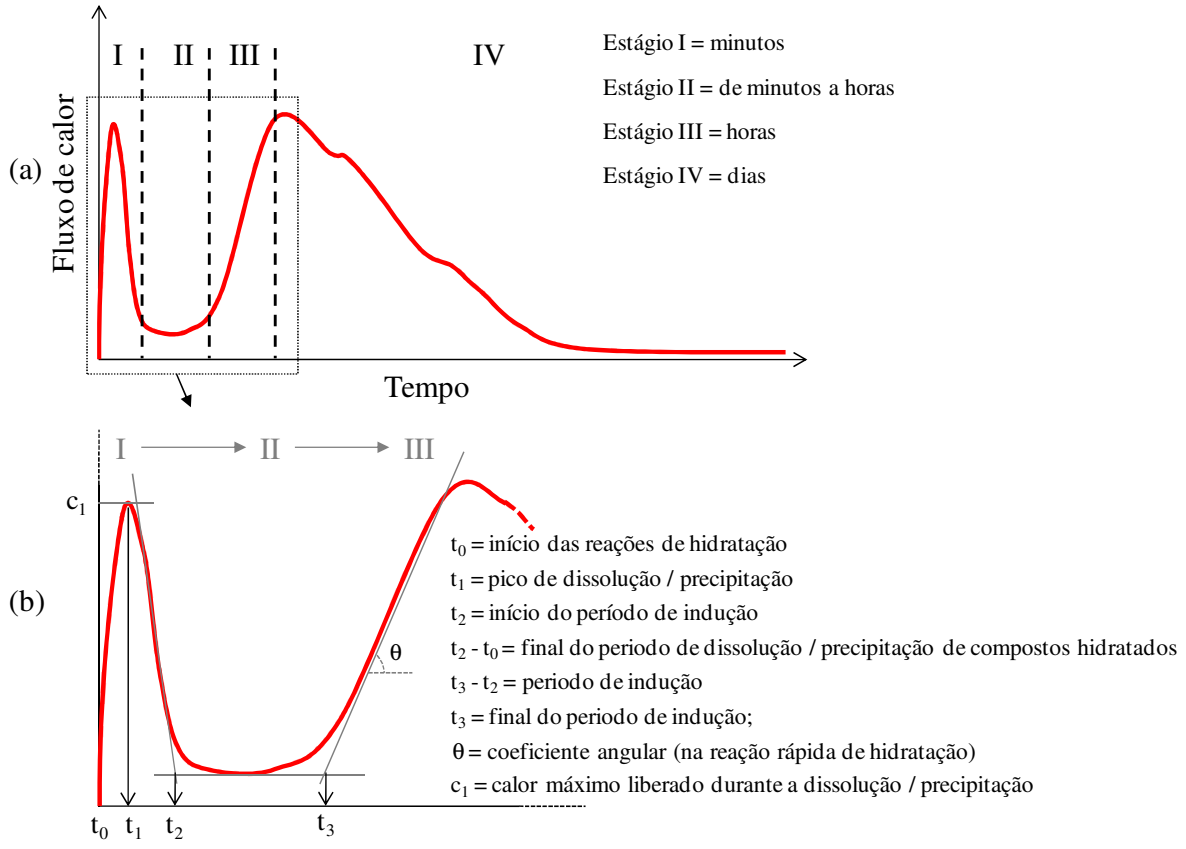


Figura 89. Perfil típico de fluxo de calor durante as reações de hidratação de um cimento Portland comum. Em (a) é ilustrada uma curva completa, com a reação acompanhada por dias e em (b) um zoom na região até o período de desaceleração das reações químicas [ROMANO et al, 2011b].

No estágio I, que ocorre em minutos, há a rápida liberação de calor após o primeiro contato da água com o cimento, devido à dissolução dos sulfatos alcalinos e do sulfato de cálcio, liberando íons K^+, Na^+, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, para a solução, saturando-a [TAYLOR, 1990; ODLER, 1998].

No segundo estágio, conhecido como período de indução, as reações de hidratação ocorrem lentamente, devido à formação de uma camada de gel ao redor das partículas de cimento. Quando a camada de gel é rompida, a difusão iônica é facilitada e a velocidade de reação aumenta, iniciando o terceiro estágio da reação. Devido à saturação iônica da fase aquosa, ocorre a rápida formação do C-S-H (Silicato de Cálcio Hidratado) e C-H (Hidróxido de Cálcio), resultando em redução gradual da concentração de íons Ca^{2+}.

Finalmente, no estagio IV a formação de C-S-H e C-H continua, mas de forma mais lenta, reduzindo a velocidade da reação global [TAYLOR, 1990; ODLER, 1998; ROMANO et al, 2011b].

No caso das pastas avaliadas, cujos resultados são apresentados na Figura 90 (fluxo de calor) e Figura 91 (calor acumulado), foi constatado que a presença dos incorporadores de ar não afetou a cinética de reação do cimento, nem devido ao tipo de aditivo nem ao teor utilizado.

Em ambas as figuras, em (a) são ilustrados os resultados para as pastas formuladas com o aditivo TX em (b) com o aditivo ES. De cima para baixo estão os resultados dos ensaios em 10, 25 ou 40ºC, respectivamente. Essa forma de apresentação dos resultados foi adotada porque a única variável que afetou as reações de hidratação do cimento foi a temperatura.

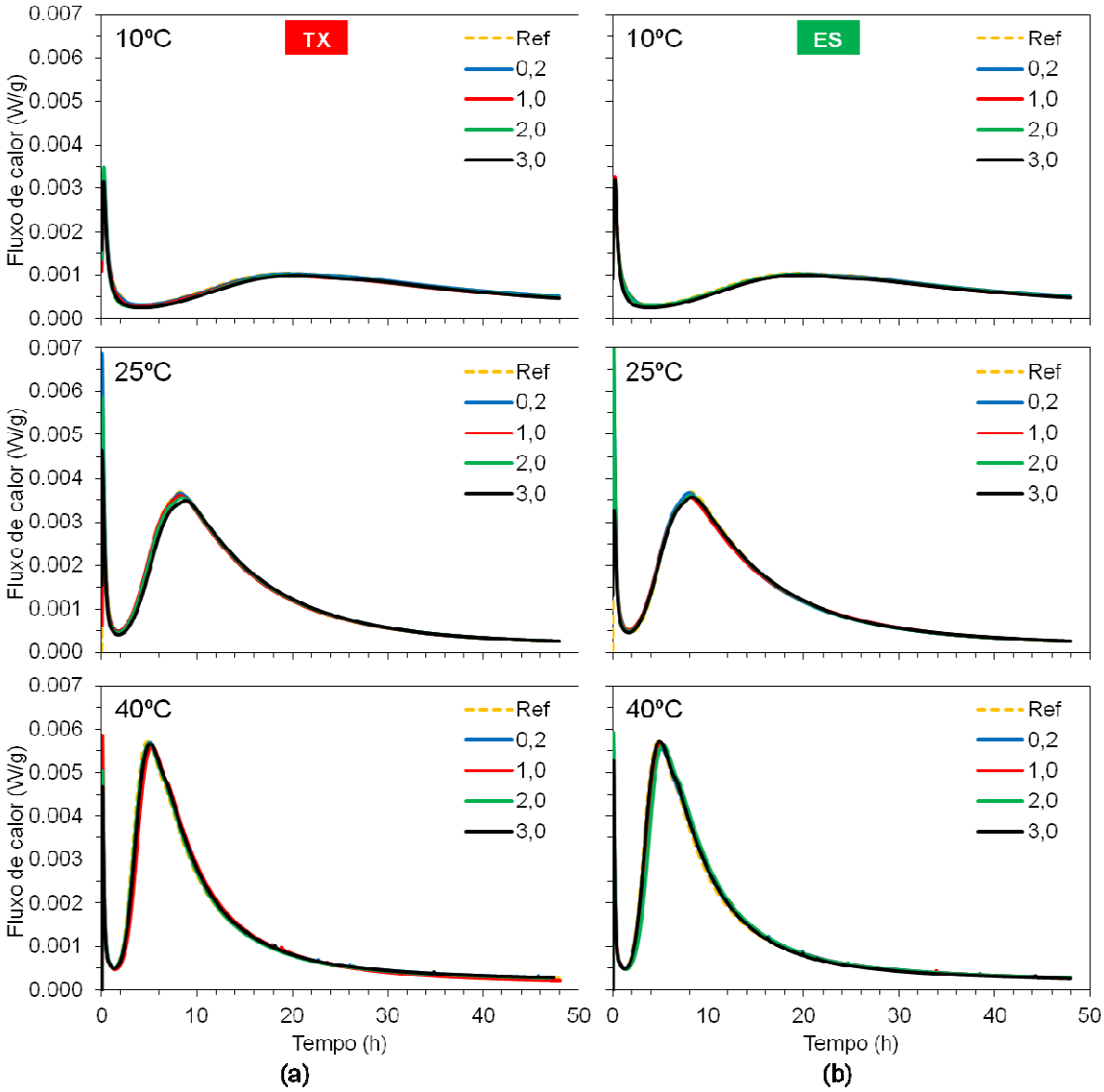


Figura 90. Fluxo de calor liberado durante a hidratação do cimento nas pastas formuladas com os incorporadores de ar TX (a) ou ES (b). Cada gráfico ilustra os resultados obtidos em uma temperatura de ensaio.

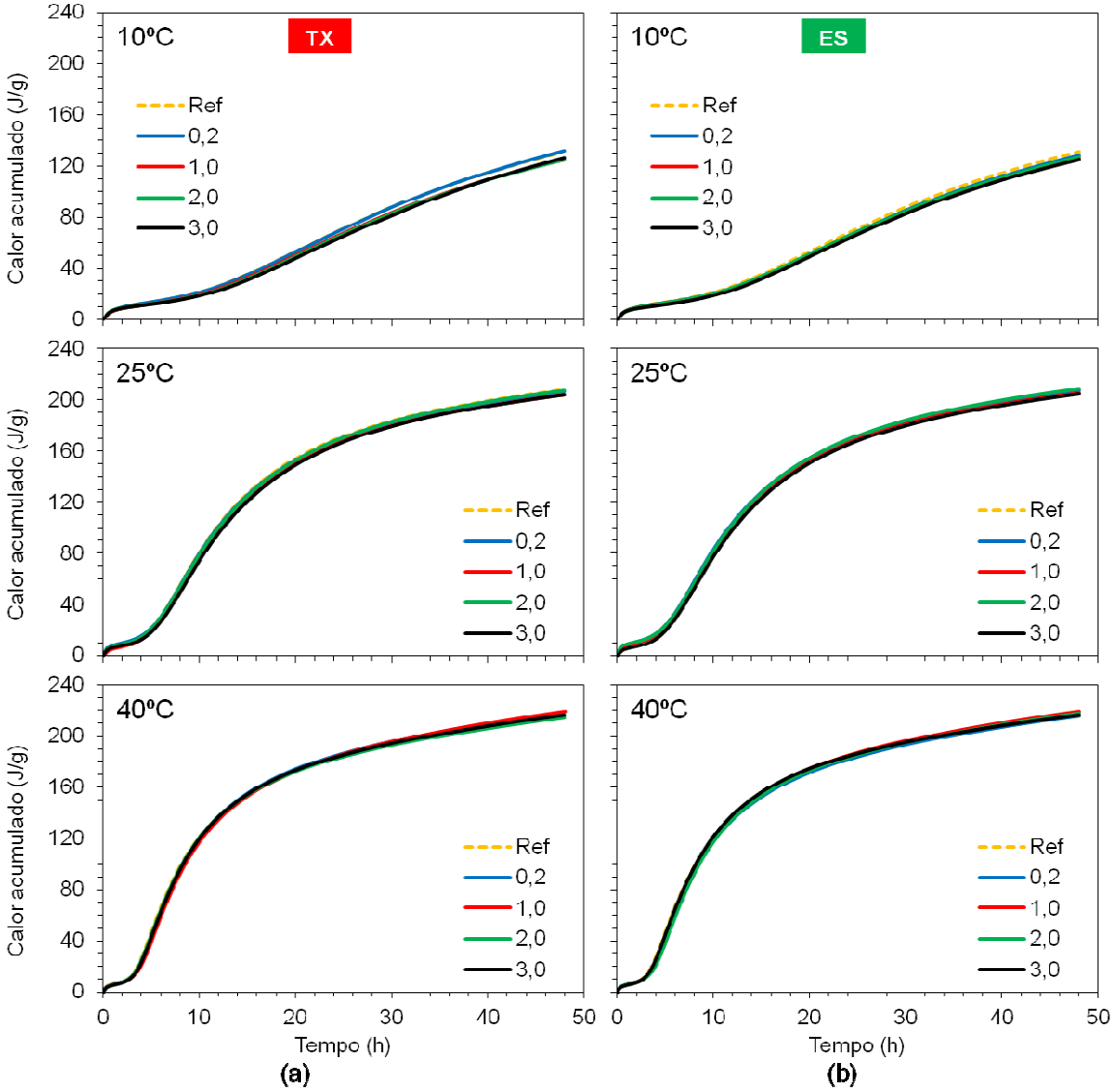


Figura 91. Calor acumulado durante a hidratação do cimento nas pastas formuladas com os incorporadores de ar TX (a) ou ES (b). Cada gráfico ilustra os resultados obtidos em uma temperatura de ensaio.

Para a mesma temperatura de ensaio, os perfis das curvas foram semelhantes e independentes do teor ou do tipo de incorporador de ar.

O calor acumulado após 48h de hidratação do cimento foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura, porém a diferença entre o calor acumulado nas reações em 10 e 25°C foi maior que a diferença entre 25 e 40°C.

A partir dos gráficos da Figura 90 e, utilizando-se o procedimento apresentado na Figura 89, foram estimados os parâmetros do ensaio de calorimetria de condução isotérmica conforme apresentado na Tabela 8.

Como não foram observadas diferenças em função do teor de aditivo, os resultados referem-se às médias de cada sistema, por exemplo; no caso das pastas formuladas com o aditivo TX, ensaiadas a 10°C, a média e os desvios apresentados foram calculados para as composições com 0,2, 1,0, 2,0 e 3,0 g/L do incorporador de ar.

Com essa avaliação pretendeu-se quantificar o tempo (ou calor acumulado) em cada estágio da hidratação e mostrar que os incorporadores de ar utilizados neste projeto de doutorado, não interferiram na cinética de reação, diferente do que algumas vezes é apontado em literatura, em trabalhos com aditivos utilizados para o mesmo fim.

No entanto, apesar de não terem sido observadas diferenças na cinética de reação, pela ação dos incorporadores de ar, consideráveis alterações foram observadas na incorporação de ar, em função do tipo e teor de aditivo, conforme apresentado na sequencia.

Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir do acompanhamento da reação de hidratação do cimento em diferentes temperaturas, nas pastas aditivadas com os incorporadores de ar

Temperatura	Aditivo	Máximo calor liberado durante a dissolução / precipitação iniciais	Calor acumulado após 48 horas de reação	Pico de dissolução / precipitação	Início do período de indução (Final do período de dissolução / precipitação dos compostos hidratados)	Final do período de indução	Tempo no Período de indução	Coeficiente angular – inclinação da linha referente à reação rápida de hidratação
(°C)		c_1 (W/g)	(J/g)	t_1 (h:min)	t_2 (h:min)	t_3 (h:min)	$t_3 - t_2$ (h:min)	($x10^{-4}$)
10	*TX*	0,0031 ± 0,0002	127,7 ± 3,2	00:09 ± 00:02	00:56 ± 00:05	05:39 ± 00:05	04:43 ± 00:04	0,06 ± 0,010
	ES	0,0031 ± 0,0002	127,6 ± 2,4	00:10 ± 00:02	00:56 ± 00:05	05:40 ± 00:05	04:42 ± 00:04	0,06 ± 0,006
25	*TX*	0,0052 ± 0,0002	206,2 ± 1,9	00:06 ± 00:02	00:33 ± 00:02	03:00 ± 00:02	02:28 ± 00:04	2,23 ± 0,181
	ES	0,0064 ± 0,0001	206,9 ± 1,7	00:05 ± 00:01	00:27 ± 00:04	02:50 ± 00:05	02:23 ± 00:04	2,23 ± 0,365
40	*TX*	0,0051 ± 0,0005	216,9 ± 2,1	00:04 ± 00:01	00:20 ± 00:01	02:19 ± 00:10	01:59 ± 00:10	2,59 ± 0,453
	ES	0,0054 ± 0,0004	217,1 ± 1,4	00:04 ± 00:01	00:20 ± 00:01	02:23 ± 00:10	02:03 ± 00:08	2,60 ± 0,310

6.2.2.2 Acompanhamento da formação das fases mineralógicas *in situ*

As pastas de cimento, com e sem aditivo incorporador de ar foram moldadas e acopladas no equipamento para acompanhamento da evolução das fases mineralógicas por difração de raios X *in situ*.

Como a partir dos ensaios de calorimetria de condução isotérmica não foram detectadas alterações na cinética de reação, a DRX *in situ* foi acompanhada por 12 horas somente com a pasta de referência (cimento + água deionizada) e nas pastas com 3,0g/L de TX e 3,0g/L de ES, e as varreduras foram realizadas somente em 25°C (pois não é possível o controle da temperatura no equipamento).

Na Figura 92 são apresentados os difratogramas obtidos após 30 minutos, 4, 8 e 12 horas de hidratação, para as três pastas e, conforme notado, não são observadas diferenças na formação dos compostos hidratados devido à presença dos aditivos.

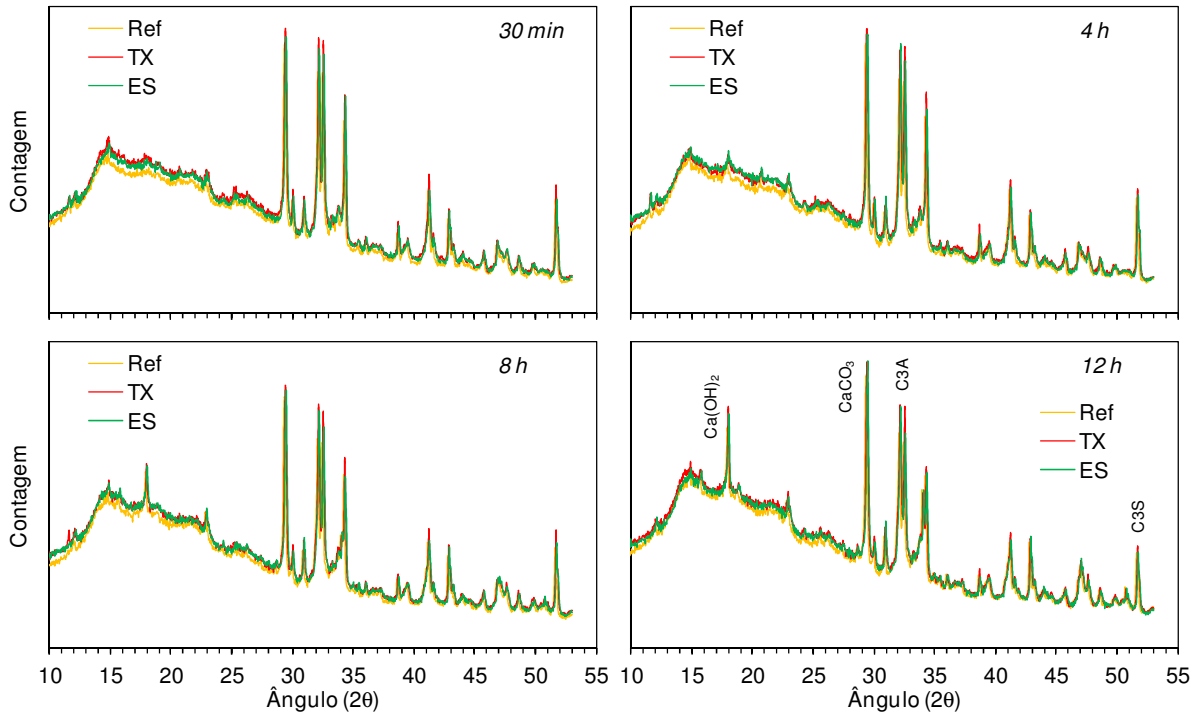


Figura 92. Acompanhamento da formação das fases mineralógicas *in situ*.

Nota-se que não existem diferenças entre as curvas obtidas para a pasta de referência e as das pastas com os incorporadores de ar, quando a comparação é feita para o mesmo tempo de hidratação. No entanto, é nítido o aumento do pico entre 18 e 19º referente à evolução da formação de *portlandita*, $Ca(OH_2)$.

6.2.2.3 Ar incorporado

Na Figura 93, são apresentados os resultados da incorporação de ar nas pastas em função da variação do teor de incorporador de ar, para cada temperatura estudada. Em (a) estão os resultados para as pastas formuladas com o aditivo TX e em (b) com o ES. Deve ser salientado que o volume de ar apresentado representa a porcentagem em função do volume total de pasta.

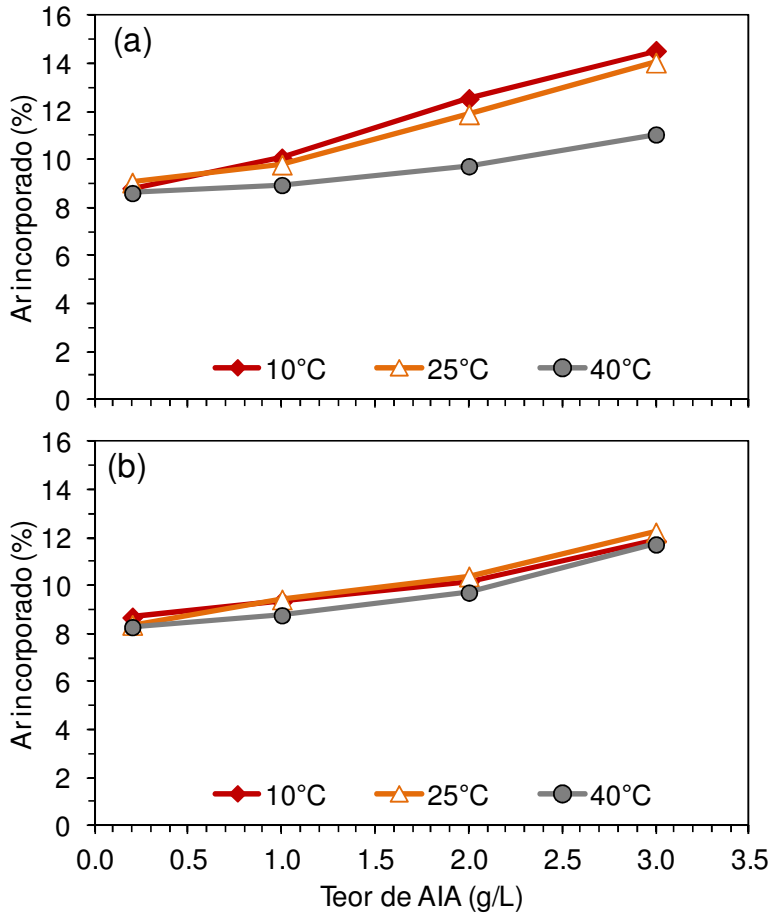


Figura 93. Ar incorporado em função da variação do teor de incorporador de ar. Em (a) estão os resultados para as pastas formuladas com o aditivo TX e em (b) com o ES.

Independente do incorporador de ar avaliado, o volume de ar nas pastas aditivadas foi maior do que nas não-aditivadas, que esteve em torno de 5,5%, sendo proporcional ao aumento do teor de aditivo.

Apesar da temperatura ter afetado a incorporação de ar nas pastas com TX, resultando em menor volume de bolhas de ar em 25 e 40ºC, no aditivo ES não foi observada nenhuma interferência.

Essa pode ser uma importante observação que qualifica tal aditivo para utilização em formulação de argamassas de revestimento, visto que se tem observado que as condições climáticas podem afetar de forma considerável a incorporação de ar durante a execução da obra e, consequentemente, as propriedades finais do revestimento aplicado.

No caso do aditivo TX, a sensibilidade à condição climática foi observada a partir da concentração de 1,0 g/L. Esse fato é normal visto que, quanto maior a quantidade do aditivo, maior é a quantidade de moléculas livres em solução efetivas para a geração de ar, o que resulta em maior capacidade espumante, conforme ilustrado na etapa anterior.

Pode-se então dizer que o incorporador de ar TX apresentou-se mais efetivo que o ES, gerando maior volume de ar em menores concentrações e que as diferenças foram mais nítidas para as temperaturas mais altas.

A sensibilidade aos fatores climáticos não descredencia os aditivos para utilização em formulações de argamassas de revestimento; somente indica que as composições formuladas com TX deverão receber maior atenção durante a etapa de processamento para evitar aleatoriedade nas propriedades reológicas e no estado endurecido, devido às alterações na etapa de mistura [ROMANO et al, 2009].

Do mesmo modo, salienta-se que os distintos níveis de ar incorporado em relação à condição climática são perfeitamente aceitáveis, apesar de que com o aumento da temperatura haverá:

- queda na viscosidade do meio líquido e as bolhas geradas pelo cisalhamento serão colapsadas mais rapidamente: a quantidade de líquido presente na interface da espuma diminui de forma mais rápida (devido ao movimento de drenagem na direção das bordas de *Plateau*) fenômeno responsável pela transformação das bolhas esféricas em poliédricas. Assim, de acordo com a lei de *Laplace*, devido à sucção capilar serão gerados gradientes de pressão que facilitarão a coalescência das bolhas. Consequentemente, o teor de ar será reduzido [SALAGER, 1988; ROMANO et al, 2011b];
- redução da hidratação dos grupos hidrofílicos (polares) dos aditivos, redução da tensão superficial da água, aumento do movimento *browniano* e das colisões entre as partículas de cimento [SALAGER, 1993; ROMANO et al, 2011b]. Assim,

poderá gerar desorganização das moléculas de água ao redor do grupo polar do aditivo e, em consequência, o desajuste água-grupo apolar decrescerá, desfavorecendo a formação das micelas; e

- impacto direto na capacidade espumante do aditivo e na estabilidade das bolhas, devido à diminuição da espessura e da resistência das películas que envolvem as bolhas de ar, provocando mais facilmente a coalescência.

Quando se relacionam os volumes de ar na pasta e na fase aquosa com os teores de incorporador de ar, nota-se que a superfície de resposta segue a tendência ilustrada na Figura 94.

O aumento no teor do aditivo resulta em aumento no volume de espuma na fase aquosa e, consequentemente, o volume de ar incorporado nas pastas segue a mesma tendência.

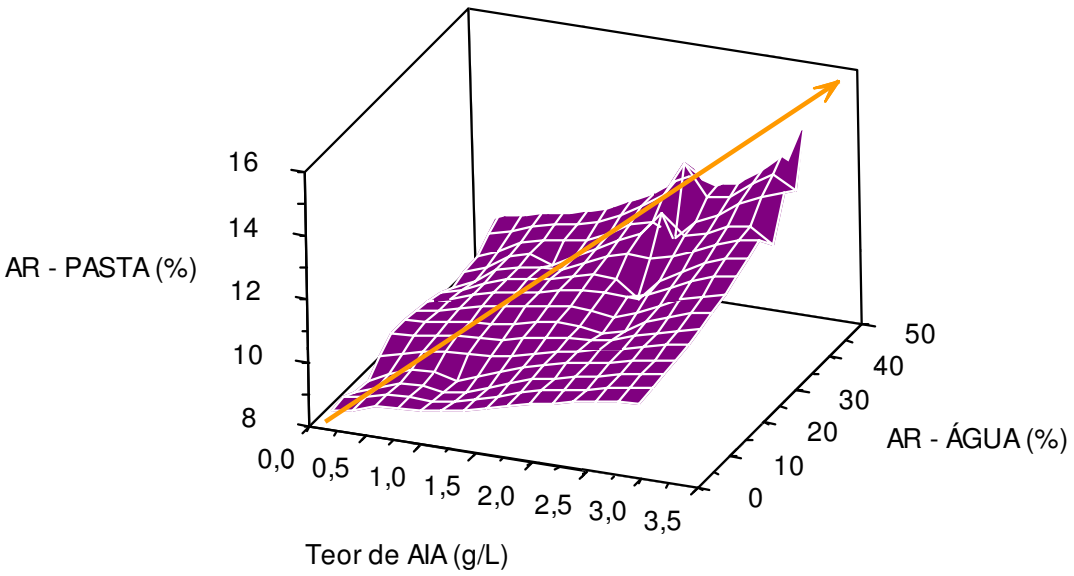


Figura 94. Ilustração gráfica da relação entre o volume de ar na fase aquosa e na pasta cimentícia em função da variação do teor de aditivo.

A partir dos resultados obtidos na etapa anterior do trabalho associados com os resultados obtidos nesta etapa foi desenvolvida uma equação empírica para estimar o volume de ar na pasta em função do volume de ar quantificado na fase aquosa. Para tanto, utilizou-se as tendências globais (independente da temperatura) obtidas na incorporação de ar na água e as tendências globais da pasta, conforme ilustrado na Tabela 8. Deve ser salientado que tal equação somente foi aplicada nos

resultados deste trabalho e como as tendências obtidas na solução saturada de íons Ca^{2+} não foram boas, não foram aplicadas nesta etapa.

Tabela 9. Obtenção de equação global (empírica) para estimar o volume de ar na pasta a partir do volume de ar na fase aquosa.

Aditivo	TX	ES
Fase aquosa	$y_{água} = 4{,}82.x + 34{,}17$	$y_{água} = 13{,}63.x + 1{,}63$
Pasta	$y_{pasta} = 1{,}60.x + 8{,}27$	$y_{pasta} = 1{,}22.x + 8{,}02$
Relação (Fase aquosa-pasta)	$y_{TX} = 1{,}60.\left(\frac{V_{AR_{água}} - 34{,}17}{4{,}82}\right) + 8{,}27$	$y_{ES} = 1{,}22.\left(\frac{V_{AR_{água}} - 1{,}63}{13{,}63}\right) + 8{,}02$
Equação Global	$V_{AR_{pasta}} = \alpha^2 .\left(\frac{V_{AR_{água}} - V^0_{AR_{água}}}{\theta}\right) + k$	

Nestes casos,

$V_{AR_{pasta}}$ é o volume de ar estimado para a pasta

α é o teor de material orgânico na molécula de incorporador de ar

$V_{AR_{água}}$ é o volume de ar incorporado na água

$V^0_{AR_{água}}$ é o volume mínimo de ar na fase aquosa definido pela equação da reta.

θ é o coeficiente angular; e

k é uma constante empírica que depende de α, da temperatura, da solubilidade do aditivo, e do volume mínimo de ar na pasta isenta de aditivo.

A equação global apresentada na Tabela 8 foi utilizada para estimar o volume de ar incorporado na pasta a partir do teor de ar obtido na fase aquosa e os valores foram correlacionados com os resultados reais, mensurados a partir do método gravimétrico, conforme mostrado na Figura 95.

A linha tracejada indica o resultado ideal, onde a equação da correlação é y=x e a área em destaque representa uma variação de 10% entre o teor de ar estimado a partir da equação global e o medido na pasta.

Com esta análise, pretende-se mostrar que, para os sistemas utilizados neste trabalho, foi possível obter uma correlação elevada a partir da equação empírica

proposta, independente da temperatura ou das características físico-químicas dos incorporadores de ar.

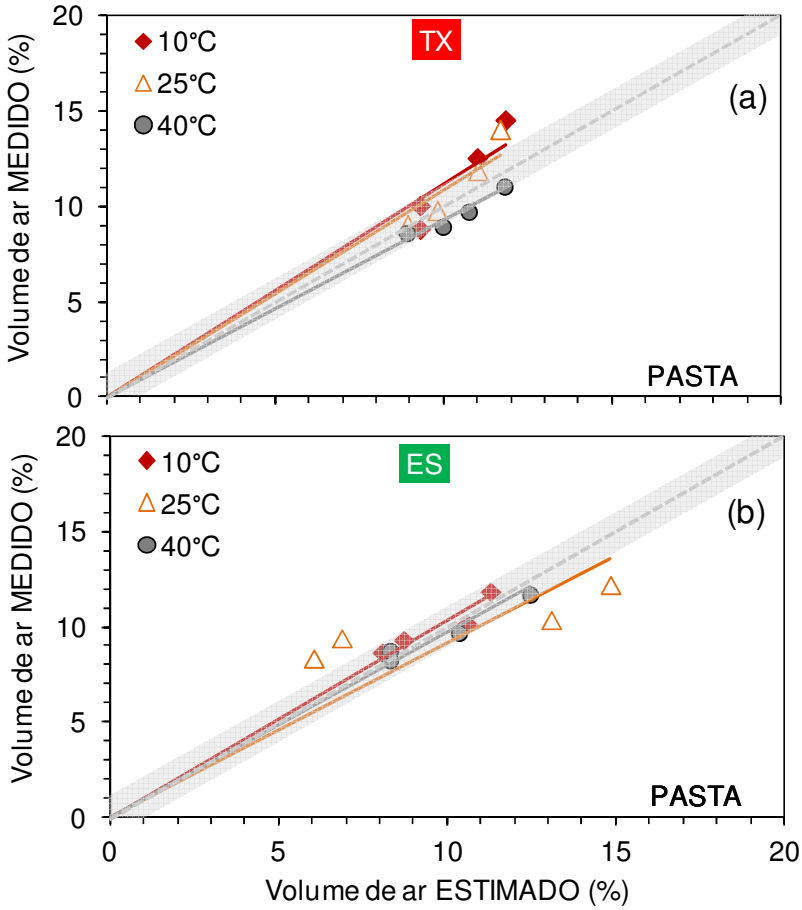


Figura 95. Aplicação da equação empírica para estimar o volume de ar na pasta a partir do volume de ar obtido na fase aquosa. Em (a) estão estimativas para as pastas com o aditivo TX e em (b) com o ES.

Somente o sistema com o aditivo ES avaliado em 25°C apresentou variação maior que o desvio estipulado. Como na equação empírica o valor da constante k foi atribuído arbitrariamente, pode ser que para o caso deste sistema, deveria ser distinto dos demais, visto que tal constante é dependente da temperatura, solubilidade, interação cimento-aditivo, etc.. Independente disso, a equação proposta ilustrou com boa precisão o volume de ar na pasta.

6.2.2.4 Squeeze flow

A reometria por squeeze flow consiste na compressão uniaxial de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas. O método é simples e versátil, sendo capaz

de avaliar com precisão materiais em ampla faixa de consistência e em velocidades ou grau de deformação variáveis. Como resultado, a carga compressiva é quantificada em função do deslocamento. Assim, é possível avaliar o espalhamento dos materiais cimentícios sobre um substrato que, no caso deste trabalho, foi escolhida uma base metálica não absorvente, eliminando a variável absorção das análises.

Os ensaios foram realizados 15 e 120 minutos após a mistura, buscando estudar o efeito do incorporador de ar tanto no espalhamento da pasta quanto no enrijecimento, estando os resultados apresentados na Figura 96 (pastas com aditivo TX) e Figura 97 (pastas com ES). Em ambos os casos, em (a) são apresentados os resultados dos ensaios realizados 15 minutos após a mistura e em (b) 120 minutos.

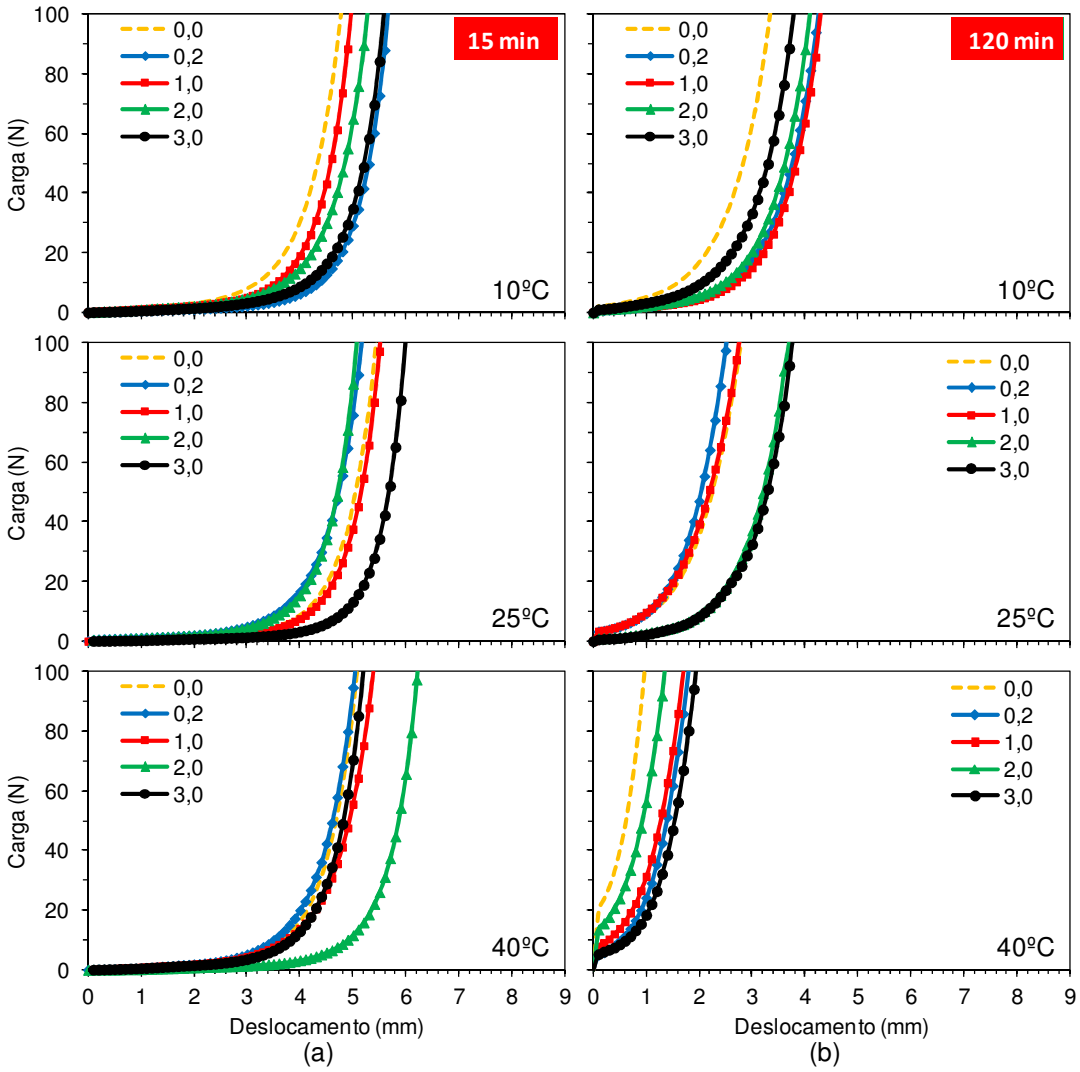


Figura 96. Resultados da compressão uniaxial das pastas formuladas com incorporador de ar TX, 15 minutos (a) ou 120 minutos (b) após mistura. De cima para baixo ilustram-se os resultados das pastas avaliadas a 10, 25 ou 40°C, respectivamente.

É nítido que a presença das bolhas facilitou o espalhamento das pastas, visto que no geral, em comparação com as referências, foram atingidas as mesmas cargas com maiores deslocamentos.

De acordo com *Antunes* (2006), a adição de AIA gera porosidade na fase pasta e esse mecanismo permite formar um filme de sais de cálcio ao redor das bolhas que as torna mais estáveis. É por isso que a utilização de incorporador de ar reduz bastante a carga máxima atingida na compressão uniaxial da argamassa.

No ensaio *squeeze flow*, um gráfico de carga x deslocamento, pode ilustrar três estágios distintos dos materiais no estado fluido, sendo que, no primeiro o fluido é caracterizado por um comportamento elástico linear (baixa tensão), no segundo o fluido se deforma plasticamente devido ao aumento na força aplicada (fluxo viscoso) e, num terceiro estágio, geralmente associado a grandes deformações, a força requerida para comprimir o material aumenta bastante e, essa etapa é conhecida como *strain hardening* [CARDOSO et al, 2005].

Os resultados dos ensaios realizados em 15 minutos ilustraram uma pequena diferença no espalhamento, provocado pela alteração da temperatura sendo que, independente da presença das bolhas (ou do tipo de incorporador de ar), as pastas avaliadas a 10℃ entraram na região de *strain hardening* antes das demais, avaliadas a 25 ou 40℃ (as quais foram semelhantes entre si), confirmando a diferença na viscosidade, já observada na avaliação da fase aquosa e na reometria rotacional.

Neste tempo o espalhamento das pastas está sendo governado pelas características da fase líquida, pelas propriedades superficiais do cimento e pela presença das bolhas de ar. Por isso, houve maior resistência ao deslocamento aplicado nas pastas processadas a 10℃, devido ao fato da fase líquida estar mais viscosa.

Por outro lado, após 120 minutos, o aumento da área superficial específica das partículas, provocado pela formação dos compostos hidratados do cimento, e a maior aglomeração, dificultaram o espalhamento da pasta, o qual foi inversamente proporcional à temperatura. Esse fato era esperado porque, conforme apresentado anteriormente, a única variável que afetou as reações de hidratação foi a temperatura, reduzindo consideravelmente o tempo para formação dos compostos hidratados do cimento.

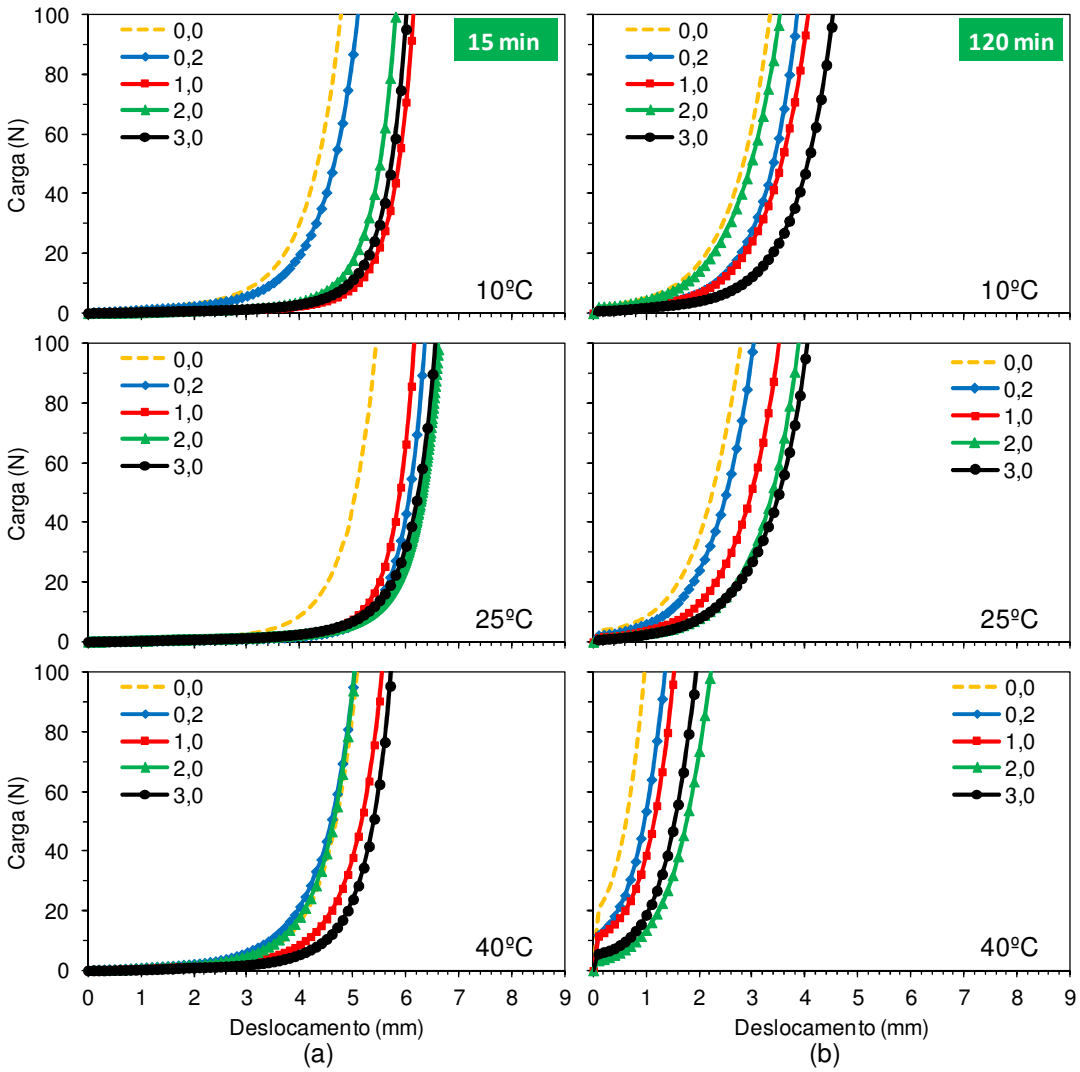


Figura 97. Resultados da compressão uniaxial das pastas formuladas com incorporador de ar ES, 15 minutos (a) ou 120 minutos (b) após mistura. De cima para baixo ilustram-se os resultados das pastas avaliadas a 10, 25 ou 40 ºC, respectivamente.

Em todas as pastas avaliadas com 15 minutos as reações químicas ainda estavam no período de pré-indução e, assim, as diferenças não foram tão nítidas quanto as observadas nos ensaios realizados em 120 minutos. Neste segundo caso, cada pasta se encontrava em distinto estágio no período de indução, dependendo da temperatura de ensaio, e nas avaliações realizadas a 40 ºC já estava se iniciando a transição para o período de aceleração das reações. Talvez por isso, as curvas de *squeeze flow* tenham atingido a região de *strain hardening* antes de o deslocamento atingir 1 mm.

Na Figura 98 é apresentada a relação entre o deslocamento atingido no momento em que a carga compressiva estava em 100 N, carga adotada somente como critério

comparativo, e o teor de ar incorporado. Somente foi considerado o ensaio com 15 minutos porque o ar incorporado não foi mensurado apor 120 minutos.

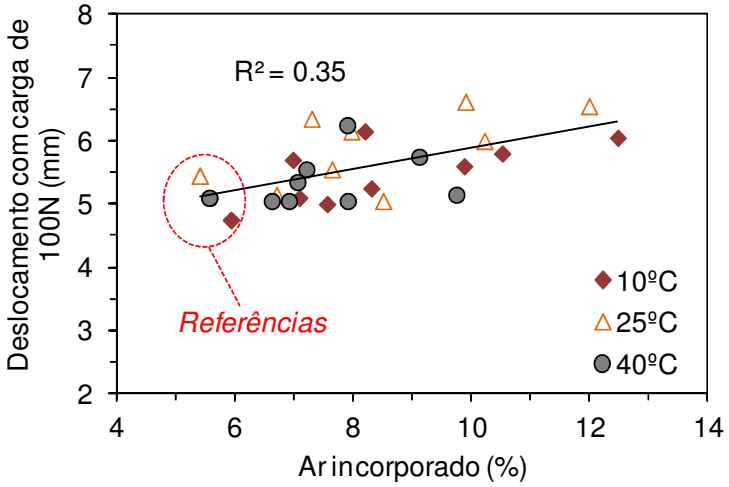


Figura 98. Deslocamento quando a carga compressiva atingiu 100N, em função do teor de ar incorporado. Relação obtida nos ensaios em 15 minutos.

Apesar do coeficiente de correlação ser baixo ($R^2 = 0,35$), percebe-se uma tendência de aumentar o deslocamento com o aumento do teor de ar, independente da temperatura.

Um aumento absoluto de 6,5% no teor de ar incorporado (comparando-se os valores mínimo e máximo) foi responsável por um aumento de cerca de 25% no espalhamento, mostrando a sensibilidade do material cimentício ao teor de ar.

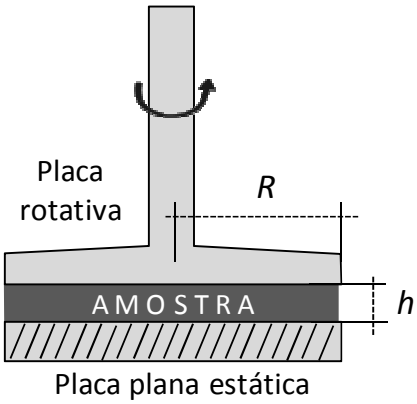
6.2.2.5 Reometria Rotacional

As suspensões cimentícias com diferentes teores de ar podem apresentar densidades distintas, afetando os aspectos inerciais e os mecanismos de dissipação de energia durante o fluxo.

No entanto, para discutir o efeito da inércia no comportamento reológico de sistemas com ar incorporado é necessário primeiro considerar as características específicas da técnica de ensaio utilizada, como quantidade de amostra, tipo de solicitação, tipo de geometria de ensaio, etc..

No presente trabalho, os estudos reológicos foram realizados segundo a técnica de reometria rotacional com placas paralelas [MALKIN, 1994; SCHARAMM, 2006].

Neste caso, um volume fixo de pasta foi submetido ao cisalhamento entre duas placas paralelas com raio (R) e distância (h) constantes, conforme esquematizado na Figura 99. A tensão de cisalhamento (σ), a viscosidade (η) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) são calculadas a partir das equações em destaque.



$$\sigma = \frac{2\Gamma}{\pi R^3} \qquad \eta = \frac{\Gamma 2 h}{\pi \Omega R^4} \qquad \dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{h}$$

Γ = torque de cisalhamento
Ω = velocidade angular

Figura 99. Sistema para ensaio reológico com geometria de placas paralelas. As equações são utilizadas para o cálculo da tensão de cisalhamento (σ), da viscosidade (η) e da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

Como a inércia é a resistência que os materiais impõem à modificação de seu movimento, ou ausência dele, quanto maior a massa de um corpo, menor o efeito provocado por uma mesma força atuando sobre ele.

Ao mesmo tempo, a viscosidade é um parâmetro de dissipação de energia e o efeito inercial dos ensaios reológicos é uma variável que deve ser isolada das análises reométricas, já que afeta significativamente as medições [SCHARAMM, 2006], podendo haver alterações inesperadas na viscosidade [SANTOS et al, 2009], conforme apresentado na Figura 100. Em ensaios realizados com taxas de cisalhamento elevadas surgem escoamentos secundários (vórtices de Taylor) derivados de instabilidades inerciais (Figura 100a), que alteram os resultados obtidos de forma significativa (Figura 100b). Esse problema ocorre quando os efeitos das forças de inércia se sobrepõem aos efeitos das forças que atuam alterando a viscosidade [SANTOS et al, 2009].

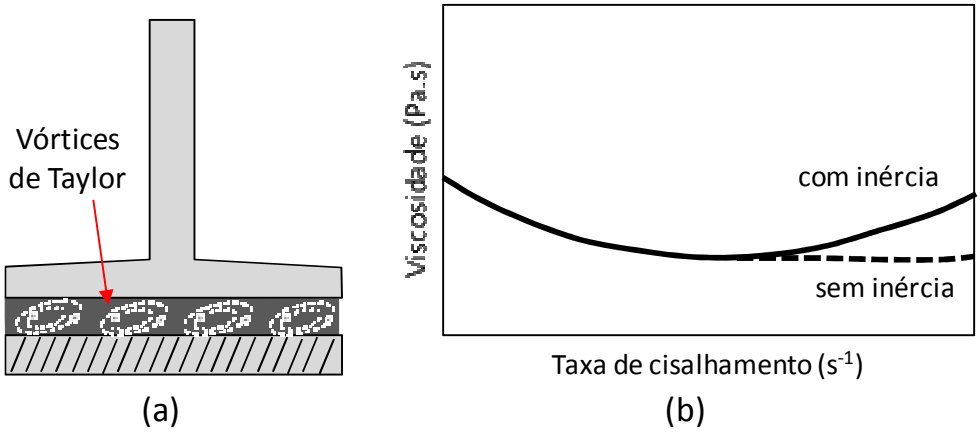


Figura 100. Efeito da inércia nas avaliações reológicas com geometria de placas paralelas. Em (a) é ilustrada a geração de vórtices durante o ensaio e em (b) o impacto na medida.

Considerando o volume fixo entre as placas paralelas, as alterações no teor de ar afetam diretamente a densidade e, por consequência, há distinto acúmulo de energia antes de iniciar ou cessar o fluxo [BONASSA, 1987], visto que a massa de material submetida ao cisalhamento é diferente, conforme ilustrado na Figura 101.

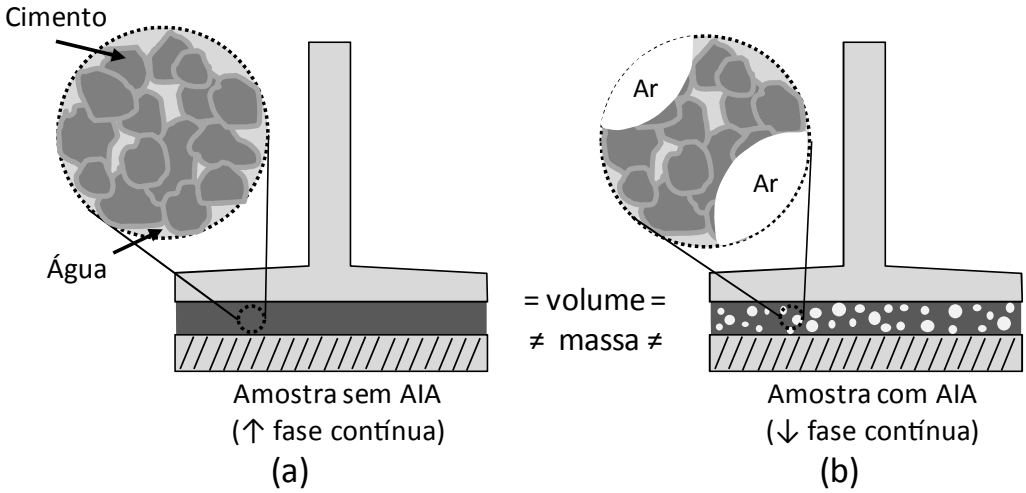


Figura 101. Ilustração do efeito da presença de bolhas de ar na estrutura da pasta durante o ensaio de reometria rotacional. Em (a) ilustra-se a maior quantidade de fase contínua na pasta sem AIA e em (b) a menor quantidade de fase contínua devido à presença das bolhas de ar.

Como a quantidade de energia armazenada, no caso das pastas com ar incorporado, equivale à inércia da fase contínua (cimento + água) que é incompressível, somada à inércia das bolhas de ar, compressíveis [BONASSA, 1987], neste trabalho a comparação de parâmetros reológicos de suspensões com diferentes teores de ar foi realizada através da análise da viscosidade cinemática

(m^2/s), razão entre a viscosidade aparente, ou dinâmica ($N.s/m^2$ ou Pa.s) obtida no ensaio e a densidade do material (g/cm^3). Desta forma, a componente inercial do ensaio pode ser eliminada, ou pelo menos reduzida.

O ensaio de fluxo contínuo adotado no trabalho consistiu em duas etapas: i. aceleração, e ii. desaceleração da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), sendo quantificado:

i. a viscosidade cinemática aparente - $\eta_{cin\ ap}$;
ii. a tensão de escoamento - σ_0; e
iii. a área de histerese – AH.

Os resultados são ilustrados na Tabela 10 juntamente com o teor de ar incorporado em cada composição.

Tabela 10. Parâmetros reológicos quantificados a partir dos ensaios de fluxo contínuo.

Temperatura (°C)	AIA	Teor (g/L)	Ar incorporado (%)	Viscosidade cinemática aparente (m^2/s)	Tensão de escoamento (Pa)	Área de Histerese ($x10^3$ Pa/s)
10	-	*0,0*	*5,9*	0,33	*49,7*	*114.5*
	TX	0,2	7,1	0,40	63,9	38,3
		1,0	8,2	0,39	53,7	29,7
		2,0	10,5	0,11	18,5	113,5
		3,0	12,5	0,13	41,3	174,4
	ES	0,2	7,0	0,52	59,5	21,3
		1,0	7,6	0,20	30,5	30,6
		2,0	8,3	0,30	46,5	26,0
		3,0	9,9	0,25	46,2	26,2
25	-	*0,0*	*5,4*	0,31	*48,2*	*72,3*
	TX	0,2	7,3	0,21	30,9	52,2
		1,0	8,0	0,45	62,5	59,7
		2,0	9,9	0,39	61,9	9,3
		3,0	12,0	0,33	64,1	7,6
	ES	0,2	6,7	0,27	45,8	87,6
		1,0	7,6	0,37	53,9	54,9
		2,0	8,5	0,34	51,7	48,6
		3,0	10,2	0,43	61,3	23,6
40	-	*0,0*	*5,6*	0,60	*94,7*	*92,3*
	TX	0,2	6,9	0,39	87,6	74,8
		1,0	7,2	0,44	117,0	45,1
		2,0	7,9	0,43	112,1	35,7
		3,0	9,1	0,33	65,4	7,2
	ES	0,2	6,6	0,63	156,3	42,0
		1,0	7,0	0,44	93,2	42,2
		2,0	7,9	0,66	141,1	98,6
		3,0	9,7	0,48	68,3	133,3

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10 foi plotado o gráfico ilustrado na Figura 102, com a relação entre o teor de ar incorporado e viscosidade cinemática aparente e a tensão de escoamento. O gráfico foi plotado somente para ilustrar as tendências com os resultados reais obtidos nos ensaios, não sendo utilizada nenhuma forma de modelamento.

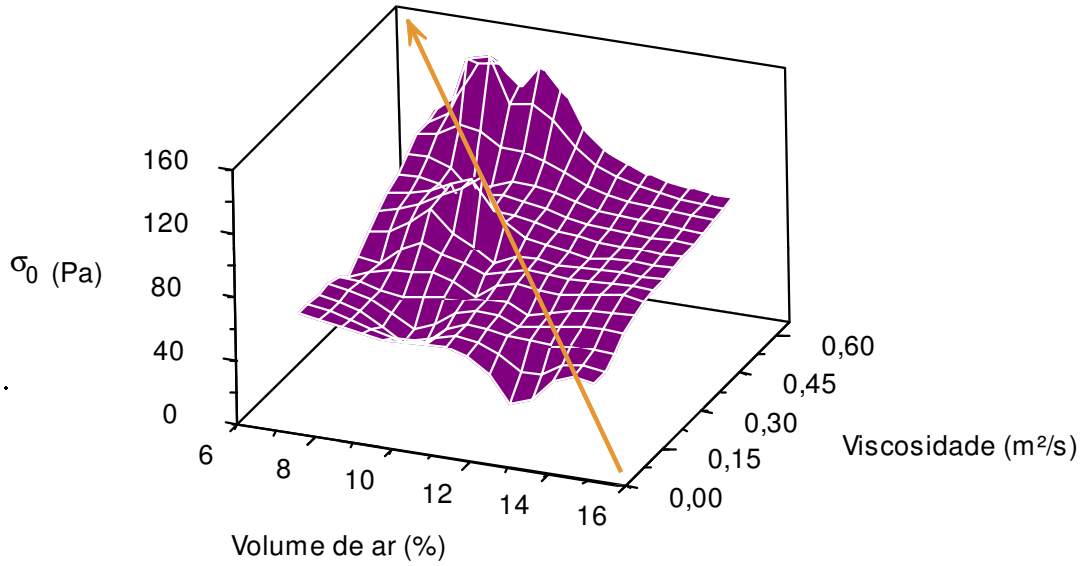


Figura 102. Relação entre o teor de ar incorporado a tensão de escoamento e a viscosidade cinemática das pastas cimentícias.

O aumento no volume de ar incorporado, provocado pelo aumento do teor de aditivo, resultou na diminuição tanto da viscosidade cinemática quanto da tensão de escoamento das pastas, convergindo com resultados obtidos por *Banfill* (2005).

Em todos os casos avaliados a AH foi positiva, ilustrando o perfil de tixotropia das pastas, resultado distinto do que já havia sido obtido em outro trabalho referente a este projeto de pesquisa [ROMANO et al, 2011b], utilizando o mesmo cimento e o incorporador de ar TX.

Entretanto, o procedimento de mistura adotado no referido trabalho foi diferente, sendo que o aditivo teve seu efeito potencializado após ter sido adicionado na pasta dispersa sob alta energia de cisalhamento. Portanto, pode-se inferir que o perfil de tixotropia depende, também, da qualidade da mistura.

Na Figura 103 é apresentado um gráfico ilustrando a relação entre os parâmetros reológicos obtidos na fase aquosa (água deionizada) e os obtidos nas pastas. Em (a) estão as relações entre as viscosidades aparentes e em (b) tensões de

escoamento. Os ensaios de reometria de espumas foram realizados somente na maior concentração de aditivo, 3,0 g/L.

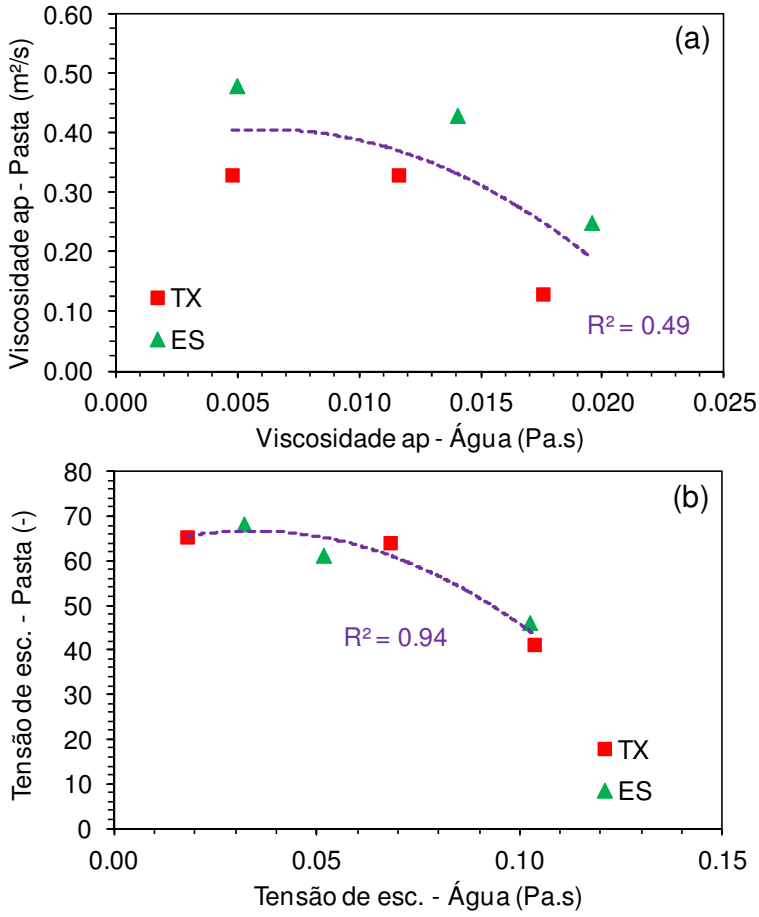


Figura 103. Relação entre a viscosidade aparente (a) ou tensão de escoamento (b) das bolhas na fase aquosa e das pastas.

Em ambos os casos existem claras tendências entre os resultados quantificados na pasta e na fase aquosa. No entanto, o coeficiente de correlação obtido para a viscosidade aparente não foi tão significativo quanto o obtido para a tensão de escoamento, ilustrando que as alterações na viscosidade são mais dependentes das interações aditivo/cimento estando as alterações na tensão de escoamento diretamente relacionadas com as características das bolhas de ar na fase aquosa.

Conforme reportado por *Powers* (1968), a tensão de escoamento é a variável que mais interfere na fuga das pequenas bolhas de ar da suspensão, para as quais a força de empuxo não é suficiente para romper a película que as envolve no interior da pasta. Já a viscosidade do sistema e o diâmetro das bolhas determinam a rapidez de movimentação das mesmas para a superfície.

De acordo com a lei de *Stokes*, viscosidades elevadas podem promover um efeito 'almofada', absorvendo choques e distúrbios durante o fluxo [DU e FOLLIARD, 2005].

6.2.2.6 Reometria Oscilatória

A partir do instante em que as partículas de cimento entram em contato com a água é gerada uma suspensão fluida que consolida com o tempo, devido aos fenômenos químicos de dissolução e precipitação, e físicos de coagulação e floculação.

Por isso, a variação das propriedades viscoelásticas e da cinética com que o material consolida pode ser determinada a partir de ensaios oscilatórios, os quais podem ser divididos em três grupos de acordo com o tipo de varredura: de deformação, de frequência e de tempo.

No ensaio de varredura de deformação, a frequência é mantida constante e a deformação é alterada a fim de se obter a deformação crítica do material, isto é, máxima deformação em que a estrutura gerada pela hidratação não é rompida durante o ensaio.

O ensaio de varredura de frequência é realizado com deformação constante, abaixo da deformação crítica, e alteração da frequência de oscilação.

Ambos os ensaios são realizados a fim de se obter os parâmetros para o ensaio de varredura de tempo, pois os valores escolhidos não devem exceder o limite de escoamento das pastas, onde as partículas permanecem unidas e são capazes de recuperar elasticamente as deformações que lhes são impostas.

Neste trabalho foram adotados valores de frequência de 1 Hz, deformação de 10^{-4} e acompanhamento dos ensaios por 2 horas.

Na Figura 104 são apresentados os resultados da cinética de aglomeração das pastas, quantificada como G' (módulo de armazenamento elástico, ou componente elástica) em função do tempo. Em (a) estão os resultados das pastas formuladas com TX e em (b) com ES. De cima para baixo são ilustrados os resultado dos ensaios realizados nas temperaturas de 10, 25 e 40°C.

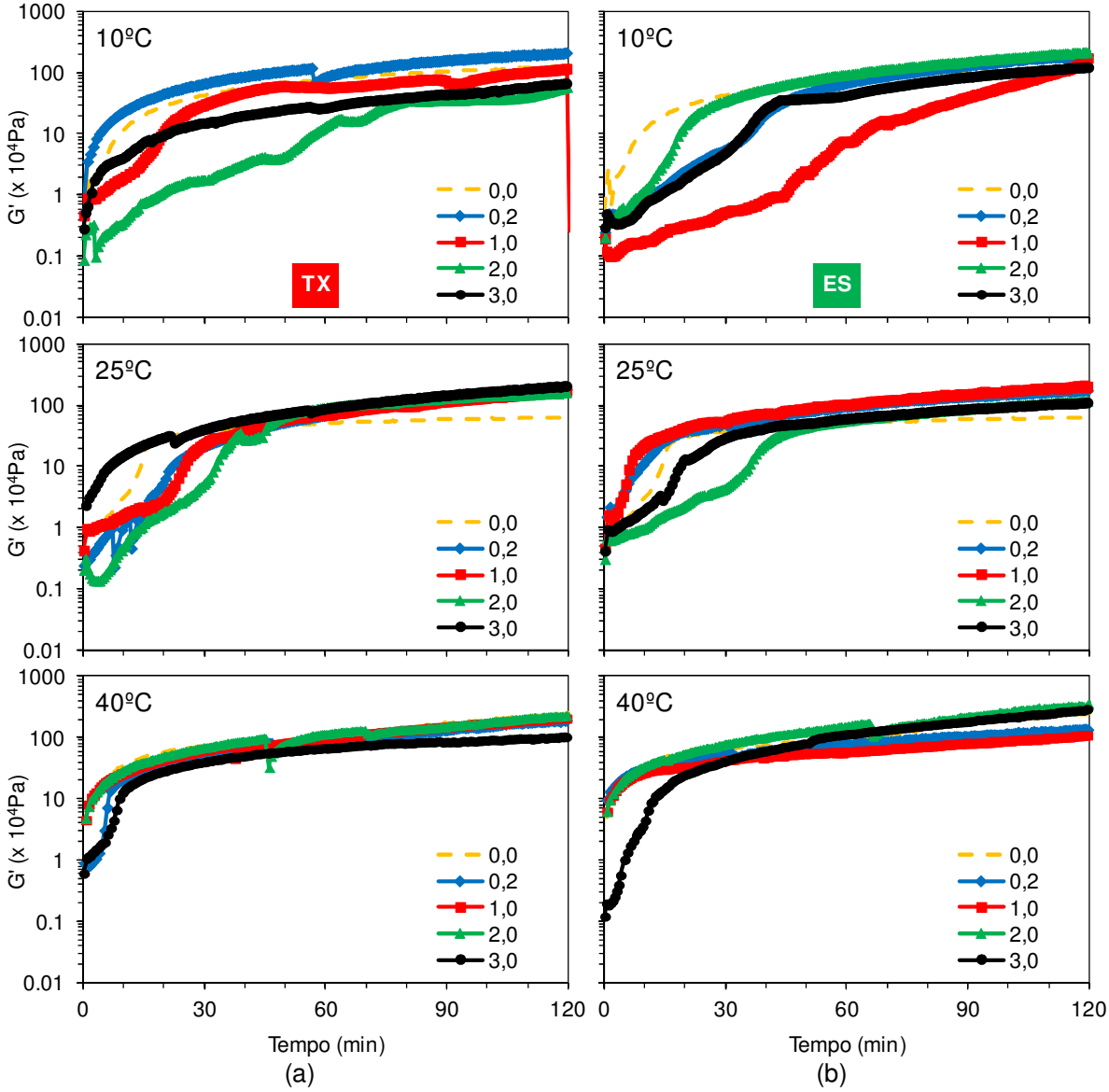


Figura 104. Consolidação das pastas em função do tempo. Em (a) são apresentados os resultados das pastas com o incorporador de ar TX e em (b) ES. De cima para baixo são ilustrados os resultado dos ensaios realizados nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC.

O cimento apresenta tendência natural de aglomerar-se quando em contato com a água devido às interações de *van der Waals* e às forças eletrostáticas de atração, visto que é composto por várias fases com cargas superficiais contrárias.

As forças de aglomeração podem aumentar à medida que a hidratação do cimento prossegue devido, predominantemente, ao aumento da força iônica e a formação dos produtos hidratados. Assim, essas forças estão diretamente relacionadas com a temperatura, visto que a dissolução e formação dos compostos hidratados, o

movimento *browniano* das partículas em suspensão, a taxa de colisões entre elas e a velocidade da reação de hidratação do cimento são aumentados.

Por isso, pode-se dizer que com o aumento da temperatura houve intensificação do armazenamento de energia elástica, a qual foi independente do tipo ou teor de aditivo incorporador de ar, mostrando que as pastas curadas a 40°C apresentam menor tempo de trabalhabilidade em comparação com as pastas avaliadas a 10 e 25°C.

Enquanto a temperatura depende do ambiente, e exemplifica o cenário problemático do setor de construção civil, o teor de incorporador de ar pode ser controlado nas centrais dosadoras, não devendo ser um problema operacional.

O tipo de ensaio oscilatório utilizado permitiu avaliar o perfil de armazenamento elástico em função do tempo, fenômeno físico que caracteriza a cinética de consolidação do material cimentício.

Por outro lado, os resultados de calorimetria apresentados anteriormente permitiram avaliar a cinética da formação dos hidratos do cimento, fenômeno químico do processo de consolidação e endurecimento.

Como ambos os fenômenos ocorrem simultaneamente, é apresentada na Figura 105 a relação entre as contribuições química e física do processo de enrijecimento das pastas. Neste caso foram apresentados os resultados em função da temperatura de ensaio dado que esta foi a variável de maior impacto tanto no calor liberado durante a reação quanto na consolidação.

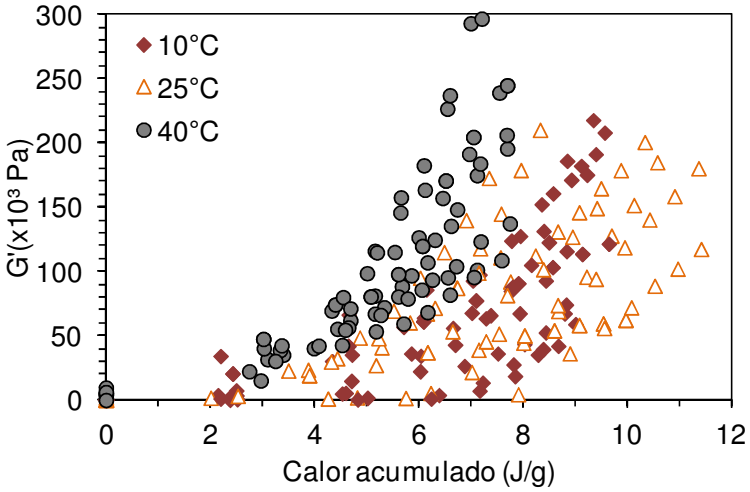


Figura 105. Relação entre a aglomeração (fenômeno físico) e o calor acumulado na reação de hidratação (fenômeno químico), em função da temperatura de ensaio.

Os resultados apontaram que nas pastas avaliadas a 40°C o efeito físico teve maior impacto no enrijecimento do que o desenvolvimento da reação química. O aumento da temperatura provoca aumento exponencial da consolidação, mas o calor liberado durante as reações químicas têm aumento linear.

Nestes casos, o desempenho dos materiais durante o uso pode ser reduzido, pois as reações de hidratação do cimento estão ocorrendo com as partículas aglomeradas o que pode gerar defeitos na microestrutura formada. Ademais, a imposição de uma tensão que exceda o limite de escoamento da pasta poderia romper a estrutura em formação e gerar defeitos durante o enrijecimento do material cimentício [ROMANO et al., 2011c].

No caso das pastas avaliadas a 10 ou 25°C, não foram observadas diferenças consideráveis e tanto os valores de G' quanto o calor acumulado até 2 horas de ensaio apresentaram níveis semelhantes. As reações químicas podem estar ocorrendo antes da aglomeração e, por isso, as propriedades finais desejadas para esse tipo de insumo possivelmente serão potencializadas.

6.2.3 Estado Endurecido

6.2.3.1 Porosidade e Distribuição de poros

Uma questão importante que envolve a avaliação de sistemas cimentícios aditivados com incorporador de ar é se todas as bolhas de ar incorporadas no estado fresco são responsáveis pela geração dos poros após o endurecimento.

Se as bolhas de ar são estáveis, provavelmente maior quantidade gerará os poros, mas se as bolhas forem instáveis, possivelmente colapsarão antes do endurecimento, reduzindo a porosidade total potencial.

A partir da relação entre a porosidade total medida pelo ensaio de Arquimedes e o volume de ar + água de amassamento em cada pasta, pode-se estimar se houve perda de ar durante o endurecimento, conforme resultados apresentados na Figura 106.

No caso da manutenção das bolhas na estrutura, o volume total de poros deveria ser igual ao volume de ar incorporado na pasta + a quantidade de água utilizada no amassamento, resultando em uma tendência sobre a linha tracejada.

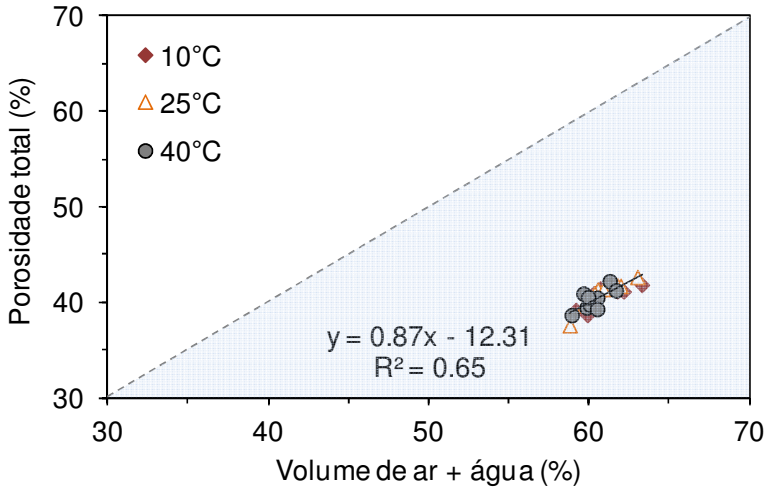


Figura 106. Avaliação da estabilidade do ar durante o endurecimento. A porosidade foi medida após 7 dias de cura.

Nas pastas avaliadas neste trabalho, a quantidade de poros gerados após o endurecimento foi inferior à quantidade potencial prevista a partir da soma volume de ar + água, indicando que as bolhas de ar obtidas nesta etapa eram instáveis e colapsaram rapidamente. Tal relação foi independente da temperatura e, portanto, divergente do que fora observado por *Vidra* e colaboradores (2007), avaliando, também, pastas cimentícias com outros tipos de aditivo.

Apesar de não afetar a porosidade total, as curas em distintas temperaturas resultaram em diferentes distribuições de tamanho de poros na estrutura, como pode ser observado na Figura 107.

Em (a) estão os resultados para as pastas formuladas com o incorporador de ar TX e em (b) ES. De cima para baixo são apresentados os resultados dos ensaios em 10, 25 e 40℃, respectivamente.

Tal avaliação é importante porque a distribuição dos poros na estrutura afeta diretamente a absorção por capilaridade e o transporte de umidade, fenômenos relacionados com a resistência mecânica, módulo de elasticidade, permeabilidade e, consequentemente, com a durabilidade, degradação e tempo de vida das edificações [HOFF, 1972].

Entretanto, antes de apresentar os resultados, é necessário salientar que se deve ter muito cuidado com o uso da técnica de Porosimetria de Intrusão de Mercúrio porque:

i. o método frequentemente subestima o diâmetro real dos poros em sistemas onde há presença de vazios não conectados, e

ii. a preparação da amostra pode afetar a quantificação da distribuição de poros [SELLEVOLD, 1974].

Apesar destas restrições, o método foi utilizado porque o material foi preparado seguindo sempre o mesmo procedimento, nas mesmas condições ambientais e o objetivo foi fazer uma análise comparativa das amostras.

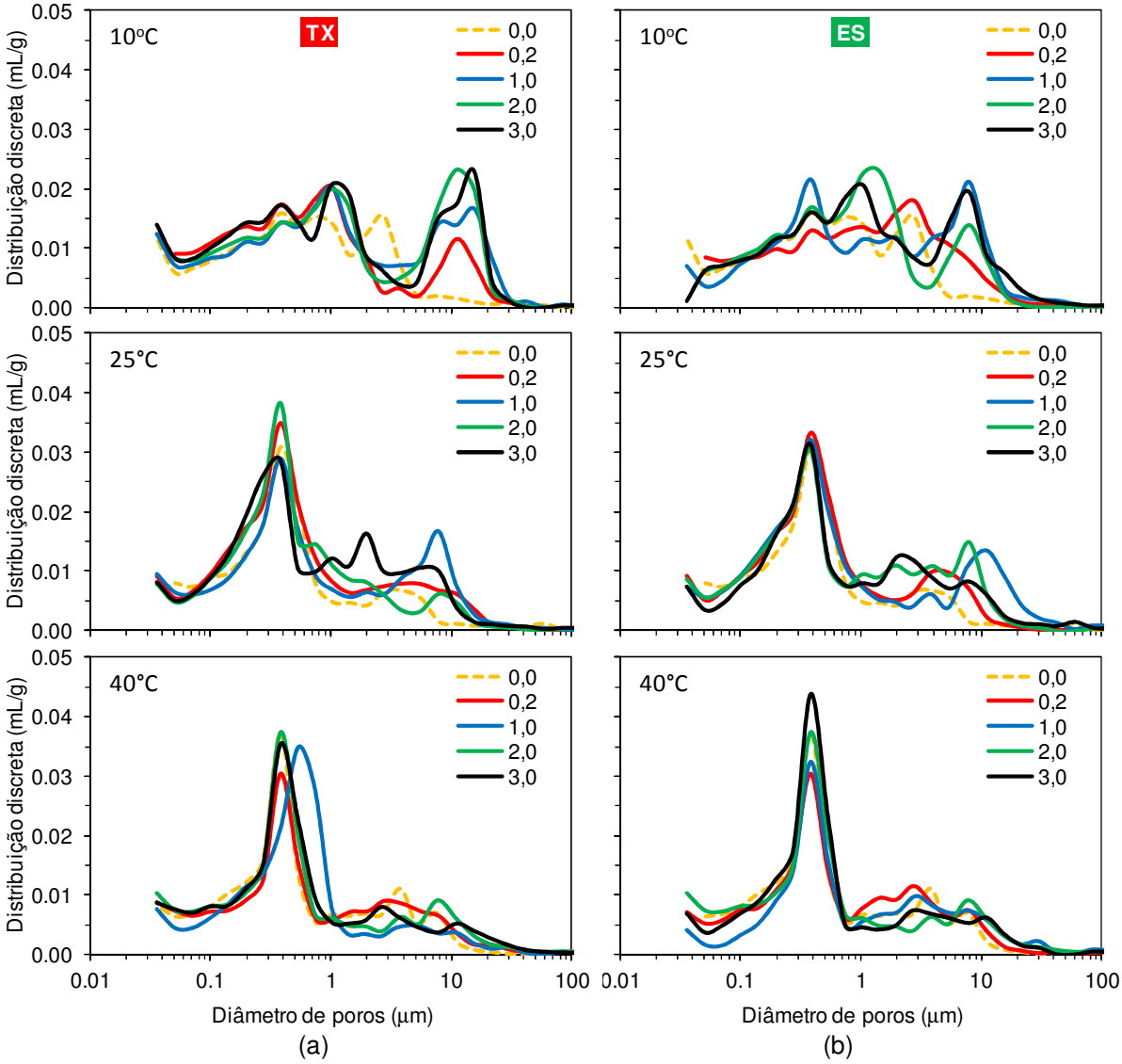


Figura 107. Distribuição de poros nos materiais cimentícios Em (a) estão os resultados para as pastas formuladas com o incorporador de ar TX e em (b) ES. De cima para baixo são apresentados os resultados dos ensaios em 10, 25 e 40°C, respectivamente. As concentrações dos aditivos apresentadas na legenda são em g/L.

De acordo com *Kumar e Bhattacharjee* (2003), a distribuição de poros dos compostos à base de cimento é dividida em 4 tipos, dependentes do diâmetro:

i. Poros de gel (microporos com diâmetros variando de 0,5 nm a 10 nm);
ii. Poros capilares (mesoporos com diâmetros médios entre 10 nm e 10 μm);
iii. Macroporos gerados pela incorporação de ar; e
iv. Macroporos gerados devido à inadequada compactação.

Nos sistemas avaliados neste trabalho, duas classes de poros foram observadas, independente da temperatura de cura:

i. até 1 μm, representando os poros capilares, e
ii. entre 5 μm e 50 μm, ilustrando o efeito da presença das bolhas de ar [CEBECI, 1981].

Não foram observados poros de gel, mas isso não quer dizer que não exista nano-porosidade na estrutura gerada, somente se deve à restrição da faixa de detecção do equipamento utilizado.

A quantidade de poros gerados pela ação dos aditivos foi maior nas pastas curadas a 10°C, enquanto que a quantidade de poros capilares foi maior nas amostras curadas na temperatura mais alta.

Fica claro, então, que o aumento da temperatura provocou aceleração da reação, menor tempo de trabalhabilidade, maior taxa de aglomeração e, consequentemente, menor taxa de colapsação de bolhas [VYDRA et al, 2007], resultando em uma microestrutura onde os poros mais finos foram predominantes em detrimento à microestrutura gerada nas pastas curadas em 10°C.

Portanto, pode-se afirmar que o ar incorporado introduziu somente os poros maiores na estrutura, aqueles que podem ser observados a olho nu, conforme já citado por *Cebeci* (1981).

Pode ser que esses poros não tenham sido detectados nas pastas curadas a 40°C por estarem isolados no interior da estrutura, sem conectividade com a superfície, onde o mercúrio não pode ser intrudido, mas independente disso, diferente do que havia sido constatado por *Vydra et al* (2007) ou *Diamond et al* apud *Sellevold* (1974), nas amostras avaliadas neste trabalho foram observadas diferenças consideráveis na estrutura porosa em função da temperatura de cura.

Pode-se concluir que a incorporação de ar no estado fresco afeta tanto a porosidade total gerada nas amostras quanto a distribuição dos poros após o endurecimento, que são dependentes da temperatura.

Essa é uma observação que apesar de importante é muito ruim, porque mesmo com controle preciso da aditivação nas centrais dosadoras, as condições climáticas (que não podem ser controladas nas obras) têm influência direta no desenvolvimento da estrutura e, consequentemente, no desempenho dos materiais cimentícios em uso.

6.2.3.2 Resistência Mecânica

De acordo com *Neville* (1982), a resistência real de uma pasta cimentícia hidratada normalmente é menor que a resistência teórica calculada tomando-se como base as forças que influenciam a atração molecular, fato explicado pela lei das falhas de Griffith: "*eventuais falhas preexistentes na microestrutura conduzem a tensões muito altas em pequenos volumes do material quando há carregamento*".

Partindo-se do pressuposto de que a resistência mecânica de uma argamassa pode estar atrelada à resistência de sua matriz, foram realizados os ensaios para determinação da tração na compressão diametral das amostras curadas a 10, 25 e 40°C, conforme apresentado na Figura 108.

Segundo *Mehta e Monteiro* (1994), a relação entre a tensão de ruptura e a porosidade dos materiais é inversa e pode ser expressa a partir da equação abaixo:

$$S = S_0 . e^{-kp}$$

sendo,

S = resistência do material com uma dada porosidade,

S_0 = resistência intrínseca com porosidade zero, e

k = constante que depende do tipo de material.

Sendo assim, pode-se dizer que apesar de representar uma dependência entre muitos tipos de materiais essa relação é genérica e, no caso dos materiais cimentícios devem ser consideradas outras variáveis, como a influência das fases constituintes, morfologia dos poros, teor de ligante, etc., fatores que dificultam a aplicação exata desta equação.

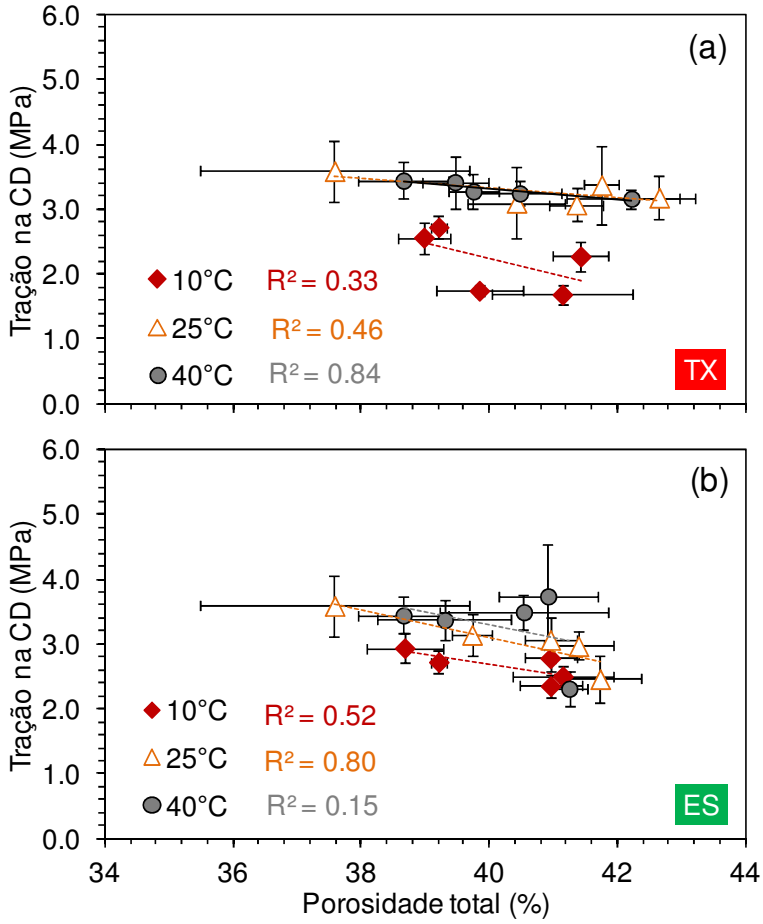


Figura 108. Tração na Compressão Diametral (CD) em função da porosidade total das amostras de pastas cimentícias. Em (a) estão os resultados para as composições formuladas com TX e em (b) com ES.

Nas amostras curadas a 10°C observou-se que uma variação de 5% na quantidade de poros foi responsável por uma alteração de mais de 35% na resistência à tração na compressão diametral. A 25°C essa variação foi de 13% de aumento na porosidade com deterioração da resistência mecânica de mais de 31% e para as amostras curadas a 40°C um aumento de 9% na quantidade de poros impactou em redução de 33% no valor da tensão de ruptura média.

Em resumo, independente da temperatura de cura, um aumento de menos de 10% na porosidade total do corpo-de-prova reduziu em mais de 30% a resistência do material cimentício, reforçando a ideia de que o desempenho dos materiais cimentícios está relacionado com a suas propriedades estruturais e estas, por sua vez, estão diretamente ligadas às características das pastas no estado fresco e com as condições de cura.

6.2.3.3 Módulo de Elasticidade dinâmico

Uma argamassa de revestimento deve ter capacidade de deformar-se sob a ação de tensões provenientes de carregamento, de variações térmicas ou da retração e, quando há o impedimento da deformação no material endurecido aderido a uma base, surgem tensões de tração no revestimento, que podem levar à fissuração e posterior desplacamento.

A deformabilidade do material é avaliada a partir do módulo de elasticidade, o qual está inversamente relacionado com a porosidade, visto que os poros concentram tensões e reduzem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada [CALLISTER, 1991; ROMANO et al, 2009].

Da mesma forma que para a resistência mecânica, o módulo de elasticidade foi avaliado em função da porosidade total gerada na pasta endurecida e os resultados são apresentados na Figura 109. Em (a) estão os resultados para as composições formuladas com TX e em (b) com ES.

Aqui percebe-se uma clara tendência de redução do módulo de elasticidade em função da diminuição da temperatura de cura, com elevados coeficientes de correlação com a porosidade total da amostra.

Da mesma forma que para a resistência mecânica, pequenas variações percentuais na porosidade impactaram em elevadas alterações no módulo de elasticidade: nos materiais curados a 10°C, uma variação de 5% na quantidade de poros representou redução de quase 24% no módulo de deformação. A 25°C uma variação de 13% na porosidade resultou em alteração de cerca de 20% no módulo de elasticidade e, para as amostras curadas a 40°C um aumento de 9% na quantidade de poros impactou em redução de 30%.

Para aplicação como revestimento, um cenário ideal é o de que o material cimentício apresente elevada resistência mecânica aliada a baixo módulo de elasticidade.

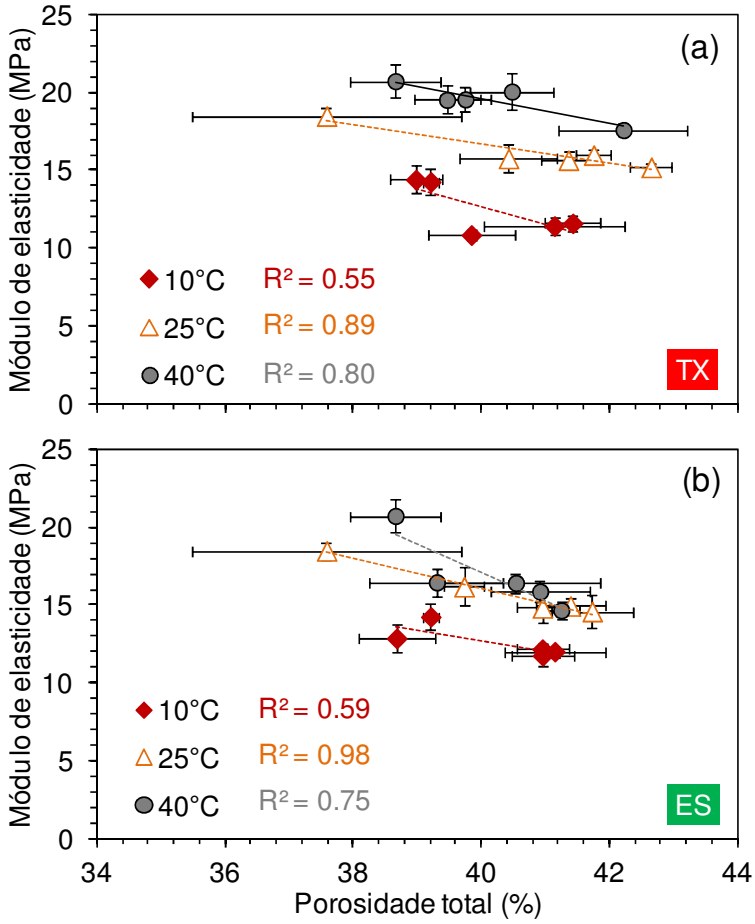


Figura 109. Módulo de elasticidade em função da porosidade das amostras de pastas cimentícias. Em (a) estão os resultados para as composições formuladas com TX e em (b) com ES

Entretanto, conforme observado na Figura 110, as duas propriedades apresentam relação direta entre si e em função da temperatura de cura.

Considerando que as argamassas são sistemas multifásicos heterogêneos, compostos por agregados imersos em uma pasta cimentícia e que esta é formada por água, ligante e aditivos, é de se esperar que as propriedades mecânicas, elásticas e estruturais da argamassa estejam diretamente ligadas às propriedades mecânicas observadas nas pastas [CARBONE *et al*, 2009].

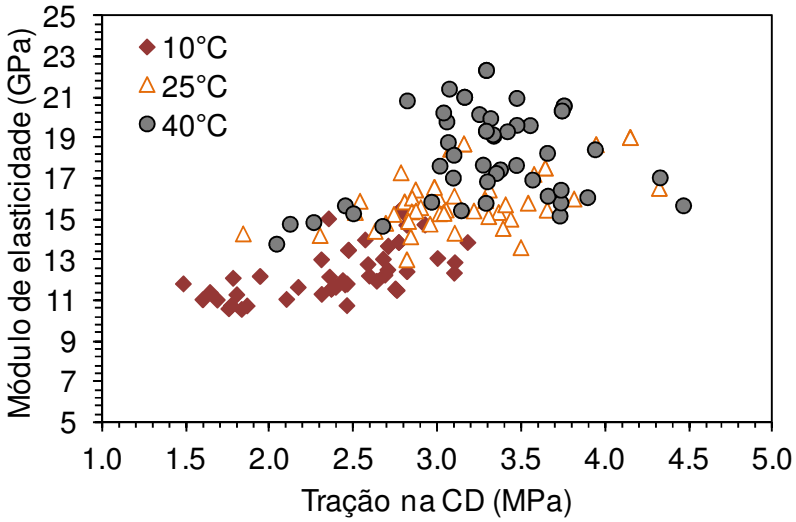


Figura 110. Relação entre a resistência mecânica e o módulo de elasticidade das amostras de pastas cimentícias curadas em diferentes temperaturas

6.2.3.4 Permeabilidade ao ar

A permeabilidade é uma medida macroscópica que determina a facilidade com que um fluido, submetido a um gradiente de pressão, percola os vazios em um meio poroso. Como é uma medida que depende da estrutura do material, além de ter relação direta com a porosidade, a permeabilidade é influenciada pela distribuição, morfologia e conectividade dos poros [SALVINI et al, 2000; INNOCENTINI et al, 2009].

Usualmente, a permeabilidade é referida como parâmetros k_1 (constante *Darciana*, m^2) e k_2 (constante *não-Darciana*, m), pois supostamente independem do fluido permeante ou das condições de escoamento, podendo variar com a temperatura, devido às alterações nos poros causadas por dilatação da estrutura. Mesmo que o aumento na fração volumétrica de poros reduza a velocidade que o ar percola a estrutura e aumente as constantes de permeabilidade, apenas a porosidade aberta e interconectada pode contribuir para o escoamento [SALVINI et al, 2000; INNOCENTINI et al, 2009].

Sendo assim, na Figura 111 são apresentados os resultados da permeabilidade ao ar das amostras curadas a 10, 25 e 40°C, em função da porosidade aparente. Para todos os pontos foram realizadas avaliações em três amostras e os resultados são a média das três medidas.

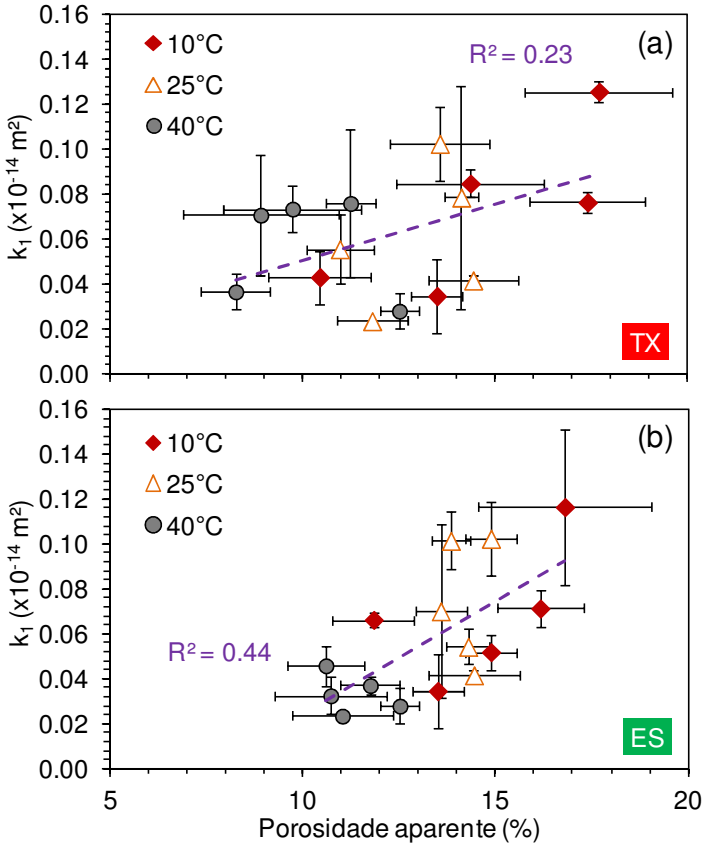


Figura 111. Permeabilidade Darciana (k_1) das amostras de pastas cimentícias curadas a 10, 25 ou 40°C em função da porosidade aparente.

Conforme pode ser observado há uma faixa de variação da permeabilidade entre 10^{-16} m² a 10^{-15} m² que, neste trabalho, foi independente da temperatura de cura.

Esperava-se que as amostras curadas a 40 ℃ apresentassem menores valores de k_1 já que a estrutura porosa apresentou menor quantidade de poros com diâmetros entre 5 µm e 30 µm e maior quantidade de poros capilares. No entanto, essa tendência foi seguida somente nas pastas com ES e, com TX houve maior dispersão dos resultados.

Independente disso, diferente da porosidade total utilizada para correlacionar os resultados de resistência mecânica e módulo de elasticidade, a variação da porosidade aberta apresentou uma variação de pouco mais de 50%, comparando-se os aditivos e as temperaturas de cura, e resultou em uma alteração de mais de 80% no valor de permeabilidade ao ar.

Pode-se dizer, então, que as alterações microestruturais ocasionadas pela variação do teor e tipo de aditivo e pela condição de cura resultaram em maior impacto na permeabilidade, em comparação com as propriedades mecânicas e elásticas.

Os dados disponíveis na literatura indicam que as constantes de permeabilidade k_1 e k_2 não são independentes entre si, e estão correlacionadas por uma tendência única e clara, não importando o tipo de meio poroso (granular, celular ou fibroso) [INNOCENTINI et al, 2009].

Embora não haja uma explicação física satisfatória para essa tendência até o momento, ela é útil quando valores experimentais de k_2 não estão disponíveis. No caso deste trabalho, esses valores foram determinados, e apresentaram a relação com k_1 mostrada na Figura 112.

A relação foi plotada juntamente com um levantamento realizado por *Innocentini et al* (2009) sobre a permeabilidade de materiais cerâmicos, somente como critério comparativo, para definir-se a faixa de permeabilidade obtida para os materiais cimentícios estudados.

Pode-se dizer que se trata de uma faixa de baixa permeabilidade, possivelmente devido à pequena quantidade de poros interconectados e com distribuição de diâmetros reduzidos.

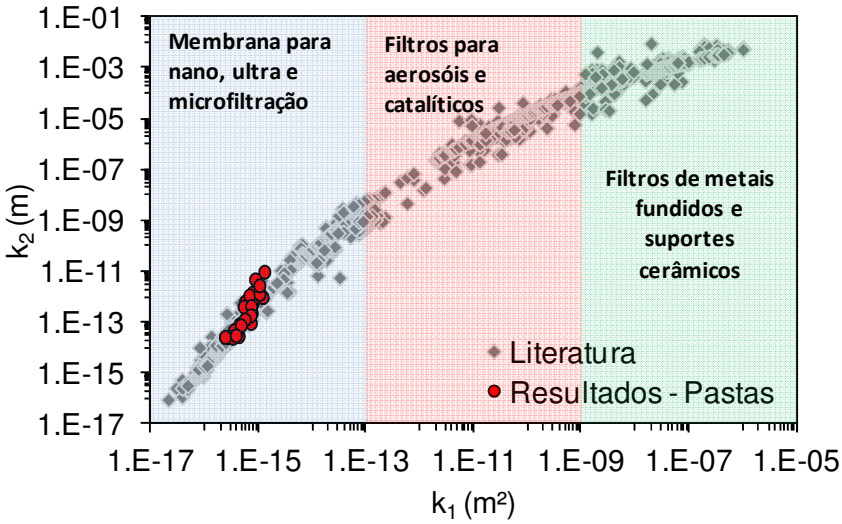


Figura 112. Relação entre a permeabilidade Darciana (k_1) e a não-Darciana (k_2). Para caráter comparativo são apresentados dados de literatura [INNOCENTINI et al, 2009] com as faixas de permeabilidade desejadas para cada tipo de aplicação.

6.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 113 são apresentadas as micrografias das pastas, com ou sem os incorporadores de ar. Todas as pastas foram avaliadas após 7 dias de cura a 25°C em ambiente com 98% de umidade relativa.

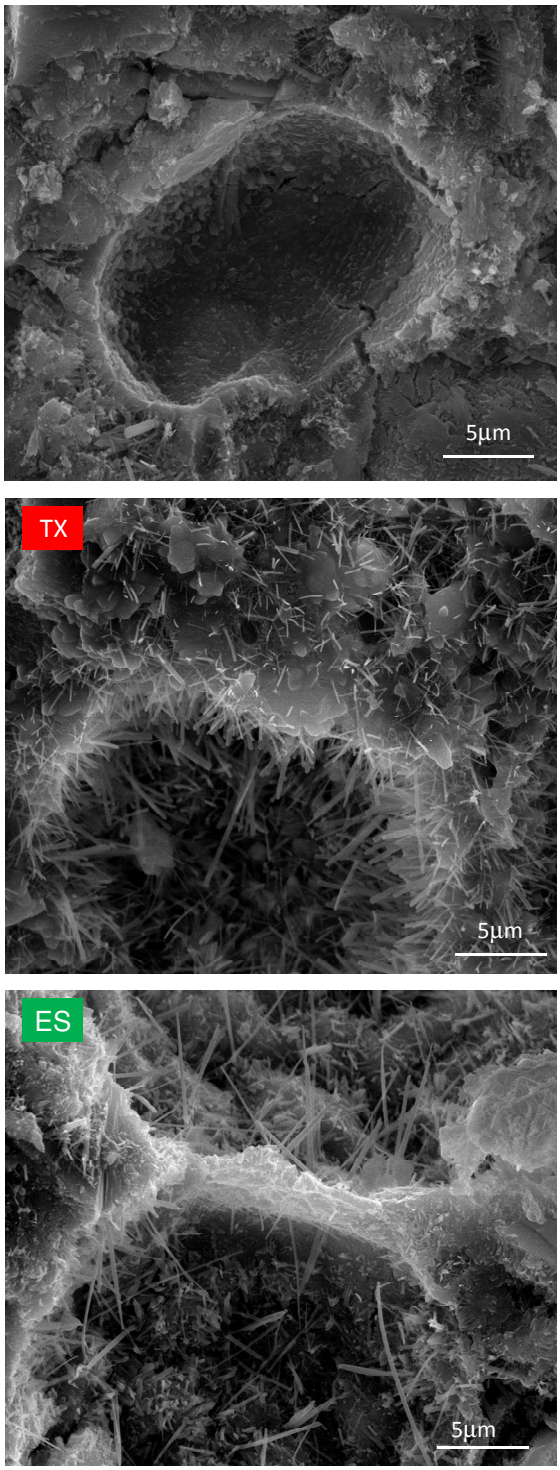


Figura 113. Micrografias das amostras de pastas (pura ou aditivada) curadas por 7 dias a 25°C. Acima está a ilustração da pasta isenta de aditivo, no meio está a micrografia da amostra com o aditivo TX e abaixo com o aditivo ES.

Não é novidade que a incorporação de ar no estado fresco resulta em geração de poros no estado endurecido, mas o importante a salientar é que o efeito provocado na microestrutura dos materiais é dependente do tipo de aditivo utilizado.

Na microestrutura da pasta não-aditivada, são observados alguns poros fechados e a estrutura é distinta das pastas aditivadas, as quais, por outro lado, apresentam poros conectados e com maior quantidade de cristais formados ao redor ou crescendo para o interior dos poros.

No caso do aditivo TX, os poros são colmatados parcialmente pela formação das agulhas no interior das bolhas, tendência que é seguida na microestrutura gerada pela ação do ES, porém, em uma menor quantidade.

Talvez por isso, as alterações na permeabilidade ao ar tenham sofrido maior influência das alterações microestruturais do que as mudanças observadas na resistência mecânica ou no módulo de elasticidade.

6.3 Avaliação da Argamassa

A utilização de incorporadores de ar em argamassas de revestimento altera as propriedades nos estados fresco e endurecido, podendo gerar significativos benefícios econômicos e práticos para o setor construtivo [SURYAVANSHY, 2002].

Por apresentar na mesma molécula uma extremidade polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica), podem se localizar na interface ar-água, formando pequenas bolhas de ar esféricas e deformáveis que se repelem mantendo-se no meio líquido, melhorando a trabalhabilidade das argamassas [ROMANO et al, 2009; COLLEPARDI, 1980].

Segundo *Collepardi* (1980), a introdução das microbolhas é acompanhada de um aumento no volume de pasta em relação ao volume de agregados, e a superfície específica menor do inerte requer menor quantidade de água para atingir uma mesma trabalhabilidade.

Tal alteração reflete-se diretamente na facilidade de aplicação do revestimento, com maior rendimento do trabalho e aumento da área revestida por quilo de material utilizado.

Assim, a demanda por materiais como cimento e cal é reduzida, tornando a alternativa de incorporação de ar ambientalmente favorável e possibilitando a redução do custo final da obra.

Entretanto, apesar do domínio da química dos aditivos, a utilização dos incorporadores de ar em composições cimentícias tem sido de certa forma empírica, e tem gerado grande variabilidade nas características das argamassas, fato que muitas vezes tem desaconselhado a utilização desta técnica no setor construtivo.

A alteração no comportamento reológico pode estar relacionada com a redução na tendência à exsudação, aumento da coesão e alteração da viscosidade [STRUBLE e JIANG, 2004; JÖNSSON et al, 2004]. Os poros gerados nesses materiais reduzem a sua densidade e, após o endurecimento, além de reduzir a carga inoperante no sistema construtivo, reduz o módulo de elasticidade.

Em regiões de clima frio, o elevado teor de vazios pode evitar a fissuração do revestimento em função do congelamento da água dos poros e também aumentar o conforto térmico dos edifícios [DU, 2005].

Vários fatores podem interferir nas propriedades de argamassas com AIA, como tempo e energia de mistura e teor dos aditivos. Segundo *Casali et al* (2001 e 2003) uma mistura em betoneira, por cerca de 20 minutos, consegue atingir um teor de ar equivalente ao de uma mistura de 4 minutos em uma argamassadeira de laboratório. Além disso, segundo *Nakakura* (2003), uma argamassa sem incorporador de ar pode ter seu volume total aumentado em cerca de 3% a 4% somente devido à mistura, mas com a adição de incorporador de ar, esses valores podem aumentar significativamente, podendo atingir teores que variam de 25% a 75% do volume total da argamassa [VALORE, 1954]. *Romano et at* (2009) constataram que argamassas industrializadas podem ter o volume absoluto de ar aumentado em mais de 10% quando se altera o tempo de mistura de 2 a 6 minutos ou o tipo de equipamento utilizado.

Assim, nesta etapa do projeto de pesquisa, a presença dos incorporadores de ar nas argamassas foi avaliada mantendo-se a temperatura, o tempo e a energia de mistura constantes, variando-se somente o teor, o tipo de incorporador de ar e a distribuição granulométrica dos agregados.

6.3.1 Materiais

Nesta etapa do trabalho foram utilizados cimento (CPIIF, mesmo lote utilizado nas etapas anteriores), areias calcarias britadas com duas frações granulométricas, denominadas fina e média e incorporadores de ar.

As argamassas foram formuladas mantendo-se a proporção cimento/agregado fixa (1:3 em massa) e variando-se a distribuição granulométrica das areias, conforme apresentado na Tabela 11. Tais composições foram denominadas no trabalho por C1, C2, C3 e C4.

Como as densidades das areias são as mesmas, a proporção das matérias-primas, em volume, foi igual em todas as composições, independente da proporção dos agregados.

Em todas as argamassas foi utilizada a mesma quantidade de água para o amassamento, 15% em massa, para eliminar a variável das análises.

Na composição C1 foi utilizado somente areia média e cimento; em C2, areia fina e cimento e nas composições C3 e C4, diferentes proporções das areias.

Tabela 11. Proporções (%) das matérias-primas utilizadas na formulação das argamassas.

Matéria-prima	C1	C2	C3	C4
Cimento	25	25	25	25
Areia Fina	-	75	37,5	50
Areia Média	75	-	37,5	25
Água	15%			

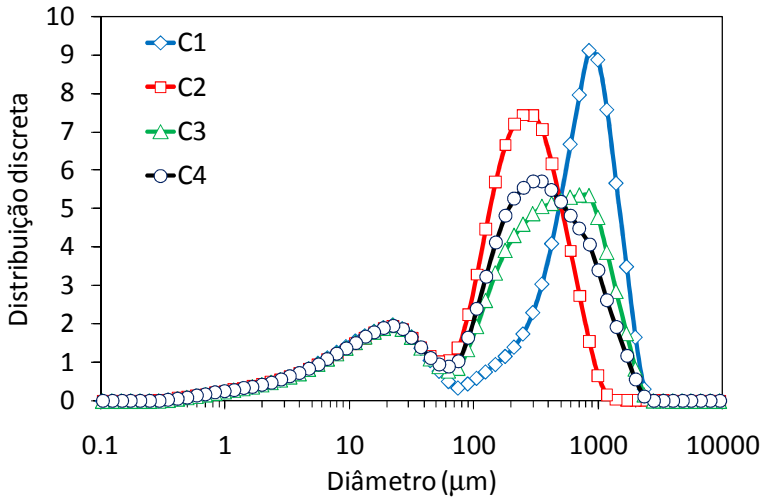
O consumo de cimento nas composições foi elevado, em relação ao das composições de argamassas de revestimento industrializadas, comumente encontradas no Brasil. No entanto, este teor foi adotado por dois motivos:

i. Como o incorporador de ar apresenta características que dependem do tipo de matéria-prima, a utilização de mais de um tipo de material (como por exemplo, filer calcário ou cal) poderia acrescentar mais variáveis ao estudo; e
ii. O ar é incorporado na fase pasta das argamassas e, quanto maior o volume de pasta, maior a suscetibilidade de entrada de ar. Assim, a sensibilidade das argamassas ao processo pode ser potencializada.

6.3.2 Características das composições

As distribuições granulométricas propostas para esta etapa do trabalho, a densidade dos pós, a distância de separação entre as partículas (*inter particle separation distance* – IPS), a máxima camada de pasta entre os agregados (*maximum paste thickness* – MPT, calculada sem levar em consideração as bolhas de ar), a área específica dos pós secos (AE) e a área superficial volumétrica (ASV) são apresentadas na Figura 114.

A maior diferença granulométrica entre os finos e os agregados foi obtida na argamassa C1, visto ser formulada somente com areia média e cimento. Por isso, a porosidade de empacotamento estimada pelo modelo de *Westman* & *Hugill* [OLIVEIRA et al, 2000], foi maior que nos demais casos.



Composição	Porosidade de empacotamento (%)	Densidade do pó (g/cm³)	IPS (µm)	MPT (µm)	AE (m²/g)	ASV (m²/cm³)
C1	18,2	2,84	0,516	6,1	0,58	1,64
C2	15,6		0,507	2,6	0,67	1,92
C3	8,9		0,511	4,0	0,63	1,78
C4	11,4		0,510	3,4	0,64	1,82

Figura 114. Distribuições granulométricas, porosidade de empacotamento teórica, distância de separação interparticular (IPS), espessura teórica da camada que separa os agregados (MPT) e áreas de superfície específica (AE) e volumétrica (ASV) das argamassas avaliadas no trabalho.

Teoricamente, se o teor de fluido for inferior ou igual à porosidade de empacotamento o sistema não deverá fluir, pois as partículas se encontram em contato mútuo, mas quando o teor de água for suficiente para exceder a porosidade e recobrir a superfície das partículas, pode-se esperar que o sistema flua [OLIVEIRA et al, 2000].

Sendo assim, a distância de separação entre as partículas mais finas e a máxima espessura de pasta entre os agregados, podem influenciar diretamente nas características reológicas das argamassas.

A área superficial, seja específica ou volumétrica, também afeta as propriedades reológicas, visto que alteram a quantidade de água necessária para o amassamento da argamassa: composições com maiores áreas específicas são mais susceptíveis aos fenômenos de superfície que podem ocasionar maior aglomeração das partículas ou representar maior necessidade de aditivo, visto serem agentes ativos de superfície.

Outra variável que interfere no fluxo é a presença das bolhas de ar, porém num primeiro momento a incorporação intencional de mais uma fase, compressível, na argamassa não foi levada em consideração, neste primeiro instante, para o cálculo do MPT. Essa avaliação será realizada mais adiante.

Como pode ser notado, muitas variáveis podem afetar as propriedades das argamassas e, talvez por isso, apesar de muitos trabalhos serem realizados no tema incorporação de ar, principalmente voltados para os EFEITOS da presença do aditivo nas propriedades após o endurecimento, devem ser realizadas avaliações mais criteriosas para entender corretamente as CAUSAS das alterações nas características nos estados fresco e endurecido.

6.3.3 Estado Fresco

6.3.3.1 Teor de ar incorporado

Na Figura 115 são apresentados os resultados da incorporação de ar nas argamassas em função do teor de aditivo para cada composição. Em (a) estão as avaliações com o aditivo TX e, em (b), com o aditivo ES. Somente como critério ilustrativo será indicada a concentração micelar crítica de cada aditivo, determinada na fase aquosa, na solução com água deionizada.

Pela teoria, teores de aditivo maiores que a CMC não deveriam influenciar na incorporação de ar, pois a tensão superficial do meio líquido não deveria ser afetada. Porém, conforme discutido anteriormente na fase aquosa e confirmado na fase pasta, tal afirmação não é totalmente correta, sendo, a tensão de superfície afetada mesmo após a concentração do incorporador de ar exceder a CMC.

O teor de ar apresentado nos gráficos é o valor absoluto incorporado e equivale à média entre o ar incorporado após a mistura da argamassa e após o ciclo de cisalhamento. Essa forma de avaliação foi adotada porque se pretendeu determinar a sensibilidade do ar ao processamento, devido à imposição de maior energia de mistura após o ciclo.

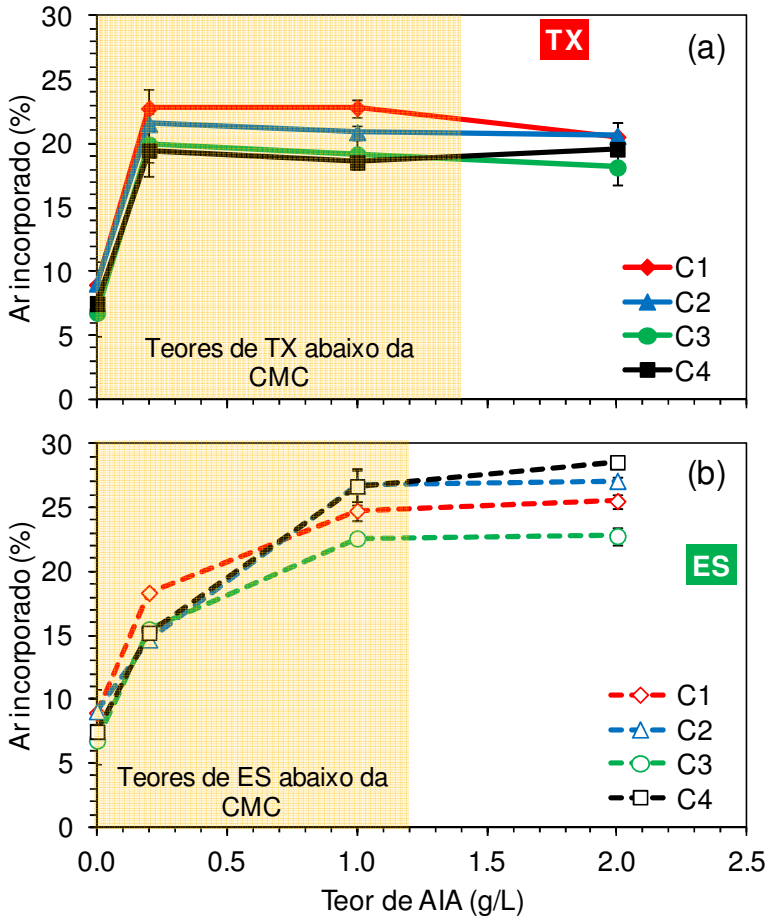


Figura 115. Teor de ar incorporado nas argamassas. Em (a) são ilustrados os resultados das avaliações com o aditivo TX e, em (b), com o aditivo ES. Os pontos e os desvios ilustram, respectivamente, as médias e as variações do teor de ar medido após a mistura e o ciclo de cisalhamento.

Mesmo nas argamassas isentas de aditivo foram observados volumes de ar que variaram de 5 a 10%, pois as bolhas de ar, instáveis, foram geradas pelo cisalhamento durante a etapa de mistura, fato que já havia sido observado na etapa de caracterização das pastas. Porém, como não há aditivo, a colapsação é rápida.

Nas composições formuladas com o mesmo tipo de aditivo, as tendências observadas foram as mesmas, variando-se somente o volume de ar incorporado, embora sem nenhuma tendência clara devido à distribuição granulométrica dos agregados.

Por isso, a teoria de que o ar incorporado é dependente somente do teor de aditivo não pode ser tomada como regra, pois a incorporação de ar depende de outros fatores, como eficiência do aditivo, propriedades físicas das partículas,

características físico-químicas dos incorporadores de ar, capacidade espumante, volume de pasta, concentração micelar crítica, etc..

A capacidade espumante do incorporador de ar depende principalmente da quantidade de aditivo livre na fase líquida da pasta, mas tem influência, também, a quantidade adsorvida no cimento. Para dosagens excessivas ocorre o fenômeno de formação micelar, que representa o limite da redução da tensão superficial e essas micelas podem ser vistas estruturalmente, de uma forma simplista, como cristais sólidos ou hidratos cristalinos [DU e FOLLIARD, 2005].

Nas argamassas formuladas com TX, o teor máximo de ar foi atingido utilizando-se somente 0,2 g/L do incorporador de ar, diferente do que foi observado para as argamassas formuladas com ES, onde somente a partir de 1,0 g/L não houve variação no teor de ar.

De acordo com a literatura, após exceder a concentração micelar crítica o teor de ar não deveria ser alterado, porém essa afirmação somente foi seguida para o aditivo ES. Para o TX, o volume de ar apresentou pouca variação a partir de teores quase 10 vezes menores que a CMC.

A partir da avaliação da variação absoluta do ar, em relação ao teor de ar incorporado na argamassa isenta de aditivo, fica claro que o aditivo TX é menos sensível à alteração do teor adicionado do que o ES. No caso do primeiro, o teor de ar incorporado nas argamassas variou de 10 a 15% enquanto para o ES a variação ocorreu na faixa de 5 a 20%. Esse fato também era esperado, pois na avaliação da fase aquosa, o referido aditivo apresentou menor sensibilidade às variações do teor, seja no ângulo de contato da gota, ou na capacidade de geração de espuma.

Cabe salientar que neste trabalho não está sendo alterada a quantidade de água de amassamento e a energia de mistura para o processamento da argamassa foi avaliada somente a partir da aplicação de ciclo de cisalhamento, variáveis que afetam a incorporação de ar.

Somente como critério demonstrativo, a composição C3 foi utilizada para avaliação do efeito da velocidade de rotação (energia de mistura) e do teor de água na incorporação de ar, e os resultados são apresentados na Figura 116. Foi adotado o teor de 2,0 g/L dos aditivos e as argamassas foram misturadas por 2 minutos.

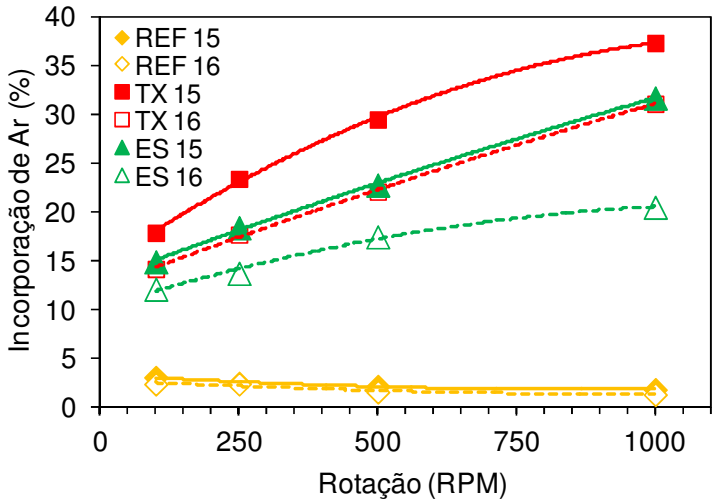


Figura 116. Efeito da velocidade de rotação, do teor de água e do tipo de aditivo na incorporação de ar da argamassa C3.

Fica nítido que nas composições isentas de aditivo, nem a quantidade de água, nem a velocidade de rotação, interferiram na geração de ar. Porém, com a presença de incorporador de ar há claras tendências em função do tipo de aditivo, da energia de mistura e do teor de umidade:

- Em todos os casos, o aditivo TX foi mais efetivo para geração de bolhas de ar que o ES, conforme esperado;
- Todas as composições misturadas com 16% de água apresentaram menor incorporação de ar que as argamassas com 15%, fruto da ineficiência na dispersão das partículas; e
- Com o aumento da energia de mistura, foi incorporado maior volume de ar.

Sendo assim, pode-se confirmar que, mesmo com preciso controle da composição, a energia de mistura e o teor de água são variáveis críticas para o processamento das argamassas. No entanto, são variáveis controladas com pouca frequencia nos canteiros de obras.

Em suma, a grande sensibilidade das argamassas industrializadas ao processo de mistura é reflexo:

- da excessiva dosagem de incorporador de ar na formulação,
- das diferentes características dos aditivos e das composições;
- da imprecisão na dosagem das composições e da água nos canteiros;
- da variação do tempo e energia de mistura;

- var aviação das condições climáticas.

6.3.3.2 Reometria de Mistura

A mistura de água a partículas com diferenciados diâmetros e propriedades físico-químicas, visa tornar o conjunto homogêneo e contínuo, resultando em um material que flua sem ser separada qualquer fase individualizada desse conjunto.

Por isso, a principal função da etapa de mistura das argamassas é romper os aglomerados de partículas gerados, para facilitar a homogeneização do sistema e melhorar as propriedades reológicas, que afetam as características finais dos produtos.

Segundo *Yang e Jennings* (1995), o material cimentício em que os aglomerados não são rompidos durante a mistura pode permanecer não hidratado por um longo tempo tornando-se fonte em potencial de defeitos microestruturais pelo fato de não estarem cobertas com o produto de hidratação.

Para avaliação da reometria de mistura deve-se ter em mente que os fenômenos que ocorrem nesta etapa estão diretamente relacionados com a taxa de adição de água, com a energia e tempo de mistura, com a quantidade de umidade, etc., [ROMANO et al, 2010] variáveis que foram isoladas neste trabalho.

As curvas de mistura das argamassas são apresentadas na Figura 117. Acima são ilustrados os resultados do perfil de mistura das argamassas não aditivadas, abaixo, a esquerda, aditivadas com TX e à direita com ES. De cima para baixo estão os resultados das argamassas aditivadas com 0,2, 1,0 e 2,0 g/L, respectivamente. Em todos os casos a velocidade de rotação foi mantida em 500 rpm, a água foi adicionada com controle de 45 g/s e a mistura realizada por 150 segundos.

As partículas mais finas, sujeitas predominantemente à ação de forças superficiais, tendem a se aglomerar em contato com a água, devido às forças capilares, e manterem-se unidas devido às interações de *van der Waals*. Por isso, com a imposição do cisalhamento, os aglomerados são rompidos, individualizando as partículas, afastando-as e, assim, facilitando a homogeneização do sistema. Esse rompimento é, também, auxiliado pela presença dos agregados, que promovem o

chamado ‘efeito do moinho de bolas’ proposto por *Willians et al* (1999), relacionado com as interações friccionais entre os agregados e a matriz [SANTOS et al, 2011].

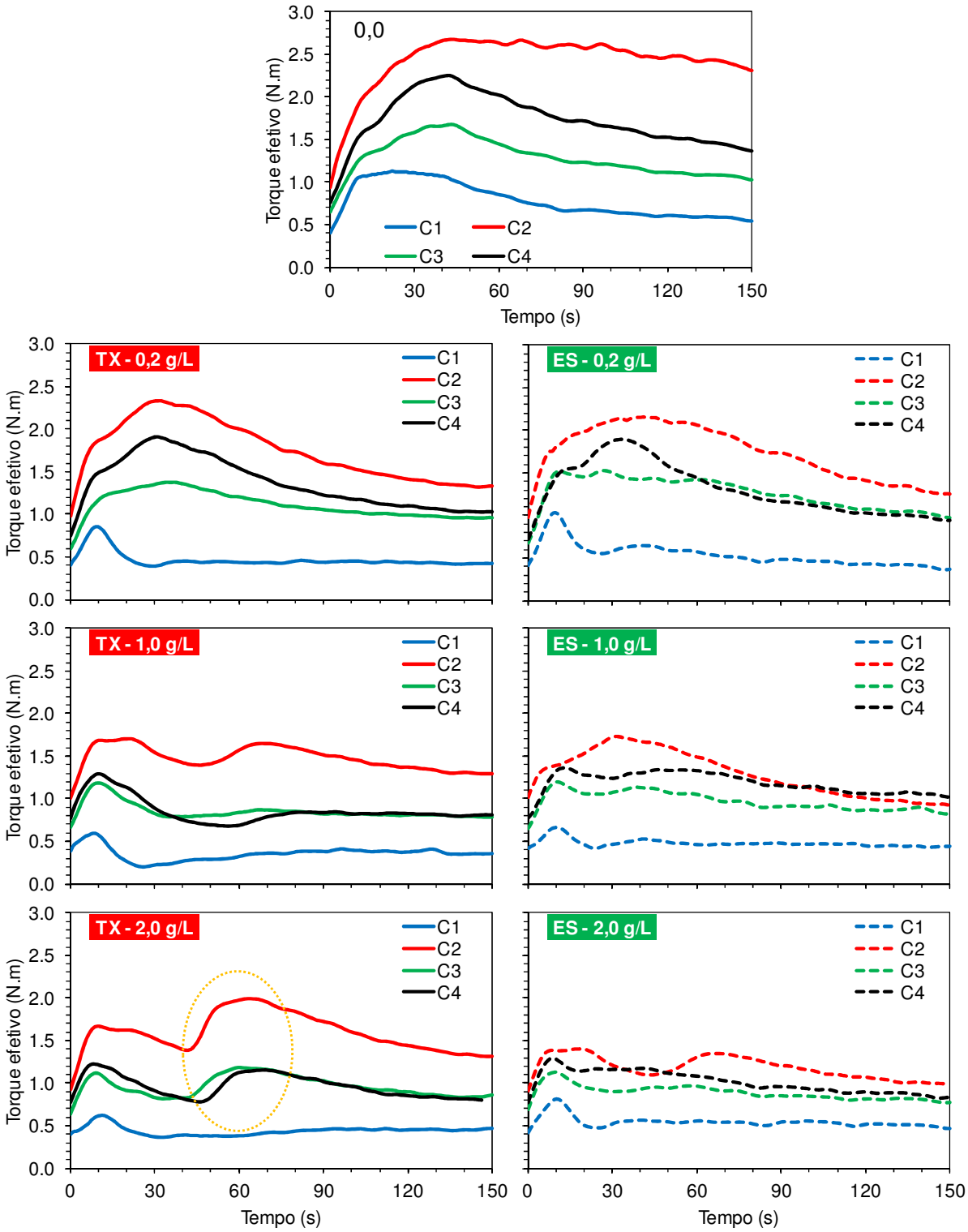


Figura 117. Curvas de mistura das argamassas formuladas com o incorporador de ar TX (esquerda) ou ES (direita). Acima são apresentados os perfis de mistura das argamassas isentas de aditivo e, de cima para baixo estão os resultados das argamassas aditivadas com 0,2, 1,0 e 2,0 g/L.

Com o início da adição da água, os níveis de torque aumentam rapidamente, devido à aglomeração das partículas e parte da água que deveria ser utilizada para a mistura fica presa no interior dos aglomerados.

Com o passar do tempo, o cisalhamento imposto é responsável pelo rompimento dos aglomerados, e liberação de água que estava em seu interior, facilitando o fluxo e, consequentemente, diminuindo as forças capilares e reduzindo o torque de cisalhamento.

Avaliando-se somente as argamassas isentas de incorporador de ar, percebe-se o efeito da distribuição granulométrica dos agregados durante a mistura, onde:

- Os menores torques de mistura foram obtidos na argamassa C1, que apresentou a menor ASE de todas e a maior diferença entre os diâmetros de partículas finas e os agregados, já que foi formulada somente com a areia média e cimento. Talvez por isso, tenha sido notado nestes sistemas, exsudação de água na superfície, mostrando que se poderia reduzir o teor utilizado para o amassamento;
- A argamassa C2, formulada somente com a areia fina e cimento, foi mais difícil de ser misturada, pois apresenta menor *gap sized* (descontinuidade granulométrica), distribuição granulométrica dos agregados mais estreita, maior ASE e menor IPS em comparação com as demais, fatores de que impactam de forma deletéria nas características das argamassas sob fluxo;
- As formulações C3 e C4 (formuladas com cimento e diferentes proporções de areia fina e média) seguiram a tendência esperada, visto que apresentam IPS, porosidade de empacotamento e área superficial intermediárias entre C1 e C2. Nestes casos específicos, a variação da distribuição granulométrica dos agregados não interferiu de forma considerável na reometria de mistura, mostrando menor sensibilidade ao processamento que as argamassas formuladas somente com uma das areias.

Com a utilização de incorporador de ar, por outro lado, as diferenças consideráveis observadas nas argamassas isentas de aditivo foram minimizadas, devido à incorporação de uma nova fase no sistema, responsável por facilitar o fluxo.

No entanto, a geração de bolhas ocorre simultaneamente com a desaglomeração das partículas e homogeneização da argamassa. Assim, no caso de misturas por

pequenos tempos o aditivo não é utilizado com sua total eficiência, haja vista que para uma efetiva incorporação de ar é necessário que maior quantidade de água esteja livre no sistema.

Outro aspecto que deve ser mencionado é que o incorporador de ar, por ser agente ativo de superfície, tem sua ação atrelada à área superficial total da argamassa: quanto maior a ASE, maior a necessidade de água para a mistura ou de aditivo para o recobrimento de toda superfície da partícula.

A área destacada no gráfico aponta para um aumento do torque durante a mistura, entre 40 e 60 segundos nas composições C2, C3 e C4 aditivadas com 2,0 g/L de TX e na composição C2 com 2,0 g/L de ES. Este resultado está relacionado com a excessiva dosagem de aditivo e com a maior quantidade de partículas mais finas na composição, que são possíveis locais de ancoragem para o aditivo. Em menor intensidade, foi observado também na composição C2 com 1,0 g/L de TX.

De acordo com *Du e Folliard* (2005), acima de um determinado teor de incorporador de ar, apesar da concentração dos aditivos permanecer constante e não influenciar na tensão superficial do sistema, os monômeros se organizam para formar maior quantidade de micelas, e as argamassas com excesso de dosagem, mesmo não apresentando aumento no teor de ar incorporado, podem apresentar variações na reologia de mistura [SALAGER, 1988; MANIASSO, 2001].

A partir da proporção volumétrica das matérias-primas, volume de água e teor de ar incorporado, foram estimadas as proporções das fases na argamassa (Figura 118) a fim de se estimar a máxima camada de pasta que separa os agregados – MPT (*maximum paste thickness*), levando-se em consideração o volume de ar na composição.

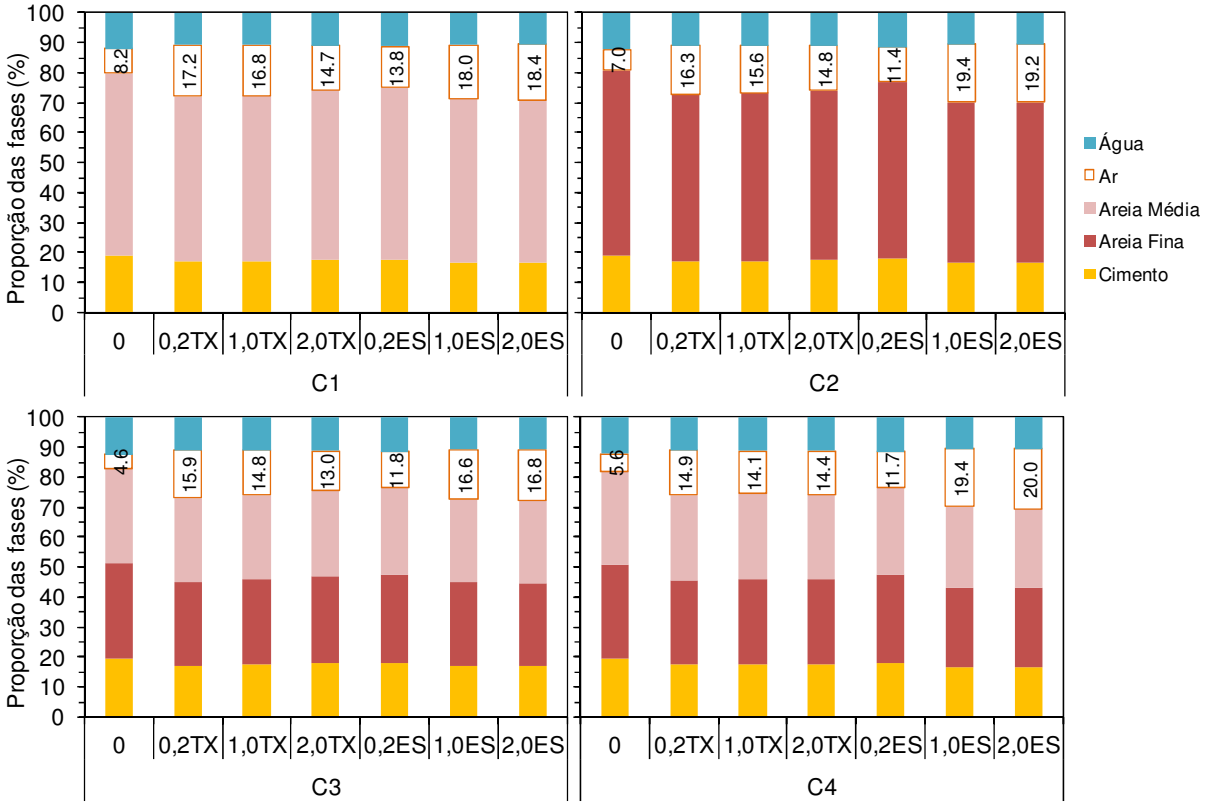


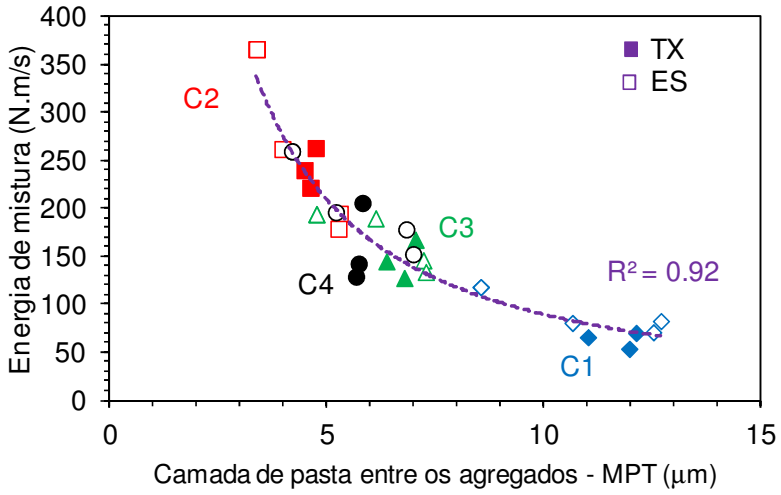
Figura 118. Proporções volumétricas das fases das argamassas após a mistura

A partir dos gráficos apresentados na Figura 117 foram estimadas as energias necessárias para o processamento das argamassas (área abaixo das curvas de torque *vs* tempo, N.m/s) e, com base nas proporções volumétricas apresentadas na Figura 118, foram estimados os valores de MPT, sendo a correlação entre essas variáveis apresentada na Figura 119. A equação ao lado ilustra como foi realizado o cálculo do MPT [POWERS, 1968].

Tal correlação energia de mistura *vs* MPT é elevada e inversamente proporcional. As menores energias de mistura foram observadas nas formulações C1 e independentes do tipo de incorporador de ar. As formulações C3 e C4 apresentaram as tendências esperadas, intermediárias entre C1 e C2.

Os resultados convergem com os dados apresentados por *Bonadia et al* (1999), que ilustraram que quanto maior a distância de separação entre as partículas, maior a fluidez resultante.

Pode-se dizer, então, que a utilização dos incorporadores de ar foi responsável pela redução da energia de mistura, mas que a distribuição granulométrica dos agregados foi a variável mais impactante nas características das argamassas.



$$MPT = \frac{2}{ASV_g} \, x \left[\frac{1}{V_{Sg}} - \left(\frac{1}{1 - P_{ofg}}\right)\right]$$

ASV_g = área superficial volumétrica dos agregados

V_{sg} = concentração de sólidos (agregados)

P_{of} = fração de poros

P_{ofg} = fração de poros (agregados)

Figura 119. Relação entre a energia de mistura e a máxima camada de pasta entre os agregados – MPT. A equação ao lado ilustra como foi realizado o cálculo de MPT.

6.3.3.3 Perfil de cisalhamento

Após a mistura, o perfil de cisalhamento das argamassas foi quantificado variando-se a velocidade de rotação de 50 rpm até 1250 rpm e retornando a 50 rpm (ciclo de cisalhamento).

Os resultados são apresentados na Figura 120, com os perfis de fluxo das argamassas não aditivadas acima, abaixo (à esquerda) aditivadas com TX e, à direita, com ES. Cada gráfico representa um teor de aditivo e nesta etapa não foram realizados os ensaios com teor de 1,0 g/L dos aditivos. Neste caso, como o teor intermediário de incorporador de ar não foi utilizado para a avaliação do estado endurecido, o ciclo de cisalhamento não foi realizado.

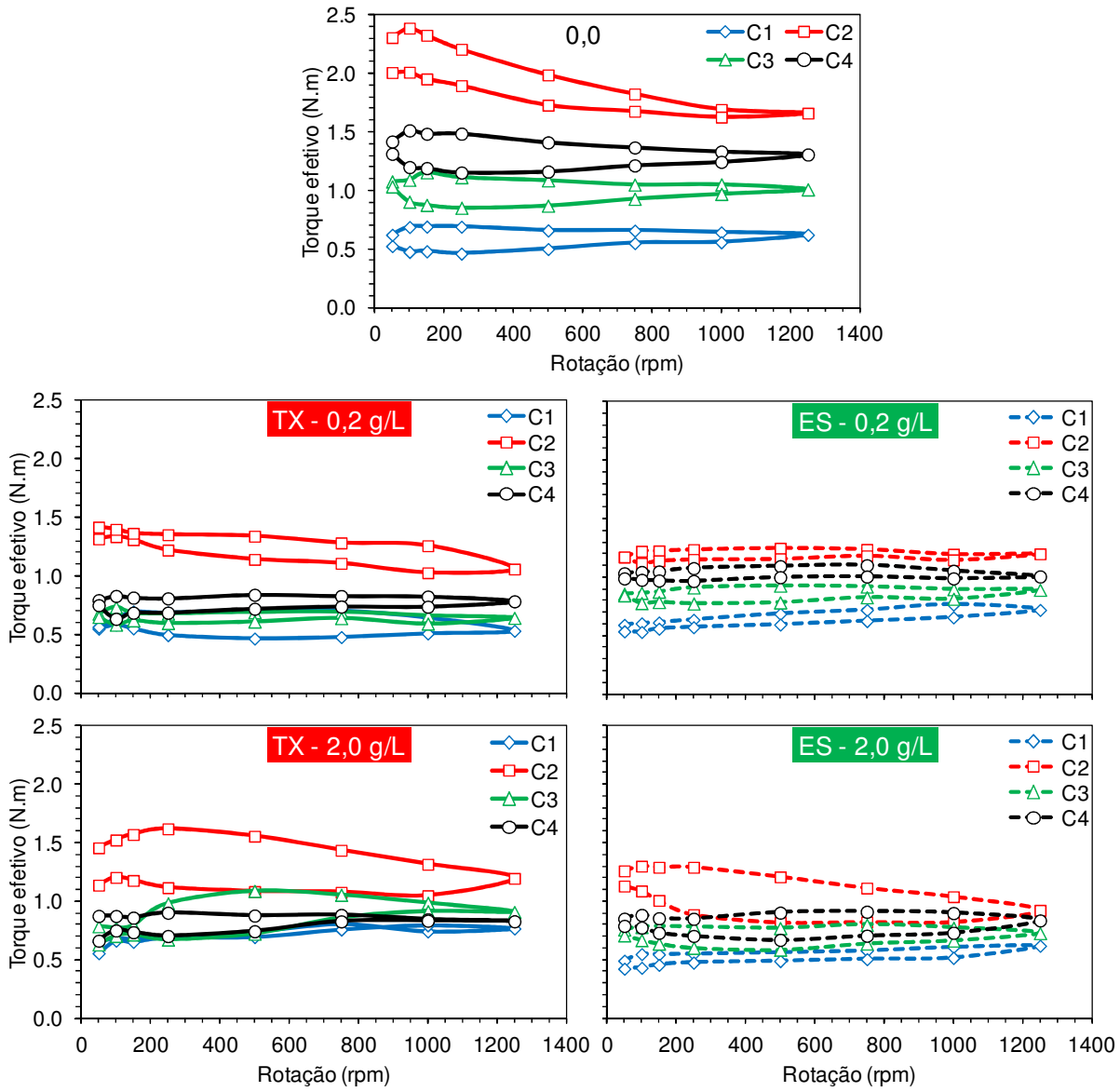


Figura 120. Perfil de cisalhamento das argamassas. Acima são ilustrados os resultados do perfil de fluxo das argamassas não aditivadas, abaixo (à esquerda) aditivadas com TX e à direita com ES.

Fica claro o efeito da distribuição granulométrica no perfil de fluxo das argamassas. Comparando-se somente as formulações sem aditivo, apesar dos perfis serem semelhantes, percebe-se que a C1, com areia média e cimento (maior *gap sized*) flui mais facilmente que as demais, formuladas com areia fina ou misturas das areias.

A argamassa C2 teve sua fluidez dificultada, possivelmente devido à maior transferência de energia entre as partículas durante o fluxo. As argamassas C3 e C4, como já observado anteriormente, apresentaram comportamento intermediário e similar entre si.

Com a adição do incorporador de ar, as diferenças que eram nítidas nas argamassas não-aditivadas, passaram a ser menores, mostrando que o incorporador de ar é reduziu o impacto das variações na formulação, tornando as características das argamassas sob condição de fluxo, mais semelhantes entre si. Independente disso foi observado em todos os casos perfil de tixotropia positiva e comportamento de fluidos pseudoplásticos com tensão de escoamento.

O aumento no teor de incorporador de ar foi responsável pelo aumento da área de histerese na formulação C2, independente do tipo de aditivo. Essa observação confirma o fato observado na etapa de mistura, onde o excesso de aditivo aumentou a aglomeração e estes aglomerados, por sua vez, foram rompidos durante o fluxo pela imposição de maior energia de cisalhamento. Esse fato foi, também, observado na argamassa C3 formulada com aditivo TX.

Da mesma forma que fora observado na etapa anterior com relação à energia de mistura, a viscosidade aparente* [16] das argamassas (quantificada na maior velocidade de rotação imposta no ensaio), e o torque de escoamento (quantificado na mínima velocidade de rotação), apresentaram relação inversamente proporcional com a máxima camada de pasta entre os agregados, conforme ilustrado na Figura 121. Em (a) é ilustrado o resultado da viscosidade aparente* e em (b) do torque de escoamento.

A unidade apresentada (N.m/rpm) não equivale ao sistema internacional, pois trata-se de uma estimativa da viscosidade calculada a partir da razão entre o torque de cisalhamento (N.m) e a velocidade de rotação (rpm).

A incorporação intencional de ar facilita o processamento, diminui a tensão para o início do fluxo (tensão de escoamento) e a resistência ao fluxo (quantificado a partir da viscosidade), porém a distribuição granulométrica dos agregados foi a variável de maior impacto, pois afeta diretamente a espessura da camada de pasta que os envolve.

[16] A viscosidade aparente quantificada no ensaio é a razão entre o torque de cisalhamento e a velocidade de rotação (1250 rpm) sendo, portanto, a unidade diferente do sistema internacional de medidas (N.m/rpm). Por isso, foi definida no trabalho como viscosidade aparente *.

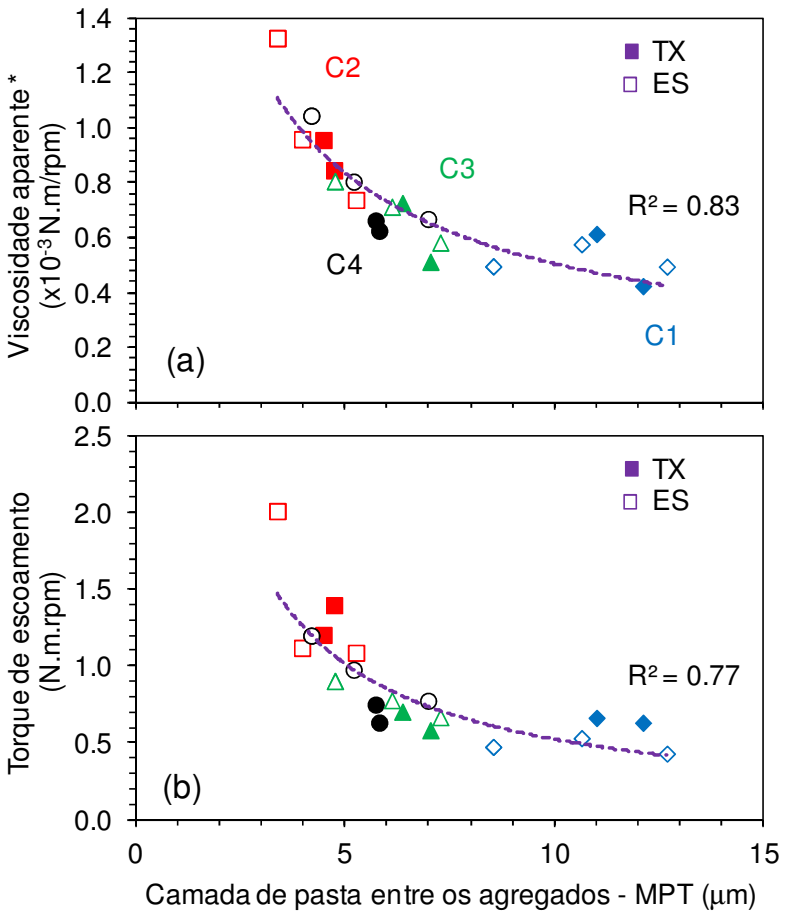


Figura 121. Relação entre a viscosidade aparente* das argamassas e a espessura de camada de pasta entre os agregados – MPT.

Teoricamente, se a distribuição granulométrica da argamassa for adequada, as características reológicas observadas na fase pasta podem ser refletidas nas características da argamassa como um todo [CARBONE *et al.*, 2009]. No caso desse trabalho a presença das bolhas de ar na pasta foi responsável pelo aumento tanto na viscosidade quanto na tensão de escoamento, mas na argamassa diminuiu a resistência ao fluxo e a tensão mínima necessária para o início do fluxo.

Deve ser atentado para algumas restrições para esta comparação:

- As geometrias utilizadas para realização dos ensaios reológicos são distintas. Enquanto para a pasta foi utilizada geometria de placas paralelas, no caso da argamassa foi utilizada uma hélice de pinos radiais. No primeiro caso, dificilmente há incorporação de ar durante a avaliação, mas na caracterização da argamassa pode haver incorporação de ar durante o teste; e

- A presença das bolhas de ar serviu de lubrificante para os agregados, diminuindo o atrito entre eles, facilitando o fluxo.

6.3.3.4 Squeeze flow

O método *squeeze flow* é uma técnica de caracterização reológica recentemente adaptada para o setor de construção civil que consiste na compressão de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas.

O conceito da reometria compressiva não é recente, e o método tem sido aplicado com sucesso para caracterização de alimentos, cosméticos, materiais cerâmicos e poliméricos. Isso se deve ao fato de que a técnica não apresenta alguns problemas mais comuns frequentemente encontrados nos ensaios reológicos, como perda de contato entre o material e o elemento cisalhante, entrelaçamento de fibras na geometria de ensaio, entupimento de capilares ou limitação do torque [CARDOSO, 2009].

Capaz de avaliar materiais com distintos níveis de consistência, o método de *squeeze flow* é muito importante para a caracterização das argamassas, visto que as mudanças geométricas proporcionadas durante o ensaio podem simular as condições de espalhamento, nivelamento e acabamento.

Apesar de apresentar elevada sensibilidade e repetibilidade, as possíveis variações do método estão relacionadas às falhas no procedimento experimental, como mistura ineficiente da argamassa e moldagem da amostra.

Por isso, neste trabalho, as variáveis que poderiam proporcionar erros de medida não foram alteradas: a mistura das argamassas foi realizada seguindo o mesmo procedimento (em reômetro tipo planetário) com adição de água com vazão controlada, e moldagem padronizada.

Assim, as alterações sofridas pelas argamassas e os resultados obtidos no ensaio são consequência das alterações do tipo e teor de incorporador de ar e das propriedades físicas das composições.

Na Figura 122 são apresentados os resultados dos ensaios nas argamassas formuladas com o aditivo TX (esquerda) e ES (direita). Acima são ilustrados os resultados obtidos nas composições isentas de aditivo.

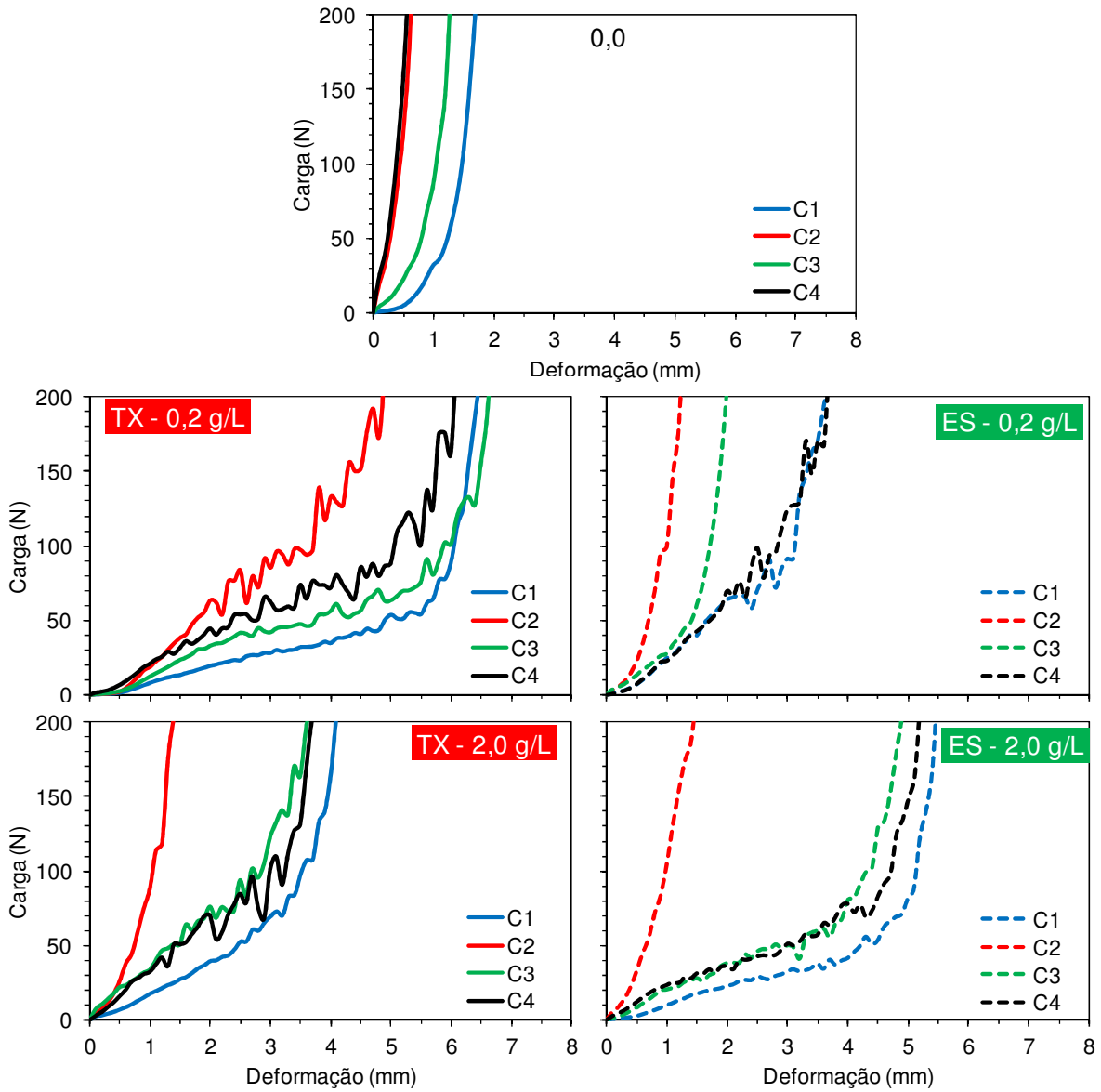


Figura 122. Características das argamassas sob solicitação de compressão. Acima são ilustrados os resultados do perfil de fluxo das argamassas não aditivadas, abaixo (a esquerda) aditivadas com TX e a direita com ES.

Em todos os casos, a argamassa C2 apresentou menor deslocamento que as demais: a menor distância de separação entre as partículas mais finas e a menor camada de pasta separando os agregados dificultou o fluxo devido à maior transferência de energia durante o aperto.

Comparando-se somente as argamassas aditivadas com TX, o maior deslocamento atingido nas composições formuladas com 0,2 g/L pode ser explicado pela maior incorporação de ar em comparação com as argamassas aditivadas com 2,0 g/L.

No caso das argamassas aditivadas com ES, o aumento no teor do aditivo representou aumento no teor de ar e, consequentemente, maior facilidade de espalhamento.

A partir dos gráficos da Figura 122 foi plotado o gráfico apresentado na Figura 123, com a relação entre a carga com 10% de deslocamento compressivo da argamassa e a espessura da camada de pasta entre os agregados – MPT. Os símbolos preenchidos representam as argamassas misturadas com o aditivo TX e os símbolos sem preenchimento representam as argamassas com o incorporador de ar ES.

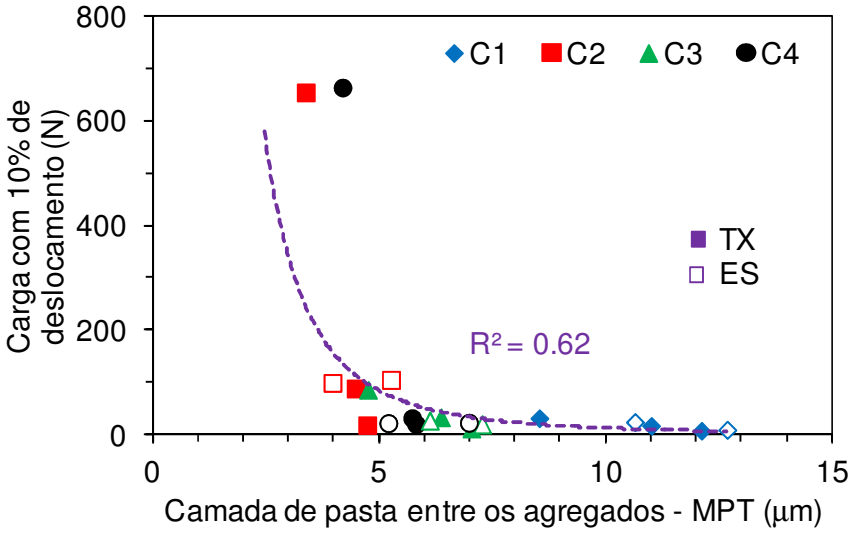


Figura 123. Relação entre a carga com 10% de deslocamento compressivo da amostra e a máxima camada de pasta entre os agregados.

Conforme já apontado em outros trabalhos [CARDOSO, 2009], e confirmado a partir dos resultados obtidos, há uma tendência de aumento no espalhamento da argamassa em função do aumento da espessura da camada de pasta entre os agregados, que neste trabalho foi alterada somente em função da distribuição granulométrica dos agregados e da utilização dos incorporadores de ar.

A diminuição da distância de separação entre os agregados induz maior atrito entre os grãos, o que dificulta a fluidez da argamassa.

6.3.4 Estado Endurecido

6.3.4.1 Porosidade

Na Figura 124 são apresentados os resultados da porosidade total das amostras, obtida a partir do ensaio de imersão de Arquimedes, em função do teor de ar incorporado no estado fresco. Apesar de a porosidade ser proporcional ao ar incorporado, pretendeu-se ilustrar que não houve considerável perda de ar durante o endurecimento.

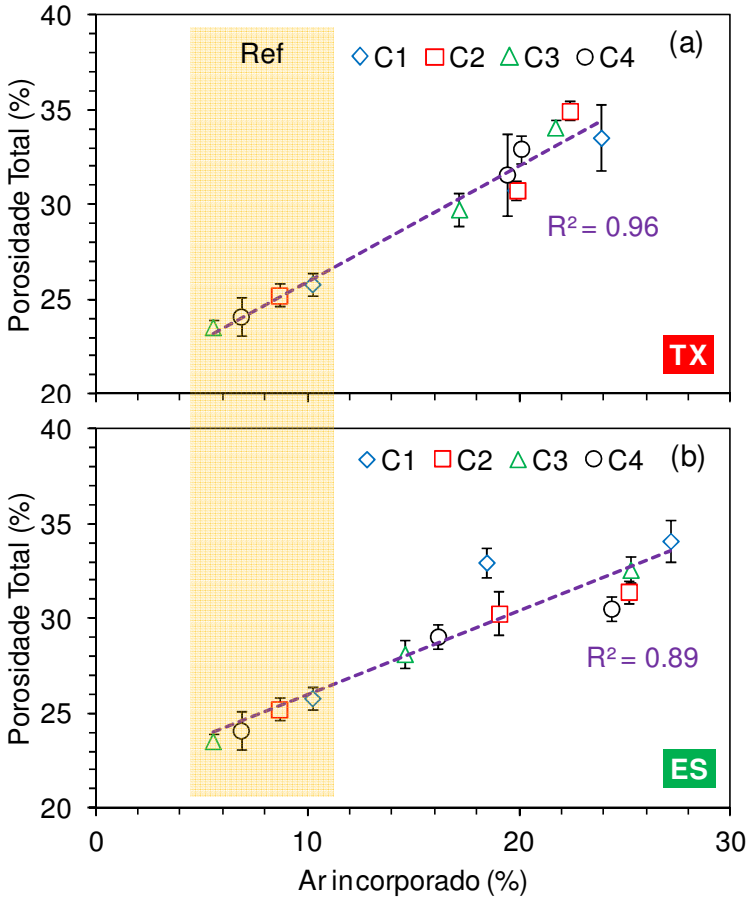


Figura 124. Relação entre o ar incorporado no estado fresco e a porosidade total resultante no estado endurecido. Em (a) estão os resultados das argamassas formuladas com o aditivo TX e em (b) com o aditivo ES.

O ar incorporado durante as etapas de mistura e ciclo de cisalhamento e parte da água de mistura foram convertidos em poros após o endurecimento que, ao mesmo tempo em que são considerados benéficos para redução do módulo de elasticidade ou aumento da resistência a ciclos de gelo-degelo, podem representar defeitos que reduzem a resistência mecânica e aumentam a permeabilidade ao ar.

Care e Derkx (2011) propuseram uma equação empírica para estimar a porosidade total obtida na argamassa a partir da porosidade medida na pasta cimentícia (PT_{pasta}). Tal equação (16) leva em consideração, também, a concentração volumétrica de agregados na argamassa (θ_{ag}).

$$PT_{arg} = PT_{pasta}\, x \left(1 - \theta_{ag}\right) \qquad \text{eq. 16}$$

Conforme resultados apresentados na Figura 125, apesar do coeficiente de correlação ser o máximo possível, a porosidade estimada é mais de 4 vezes menor que a porosidade medida.

Esta discrepância dos resultados estimados e medidos se deve ao fato dos autores não levarem em consideração o volume de pasta e a porosidade de empacotamento resultante da distribuição granulométrica das partículas.

Um aperfeiçoamento da equação proposta por *Care e Derkx* (2011) é proposto, então, neste trabalho, levando em consideração, também, a proporção volumétrica de finos (θ_{finos}) e a porosidade de empacotamento do pó (PE), estimada pelo modelo de *Westman & Hugill*, conforme apresentado na equação 17.

$$PT_{arg} = PT_{pasta}\, x \left[1 - \left(\theta_{ag}\, x\, 0{,}01.PE\, x\, \theta_{finos}\right)\right] \qquad \text{eq. 17}$$

Os resultados deste novo modelamento são ilustrados, também, na Figura 125, para comparação dos valores estimados pelas duas equações propostas. A aproximação desejada é indicada pela linha tracejada que ilustra a equação y=x.

Nota-se que a partir da equação estabelecida neste trabalho há possibilidade de previsão da porosidade total da argamassa a partir dos resultados medidos na pasta cimentícia, com desvio dos valores menor que 10% sendo, portanto, uma ótima opção para estimativa da porosidade.

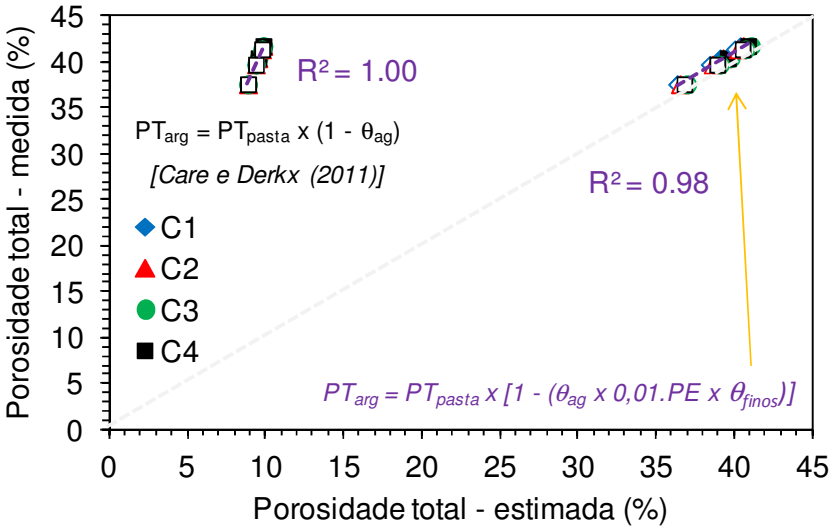


Figura 125. Estimativa da porosidade da argamassa a partir dos resultados de porosidade obtida na pasta. São ilustradas as correlações obtidas a partir de equação proposta por *Care e Derkx* (2011) e as correlações obtidas neste trabalho.

Deve ser salientado que os resultados foram estimados somente em 25°C, pois as argamassas foram misturadas somente nesta condição de temperatura, mas é possível que tal relação possa ser utilizada também em diferentes temperaturas.

6.3.4.2 Resistência Mecânica – Tração na Compressão Diametral

As propriedades das argamassas no estado endurecido são as que, certamente, definem o desempenho dos materiais cimentícios em uso.

Argamassas de revestimento, como as estudadas neste trabalho, não apresentam função estrutural e, por isso, a resistência à tração na compressão diametral pode ser considerada um parâmetro secundário na avaliação do desempenho.

Entretanto, sua estimativa pode ser útil para previsão da máxima resistência de aderência à tração, ou seja: a resistência à tração da argamassa é o valor máximo de aderência que pode ser atingido, pois os macro-defeitos na interface substrato-argamassa podem ser responsáveis pelos menores valores obtidos durante o arrancamento [ANTUNES, 2006; CARDOSO, 2009].

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 126, em função da porosidade total da argamassa, independente do tipo de aditivo. O círculo tracejado indica os resultados obtidos para as amostras isentas de incorporador de ar.

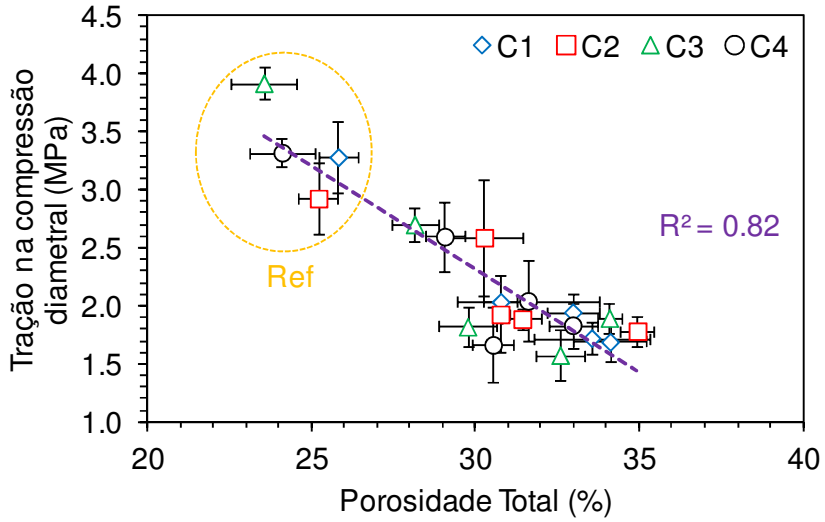


Figura 126. Resistência à tração na compressão diametral em função da porosidade total da argamassa.

Conforme já esperado, o aumento da porosidade resultou na redução da resistência mecânica e, por isso, as amostras isentas de aditivo apresentaram valores maiores que para as amostras aditivadas.

No entanto, os valores obtidos são extremamente elevados em comparação com as argamassas industrializadas encontradas no mercado brasileiro e algumas européias, conforme apresentado por *Cardoso et al* (2009).

No caso das argamassas estudadas neste trabalho, a quantidade de cimento foi muito alta (25% em peso), pelos motivos descritos anteriormente. Por outro lado, mesmo com a redução do teor de cimento, possivelmente a resistência mecânica seria maior do que os produtos encontrados no mercado, visto que a porosidade total das argamassas avaliadas neste trabalho, foi cerca de 10% menor que a obtida para as argamassas de revestimento industrializadas.

A resistência mecânica de materiais frágeis, como o caso das argamassas, depende do tamanho e da geometria do defeito crítico da estrutura, ponto de início da propagação das trincas.

Além disso, as argamassas como materiais heterogêneos compostos por uma matriz e agregados, apresentam a resistência mecânica global com grande influência da resistência da matriz, a qual é fortemente afetada pelo teor de ligante, pela distribuição granulométrica, pela composição química, pelo teor de ar incorporado (porosidade), etc..

Como neste trabalho a quantidade e o tipo de material fino foram mantidos constantes na matriz, as alterações na tração na compressão diametral ocorreram em função da variação no teor de ar incorporado.

6.3.4.3 Módulo de elasticidade dinâmico (E)

O módulo de elasticidade indica a capacidade de deformação do revestimento e é muito importante para seu desempenho, pois deve ser adequado para acompanhar a heterogeneidade dimensional gerada nas edificações, devido à utilização de materiais de distintas naturezas.

No caso dos revestimentos de argamassa, deseja-se que o módulo de elasticidade seja baixo, para reduzir, ou evitar, a geração de fissuras, falhas na interface, etc., fatores que possam comprometer a estanqueidade ou a aderência ao substrato [CARDOSO, 2009].

Visto que, teoricamente, o módulo de elasticidade está diretamente ligado com a porosidade do material, na Figura 127 é apresentada a relação com a porosidade total da argamassa. O círculo tracejado indica os resultados obtidos para as amostras isentas de incorporador de ar

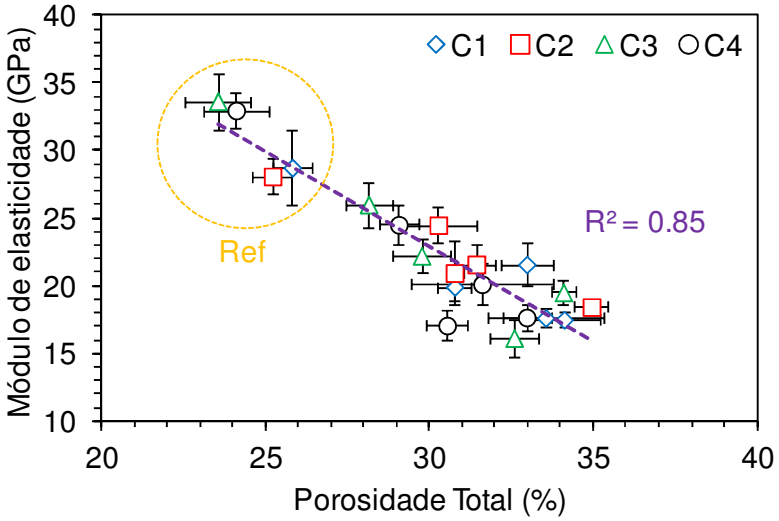


Figura 127. Módulo de elasticidade das argamassas em função da porosidade total.

A mesma observação feita para o caso da resistência mecânica vale para o módulo de elasticidade: a grande quantidade de cimento na composição resultou em valores extremamente elevados de E. Aliado a isso, comparando-se com as argamassas de

mercado, a menor porosidade total também foi responsável pelo aumento desses valores.

Independente disso, o que deve ser salientado aqui é que a correlação entre o módulo de elasticidade e a porosidade total foi excelente o que implica na possibilidade de projetar o módulo de elasticidade do revestimento baseado no teor de cimento (ou materiais finos) e no teor de ar incorporado na argamassa no estado fresco.

6.3.4.4 Resistência de Aderência à tração

Dentre as propriedades no estado endurecido necessárias para uma argamassa de revestimento, a resistência de aderência à tração pode ser considerada uma das principais.

No entanto, apesar de sua reconhecida importância, a incidência de problemas relacionados com a perda ou a falta de aderência de argamassas tem se acentuado, tornando-se hoje uma grande preocupação para as empresas construtoras e aumentando o passivo ambiental da construção civil, em função da diminuição da vida útil dos revestimentos [KAZMIERCZAK et al, 2007].

Quando a argamassa entra em contato com o substrato, parte da água de amassamento que contém em dissolução os componentes do ligante penetra nos poros e cavidades da base, onde ocorre a precipitação dos géis de silicatos do cimento.

O material precipitado, com o passar do tempo, irá propiciar a ancoragem da argamassa à base. A intensidade desse fenômeno, decorrente da sucção capilar, irá depender das características e propriedades da base, tais como a matéria-prima, a porosidade, a capacidade de absorção de água e a rugosidade superficial.

Entretanto, foi observado que mesmo os substratos normalizados para ensaio de aderência apresentavam alguma heterogeneidade superficial e encontravam-se sujos com cal. Por isso, antes da realização das moldagens tiveram que ser limpos e secos.

Outro aspecto que merece menção é que a forma de moldagem utilizada neste trabalho não seguiu a descrição da norma técnica. Neste caso, moldes com 20 mm

de espessura e 50 mm de diâmetro (igual ao diâmetro da pastilha utilizada no arrancamento) foram dispostos aleatoriamente em diferentes substratos e os corpos-de-prova moldados com a medida final para o arrancamento, visando eliminar a etapa de corte com serra-copo (a qual pode gerar tensões durante o corte).

Na Figura 128 é apresentado o resultado obtido para as argamassas deste trabalho em função da porosidade total. O círculo tracejado indica os resultados obtidos para as amostras isentas de incorporador de ar

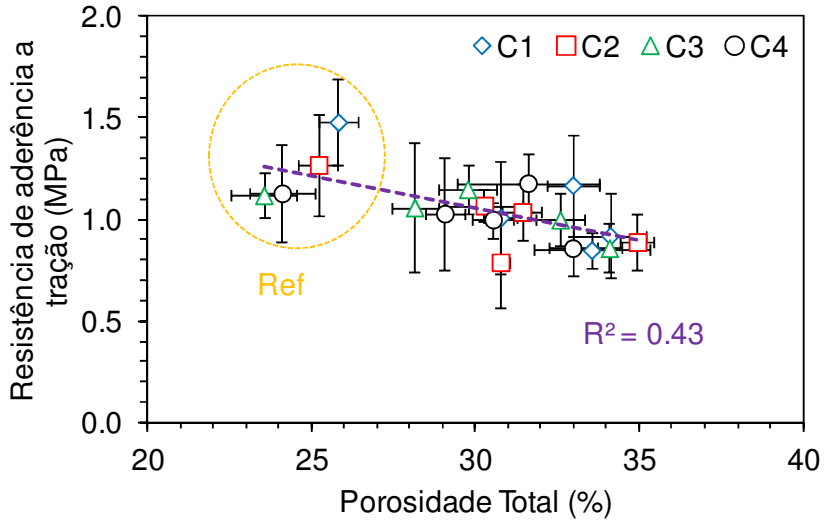


Figura 128. Resistência de aderência à tração em função da porosidade total da argamassa.

As argamassas isentas de aditivo apresentaram maiores valores de resistência de aderência à tração, e os resultados apontam para redução do módulo de elasticidade em função do aumento da porosidade.

Os valores obtidos são muito maiores que os estabelecidos por norma técnica para argamassas revestimentos (0,3 MPa) porém, conforme já citado anteriormente, a quantidade de ligante utilizada na formulação foi elevada.

A resistência de aderência à tração é função da ancoragem mecânica da argamassa nas reentrâncias e saliências macroscópicas do substrato, porém, não foram observadas relações com as características granulométricas das composições e, mesmo tomando-se todo o cuidado com as etapas de mistura e moldagem das argamassas e com realização dos testes, os desvios dos resultados foram elevados em comparação com os desvios observados nos ensaios anteriores no estado endurecido atingindo coeficiente de variação de até 27%.

6.3.4.5 Permeabilidade ao ar

A permeabilidade ao ar é um dos principais parâmetros para avaliação da durabilidade e vida útil dos materiais cimentícios, pois está relacionada com as condições estruturais dos vazios capilares de meios porosos, podendo indicar as condições da estrutura porosa das argamassas no instante do ensaio [CARE e DERKX, 2011; SENTONE, 2011].

O fenômeno se refere à capacidade com que um fluido, no caso o ar, percola o meio poroso, impulsionado por um gradiente de pressão entre o material e o meio externo, podendo conduzir ao interior da argamassa, agentes de degradação.

Pode-se associar as diferenças nos parâmetros de permeabilidade, no caso deste trabalho indicados somente por k_1 (m²), à descontinuidades, fissuras, saturação, deteriorações, poros, ou qualquer tipo de transformação na estrutura [INNOCENTINI et al, 2002; CARE e DERKX, 2011].

Na Figura 129a é apresentada a relação entre a permeabilidade ao ar (k_1) e a porosidade aparente das argamassas e em (b) é ilustrada a relação com a espessura da camada de pasta entre os agregados. Da mesma forma que para a fase pasta cimentícia, a permeabilidade foi correlacionada com os poros abertos, por onde há percolação do fluido.

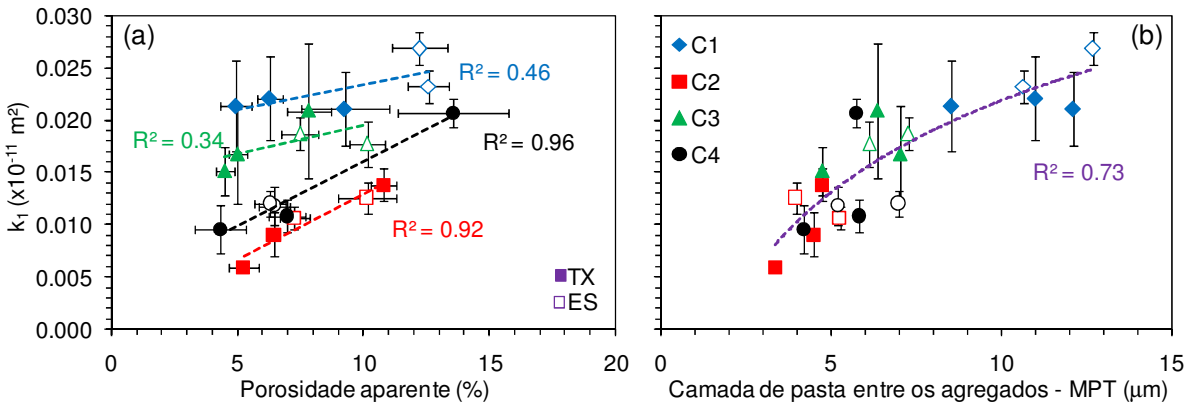


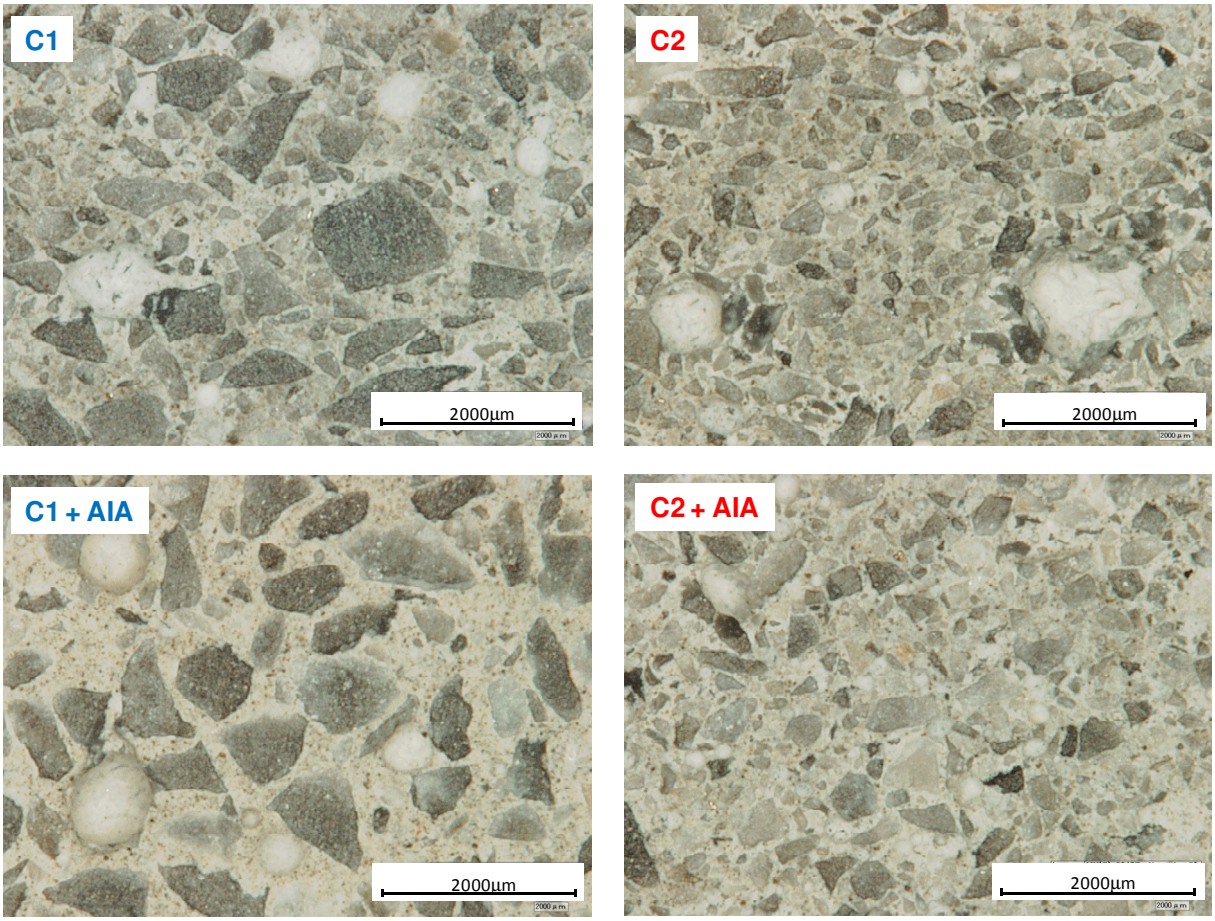
Figura 129. Relação entre a permeabilidade e a porosidade das argamassas (a) e com a espessura da camada de pasta entre os agregados (b).

Percebe-se que a distribuição granulométrica dos agregados exerce influência sobre a permeabilidade ao ar das argamassas: na composição C2, formulada com areia fina e cimento, com melhor empacotamento das partículas, o ar teve maior dificuldade para percolar a microestrutura gerada, enquanto que na composição C1,

a permeabilidade foi maior devido à maior distância de separação entre as partículas, maior *gap sized*, e possivelmente pela criação de maior quantidade de canais interconectados, mesmo com porosidades similares às demais argamassas.

De acordo com *Innocentini et al* (2002), a porosidade de empacotamento, a distribuição granulométrica e o tipo do agregado, a relação água/cimento, etc., têm influência direta na formação da estrutura capilar e no meio poroso.

Na Figura 130 são ilustradas as diferenças na estrutura das argamassas C1 (a) e C2 (b), isentas de aditivo (acima) ou aditivadas com incorporador de ar (abaixo). Tais fotos foram tiradas com aumento de 50x.



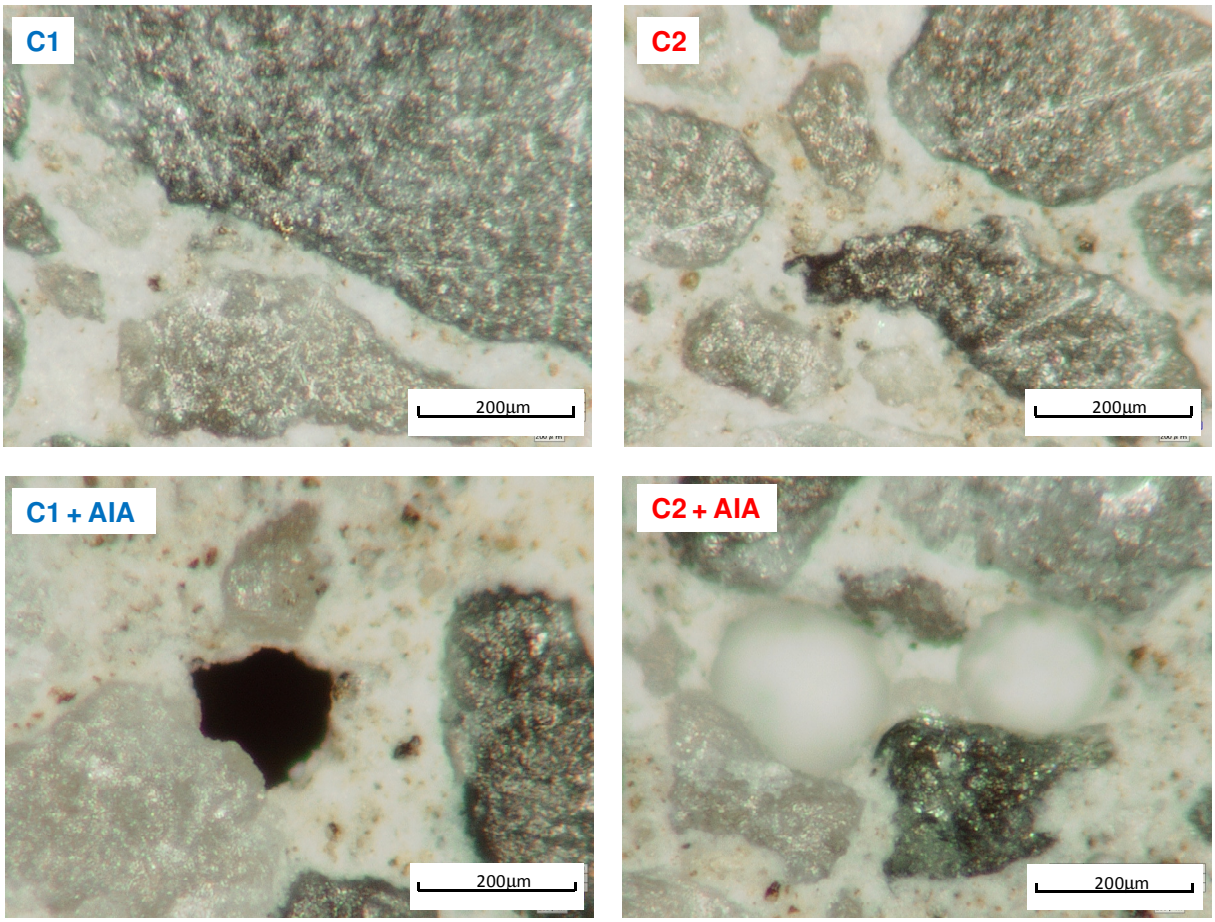
(a) (b)

Figura 130. Microscopias das argamassas C1 (a) e C2 (b) para ilustrar as diferenças estruturais geradas devido às diferenças granulométricas dos agregados. Acima estão apresentadas as argamassas moldadas sem incorporador de ar e abaixo com aditivo.

Comparando-se somente as argamassas isentas de aditivo, fica nítida a diferença granulométrica entre elas, com maior quantidade das partículas mais grossas e maior distância de separação entre os agregados em C1.

A mesma observação pode ser feita para as argamassas aditivadas, porém, com maior MPT em relação às anteriores, devido à presença das bolhas de ar na pasta. Em uma mesma área foram quantificados menos agregados e maior volume de pasta.

Na Figura 131 são apresentadas as fotos com aumento de 400x o tamanho original, ficando mais nítida a presença das bolhas de ar nas argamassas aditivadas, seja gerando porosidade aberta (C1 + AIA) ou fechada (C2 + AIA).



(a) (b)

Figura 131. Microscopias das argamassas C1 (a) e C2 (b) com aumento da 400x o tamanho original. Acima estão apresentadas as argamassas moldadas sem incorporador de ar e abaixo com aditivo.

Pereira et al (2009), estudando concretos densos, concluíram que as formulações compostas por agregados miúdos diminuem a absorção por vácuo e por capilaridade e, consequentemente, a permeabilidade ao ar, quando comparados com os concretos formulados com agregados mais grossos. Os autores concluíram que os agregados graúdos induzem o aumento do tamanho dos poros capilares, a sua interconectividade e o aumento da quantidade de poros na zona de interface matriz-agregado.

Em outro trabalho, *Innocentini et al.* (2001) concluíram que a percolação do ar em concretos refratários densos pela interface matriz-agregado é mais fácil do que pelo interior da matriz.

Care e Derkx (2011) avaliando argamassas com diferentes relações água/cimento concluíram que a permeabilidade depende da porosidade, do tamanho e conectividade dos poros, da extensão da zona de interface matriz-agregado e da quantidade de pasta na argamassa. Neste trabalho, realizado sem a utilização de incorporador de ar e, portanto, com argamassas com baixa porosidade, foi proposta uma equação para correlacionar a permeabilidade mensurada na pasta (k_{1pasta}) com a medida na argamassa (k_{1arg}), conforme ilustrado na equação 18.

$$k_{1_{arg}} = k_{1_{pasta}} \, x \left(1 - \theta_{ag}\right) x \, \frac{2}{2 + \theta_{ag}} \qquad \text{eq. 18}$$

onde θ_{ag} é o teor de agregados na argamassa.

Para o referido trabalho a estimativa da permeabilidade da argamassa a partir da permeabilidade da pasta foi muito boa. No entanto, por se tratarem de argamassas com baixa porosidade da matriz, a percolação do ar ocorreu preferencialmente na interface matriz-agregado. Por isso, a correlação com a extensão da zona de interface matriz-agregado foi elevada [CARE e DERKX, 2011].

Aplicando-se a equação 18 nos resultados obtidos nas argamassas deste trabalho, não foi possível obter correlação entre as permeabilidades obtidas na pasta e na argamassa, conforme ilustrado na Figura 132.

Nestes casos, não foi possível aplicar satisfatoriamente a equação proposta, pois a introdução de bolhas de ar no interior das argamassas modifica o ‘sistema’ de percolação do ar pela estrutura porosa:

- o fluido, no caso o ar, que em sistemas densos percola a estrutura preferencialmente pela interface matriz agregado (mais porosa e permeável que a matriz), em sistemas porosos percola a estrutura através da matriz (mais porosa e permeável que a interface).

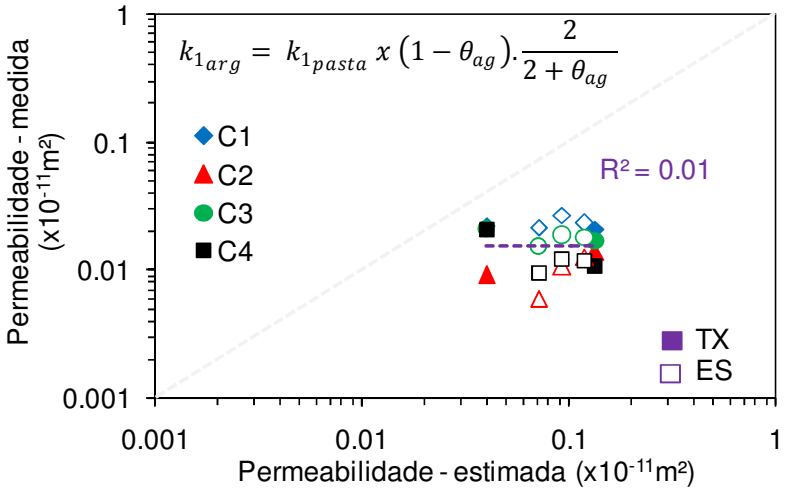


Figura 132. Aplicação da equação proposta por *Care e Derkx* (2011) para estimativa da permeabilidade da argamassa a partir da permeabilidade da pasta.

Por isso, a equação proposta por *Care e Derkx* (2011) não pode ser aplicada em sistemas porosos como os avaliados neste trabalho. Com certeza, as condições de contorno utilizadas pelos autores foram distintas das aplicadas neste trabalho.

Para exemplificar o que ocorre em argamassas misturadas com incorporador de ar, com maior volume de poros na estrutura, é apresentado na Figura 133, um esquema de percolação do ar pela argamassa, comprovado mais adiante a partir das microscopias de análise petrográfica (Figura 134). A esquerda é apresentado um exemplo de argamassa formulada com areia média e cimento (C1) e a direita é apresentado um exemplo de argamassa formulada com areia fina e cimento (C2).

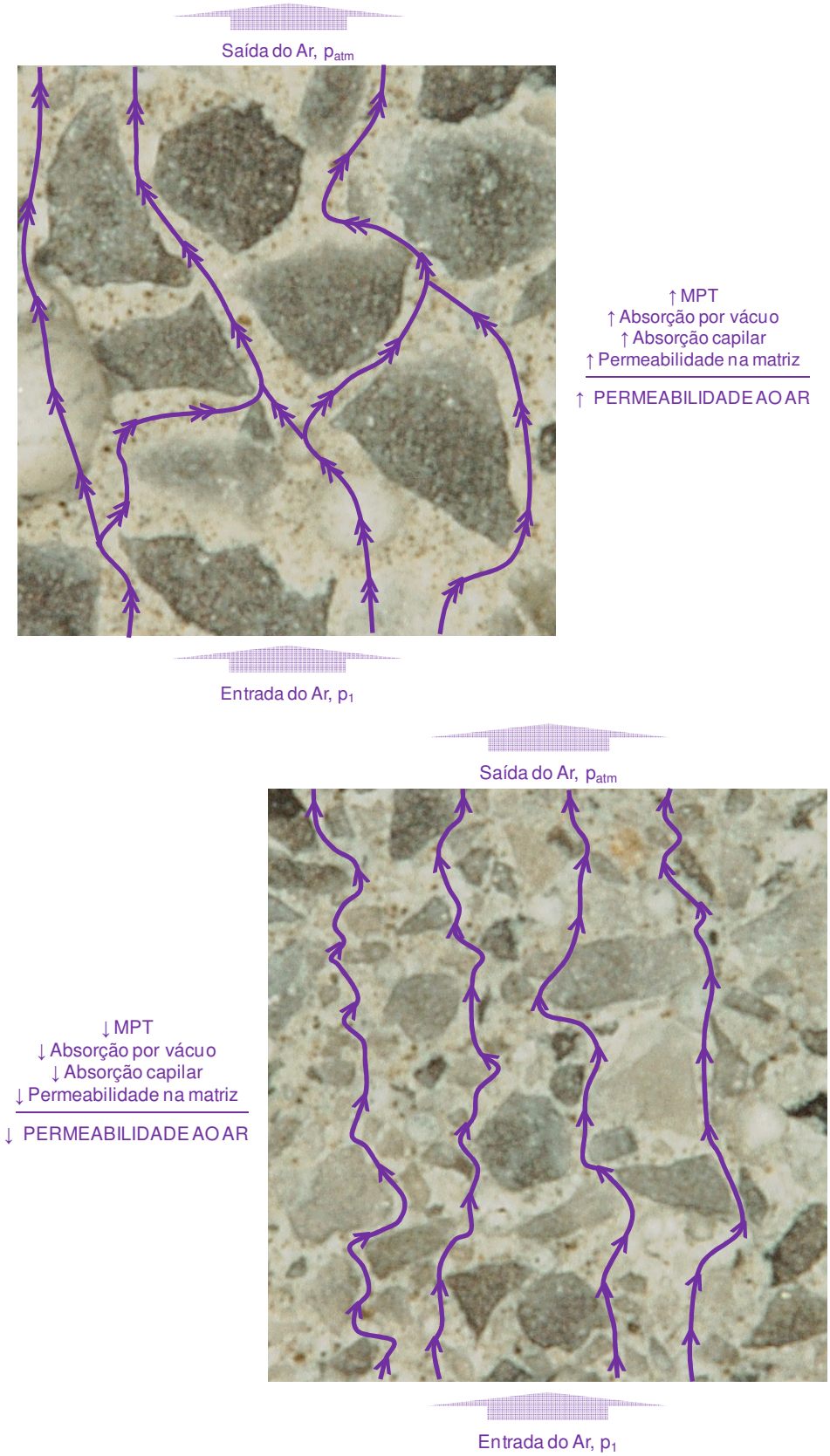


Figura 133. Esquema ilustrativo da percolação do fluido (ar) pela estrutura das argamassas. Acima está representada a percolação pela estrutura da argamassa com agregados mais grossos (C1) e abaixo com agregados finos (C2).

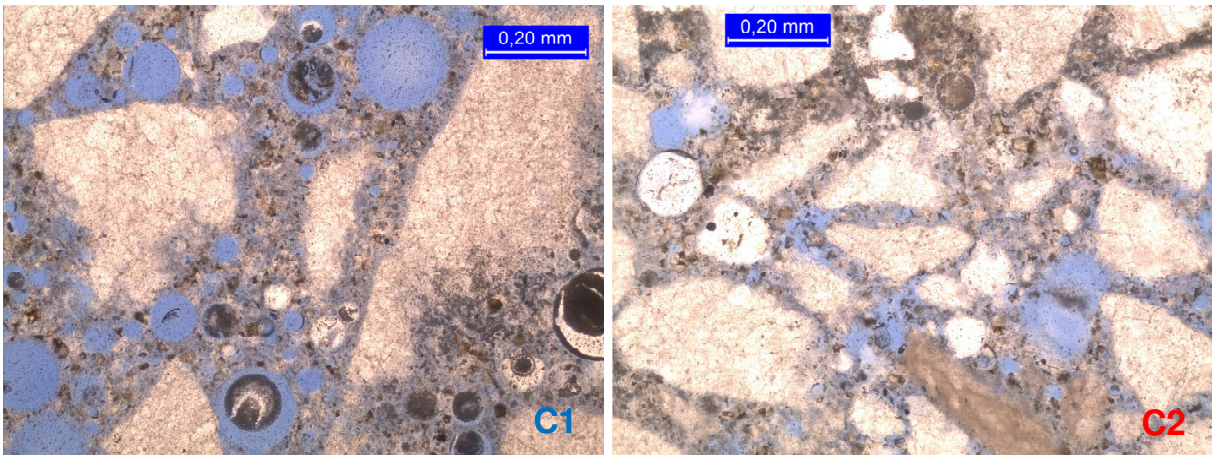


Figura 134. Análise petrográfica das argamassas C1 (esquerda) e C2 (direita), salientando a microporosidade da fase pasta (azul).

No caso da C1, a maior espessura da camada que separa os agregados – MPT, resulta em menor 'tortuosidade' no caminho para a passagem do ar, enquanto que na argamassa C2 (com menor MPT) há maior 'tortuosidade' e, consequentemente maior resistência ao fluxo de ar permeante.

Por isso, foi observada boa correlação entre a camada de pasta entre os agregados e a permeabilidade ao ar nas argamassas avaliadas, conforme ilustrado anteriormente na Figura 129. Pode-se, então, dizer que a distribuição granulométrica dos agregados foi a variável de maior impacto na quantificação da permeabilidade ao ar das argamassas.

Quando se avaliou a permeabilidade ao ar da pasta cimentícia, observou-se que o valor de k_1 estava entre 10^{-16} e 10^{-15} m². No entanto, em todas as argamassas esta faixa de permeabilidade aumentou para valores de 10^{-13} a 10^{-12} m².

Como a permeabilidade da pasta é menor que na argamassa, pode-se inferir que a porosidade gerada na matriz cimentícia da argamassa é distinta da porosidade resultante na estrutura da pasta misturada sem a utilização das areias. Sendo assim, qualquer estimativa da permeabilidade da argamassa a partir da permeabilidade da pasta seria inadequada.

7 SÍNTESE DOS PRINCIPAIS RESULTADOS

7.1 Fase Aquosa

Cada aditivo apresentou uma concentração micelar crítica em água deionizada, que foi reduzida em função da presença dos íons dissociados do cimento anidro. Neste segundo caso, foram observados dois pontos de inflexão nas curvas, indicando a CMC primária (interações intramoleculares) e CMC secundária (interações intermoleculares). Os valores de CMC^2 na solução com água saturada coincidiram com os valores de CMC^1 da solução com água deionizada.

A partir dos resultados de CMC foi possível escolher os teores de aditivo a serem utilizados no trabalho, sendo dois teores abaixo e dois acima dos valores determinados. No entanto, diferente do que é encontrado em literatura, a incorporação de ar continuou ocorrendo mesmo após excedido o valor da CMC dos aditivos.

O aumento da concentração de lauril sulfato nas soluções é proporcional ao teor de aditivo utilizado e independente da presença dos íons dissociados do cimento *Portland*, ou seja, a qualidade da água não afeta a concentração de incorporador de ar ativo nas soluções.

Nas soluções saturadas a interação entre os cátions Ca^{2+} do cimento e os ânions lauril sulfato resultaram na formação de sais insolúveis e a quantidade de precipitado gerado foi proporcional à concentração de incorporador de ar. Essa interação reduz a quantidade de lauril sulfato efetivo para a geração de espuma, ou seja, a qualidade da água afeta a quantidade efetiva de aditivo para a espumação.

A variação no teor de incorporador de ar gera alterações na tensão superficial das soluções, no ângulo de contato da gota e, consequentemente, na velocidade de incorporação de ar e no volume de espuma gerado.

A técnica desenvolvida por *Takahashi et al* (2009) para avaliação da velocidade de incorporação de ar mostrou-se eficiente e adequada como forma de comparação quantitativa dos aditivos e trata-se de um ensaio simples e rápido que pode ser empregado para controle de qualidade de incorporadores de ar.

O volume final de espuma gerado na solução com água deionizada aumentou com o aumento do teor de aditivo, mas na água saturada o volume de ar incorporado foi

menor e independente do teor de AIA. Tais alterações foram, também, influenciadas pela temperatura.

Os aditivos apresentaram comportamentos distintos, com o TX gerando maior volume de ar em comparação com o ES, em água deionizada. Esse fato era esperado porque o aditivo apresenta maior quantidade de material efetivo para espumação. Por outro lado, pode-se dizer que os aditivos avaliados apresentam credenciamento para aplicação em formulação de argamassas e a escolha depende da demanda dos fabricantes.

Reologicamente, as bolhas provocam maior perturbação ao fluxo nas temperaturas mais baixas que nas mais altas.

A compreensão da relação entre o volume de bolhas gerado na fase aquosa e o teor de ar incorporado nas composições cimentícias é de grande importância para o desenvolvimento de formulações de argamassas com menor sensibilidade ao procedimento de mistura e, consequentemente, às características do estado fresco, endurecido e no desempenho em uso.

Assim, pode-se dizer que o primeiro passo para o controle das propriedades finais desses produtos cimentícios é o bom entendimento da atuação dos aditivos desde a sua essência, quando são adicionados na água.

7.2 Pasta cimentícia

Os incorporadores de ar utilizados no trabalho não afetaram a cinética de reação química do cimento, e a única variável que influenciou a reação de hidratação foi a temperatura, independente do tipo ou teor do aditivo.

Para o aditivo TX o aumento da temperatura proporcionou redução no teor de ar incorporado, sendo este efeito mais acentuado nas maiores concentrações dos aditivos. O incorporador de ar ES mostrou-se estável à variação da temperatura.

Houve boa relação entre o teor de ar incorporado na fase aquosa e o que foi incorporado na pasta, sendo apresentada uma equação empírica para a estimativa do ar na pasta a partir do valor quantificado na água.

A presença das bolhas facilitou o espalhamento das pastas visto que em comparação com as referências, foram atingidas as mesmas cargas com maiores

deslocamentos. Entretanto, a variável de maior impacto no espalhamento foi a temperatura, principalmente após 120 minutos de repouso da pasta.

Além de auxiliar no espalhamento, a presença das bolhas alterou o fluxo, sendo a viscosidade aparente e a tensão de escoamento menores quanto maior o teor de ar nas pastas.

Foi observada relação entre a tensão de escoamento mensurada na fase aquosa com a tensão de escoamento medida na pasta, porém, no caso da viscosidade não foi observada boa correlação, sendo este parâmetro reológico dependente do tipo de aditivo.

A presença das bolhas aumentou a coesão dos sistemas, que foi intensificada pelo aumento da temperatura, apresentando relação direta com a consolidação.

A porosidade total no estado endurecido apresentou elevada correlação com o ar incorporado no estado fresco, porém a quantidade de poros abertos não seguiu tendência clara e houve considerável perda de ar durante o endurecimento.

Na menor temperatura de cura, houve maior coalescência das bolhas durante o endurecimento resultando em estruturas com maiores diâmetros de poros na faixa de 5 μm a 30 μm. Quanto maior a temperatura de cura, menor a quantidade dos poros com esta faixa de diâmetros e maior a quantidade dos poros capilares.

Uma pequena variação na quantidade de poros afetou de forma considerável tanto a resistência à tração na compressão diametral quanto o módulo de elasticidade, propriedades que sofreram maior impacto da temperatura de cura. Porém, tal alteração foi, no máximo, de 35% de redução em ambas as propriedades.

A permeabilidade ao ar, por outro lado, foi muito mais sensível as alterações microestruturais, atingindo até 80% de aumento em função do aumento da porosidade gerada intencionalmente na pasta.

7.3 Argamassa

O processamento das argamassas sofreu influência do tipo e teor de aditivo e da distribuição granulométrica, variável de maior impacto nos resultados, ao se manter a porcentagem de água de amassamento constante.

A utilização dos incorporadores de ar facilitou o processamento das argamassas, sendo que a consistência final, quantificada a partir do torque de mistura, foi menor em função do aumento do teor de aditivo.

Nas argamassas isentas de incorporador de ar tanto a viscosidade aparente quanto o torque de escoamento foram menores em C1, intermediários e próximos entre si em C3 e C4, e maiores em C2. Esse fato é explicado pela variação da distribuição granulométrica dos agregados, com maior *gap sized* em C1 e menor em C2.

Entretanto, nas argamassas aditivadas, quanto maior o teor de ar incorporado menor foi o impacto da distribuição granulométrica nas propriedades reológicas, sendo esta prática, utilizada para tornar as argamassas mais 'robustas'.

A presença das bolhas de ar afetou o espalhamento da argamassa. Porém, não foram observadas diferenças em função do tipo de aditivo.

Em todos os casos as composições C2 apresentaram menor deslocamento em relação às demais, devido a maior transferência de energia entre as partículas e maior atrito interno entre os grãos causados pela menor descontinuidade granulométrica.

A correlação entre a porosidade total na argamassa e o ar incorporado foi elevada.

A porosidade total afetou de forma esperada a resistência à tração na compressão diametral e o módulo de elasticidade, mas a elevada dispersão dos resultados não permitiu fazer a mesma observação para os resultados da resistência de aderência à tração.

A permeabilidade ao ar apresentou relação com a distribuição granulométrica dos agregados, sendo a composição com melhor empacotamento de partículas menos permeável. Este tipo de ensaio pode fornecer informações sobre a durabilidade do revestimento: quanto maior a permeabilidade maior a facilidade para percolação dos agentes de degradação ao interior do revestimento.

8 REFERÊNCIAS

ALMGREN, M., SWARUP, S. Size of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of additives i. alcohols and other polar compounds. **Journal of Colloid and Interface Science**. 91, 256-266. 1983.

ALVES, N. J. D. **Avaliação dos aditivos incorporadores de ar em argamassas de revestimento**. Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília, Brasília, 2002, 175p.

ANTUNES, R. P. N. **Influência da reologia e da energia de impacto na resistência de aderência de revestimentos de argamassa**, 2006. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Argamassa para Assentamento em Paredes e Revestimentos de Paredes e Tetos - Determinação do Teor de Água para Obtenção do Índice de Consistência Padrão - Método de Ensaio. NBR 13276/1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Argamassa para Assentamento em Paredes e Revestimentos de Paredes e Tetos - Determinação da Densidade de Massa e do Teor de Ar Incorporado - Método de Ensaio. NBR 13278/2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Argamassa para Assentamento em Paredes e Revestimentos de Paredes e Tetos - Determinação da Resistência Compressão - Método de Ensaio. NBR 13279/05.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.– Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. NBR 15630/09.

BALS, A, KOLOZIK, U. The influence of the pore size, the foaming temperature and the viscosity of the continuous phase on the properties of foams produced by membrane foaming. **Journal of Membrane Science** 220 (2003) 5–11.

BANFILL, P. F. G. Rheology of fresh cement and concrete. **In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas VI SBTA**, 2005, Florianópolis – SC.

BENINGFIELD, N. Air entrainment of mortar. **In 8th International Brick/Block Masonry Conference Ireland**, UK, 1988. p.118-130.

BECHER, P. **Non-Ionic Surfactants**, M. J. Schick Ed., Ch. 15, Marcel Dekker, 1967a.

BECHER, P. **Non-Ionic Surfactants**, M. J. Schick Ed., Ch. 18, Marcel Dekker. 1967b.

BECHER, P. **Emulsions: Theory and Practice**, (1957) Reinhold, Reprint 2º Ed., R. Krieger Pub. 1977.

BONADIA, P., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. Aplicação do conceito de distância separação interagregado (MPT) a concretos refratários de alta alumina. **Cerâmica**, v. 45, n.291, p. 24-28, 1999.

BONASSA, J. Introdução a sistemas de medidas de variáveis fisiológicas. **Jornal de Pneumologia**, v. 13. 1987

BRUERE, G.M. Air entrainment in cement and silica pastes, **Journal of American Concrete Institute** 26 (9) (1955) 905– 920.

CARBONE, C. E., ROMANO, R. C. O., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Influência do cimento branco no comportamento reológico de pastas e argamassas de projeção. **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas VII SBTA**, 2009, Curitiba – PR.

CARDOSO, F. A., PILEGGI, R. G., JOHN, V. M. Caracterização reológica de argamassas pelo método de Squeeze-flow. **In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas VI SBTA**, 2005, Florianópolis – SC.

CARDOSO, F. A. Método de formulação de argamassa de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico. 2009. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. John Wiley & Sons,Inc., New York, NY, 1991

CARASEK, H., SCARTEZINI, L. M. B. Evolução da resistência de aderência dos revestimentos de argamassa mista. **Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, III SBTA,** v.2, ANTAC, Vitória, 1999.

CARE, S., DERKX, F. Determination of relevant parameters influencing gas permeability of mortars. **Construction and Building Materials** 25 (2011) 1248–1256.

CASALI, J. M., OLIVEIRA, A. L., SANTOS, S., CALÇADA, L. M. L., PRUDÊNCIO Jr., L. R. Avaliação da influência do processo de mistura na resistência à compressão de argamassas para assentamento de alvenaria estrutural. **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, IV SBTA,** ANTAC, Brasília – DF, 2001.

CASALI, J. M., WEIDMANN, D. F., ANSELMO Jr., A., PRUDÊNCIO Jr., L. R. Efeito da incorporação de ar nas propriedades de uma argamassa industrializada para assentamento de blocos de concreto para alvenaria estrutural. **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, V SBTA,** ANTAC, São Paulo – SP, 2003.

CEBECI, Ö. Z. Pore structure of air-entrained hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, vol 11, 1981

CHIA, K. S., ZHANG, M. H. Workability of air-entrained lightweight concrete from rheology perspective. **Magazine of Concrete Research**, 59, n. 5, June (2007), 367–375.

DANTAS, T. N.; DANTAS NETO A. A.; MOURA E. F. **Journal Petroleum Science and Enginneering**, 32, 145-149, 2001.

DAVIES J. T. **Proc. II International Congress of Surface Activity**, vol. I, 426, 1957, Londres.

DODSON, V. H. **Concrete Admixtures**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

DU, L., FOLLIARD, K. J. Mechanisms of air entrainment in concrete. **Cement and Concrete Research**, 35 (2005) 1463 – 1471.

EISING, R., MORÉS, S., BELLETINI, I. C., FELIPPE, A. C., DAL-BÓ, A. G., ZANETTE, D. Formação de micelas mistas entre o sal biliar colato de sódio e o surfactante aniônico dodecanoato de sódio. **Química Nova**, v. 31. n. 8, 2065-2070, 2008.

ESQUENA, J., SOLANS, C. Influence of the HLB parameter of nonionic surfactants on normal and reversed-phase thin layer chromatography. **Colloids and Surfaces** 189 (2001) 85 – 92.

FAGERLUND, G. Air-pore instability and its effect on the concrete properties, **Nordic Concrete Research** 9 (1990) 39– 52.

FERRARIS, C. F. Concrete mixing methods and concrete mixers: State of the art. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. 106, n. 2, March-April (2001), 390-399.

FERNANDEZ, A., SALAGER, J. L., SCORZZA, C. **Surfactantes noniónicos**. Cuaderno FIRP – S303P, 33p. 2004.

FORTES, M. A., CORGHLAN, S. Simple model of foam drainage. **Journal of Applied Physics**. v. 76, n. 7, p. 4029 – 4035. 1994.

GRIFFIN, W. C. Classification of surface-active agents by HLB. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists** 1 (1949) 11.

GRIFFIN, W. C. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists** 5 (1954) 259.

HOFF, G. C. Porosity-strenght consideration for cellular concrete. **Cement and Concrete Research** vol 2, (1972). p. 91 - 100

HOLMBERG, K., JÖNSSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. John Wiley & Sons, Ltd. 2002. ISBN: 0-471-49883-1

HUTZLER, S., WEAIRE, D. The mechanics of liquid foams – History and new developments. Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects** (2010)

INNOCENTINI, M. D. M., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. Perfil de permeabilidade em concretos refratários. Cerâmica, v. 47, n.301, p. 28-33, 2001.

INNOCENTINI, M. D. M. ; PARDO, A. R. F. ; SALVINI, V. R. ; PANDOLFELLI, V. C. Previsão da permeabilidade a partir de propriedades físicas de concretos refratários. Cerâmica, São Paulo, v. 48, n.305, p. 5-10, 2002.

INNOCENTINI, M. D. M., ROMANO. R. C. O., SCHREURS, H., RODRIGUES, V. P., COURY, J. R., PILEGGI, R. G. Otimização da permeabilidade de filtros de aerossóis

para altas temperaturas preparados a partir da técnica de adição de espuma aquosa em suspensão cerâmica. **Cerâmica** 55 (2009) 67-77

IP, S. W., TOGURI, J. M. The equivalency of surface tension, Surface Energy and Free Energy. **Journal of Material Science**, v. 29. p. 988 – 692. 1994

JACQUIER, J. C., DESBÈNE, P. L. Determination of critical micelle concentration by capillary electrophoresis - Theoretical approach and validation. **Journal of Chromatography** A. 718. pag. 167-175. 1995

JÖNSSON, B., WENNERSTRÖM, H., NONAT, A., CABANE, B. Onset of cohesion in cement paste, **Langmuir** 20 (2004) 6702–6709.

KAZMIERCZAK, C. S., BREZEZINSKI, D. E., COLLATO, D. **Influência do substrato na resistência de aderência à tração e na distribuição de poros de uma argamassa**. Estudos tecnológicos – v. 3, n. 1, p. 47-58 (Jan/jun 2007).

KUMAR, R., BHATTACHARJEE, B. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. **Cement and Concrete Research** 33 (2003), 155-164

LIMA, S. M. **Concretos de alto desempenho em ambientes com baixas temperaturas**. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006, 206p.

LIN, C. E., WANG, T. Z., CHIU, T.C., HSUCH, C. C. Determination of the Critical Micelle Concentration of Cationic Surfactants by Capillary Electrophoresis. **Journal of High Resolution Chromatography**. v. 22, n. 5 pag. 265-270. 1999

LYRA, J. S. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e fisico-química de superfície do cimento**. Dissertação (Mestrado), Universidade São Paulo, São Paulo, 2010, 99p.

LYSSANT, K. **Emulsions and Emulsions Technology**; Surfactant Science Series. Volume 6, New York, 1974, capítulos 1, 2 e 13.

MALKIN, A. Y. **Fundamental Topics in Rheology**. Copyright by ChemTec Publishing. Toronto, Canada, 1994.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**. vol. 24. n. 1, pag. 87-93. 2001

MARTINÉZ, R. C., GONZALO, E. R., CORDERO, B. M., PAVÓN, J. L., PINTO, C. G., LESPADA, E. F. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**. 902, pag. 251-265. 2000

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994. 573p.

MIELENZ, R.C., WOLKODOFF, V.E., BACKSTROM, J.S., FLACK, H.L. Origin, evolution, and effects of the air void system in concrete: Part 1. Entrained air in unhardened concrete, **J. Am. Concr. Inst.** 30 (1) (1958) 95–121.

MONTE, R., UEMOTO, K. L., SELMO, S. M. S. Qualificação de aditivos incorporadores de ar para argamassas de assentamento e revestimento. **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, V SBTA,** ANTAC, São Paulo – SP, 2003.

MORAES, S. L., REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**. v. 27, n. 5. pag. 701-705, 2004.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**, 2nd ed., VCH, New York, 1992.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 1999.

NAKAKURA, E. H. **Análise e classificação das argamassas industrializadas segundo a NBR 13281 e a MERUC**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 198p. 2003.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Editora Pini. 1982. São Paulo.

ODLER, I. **Hydration, setting and hardening of Portland cement**. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4 EDIÇÃO. London: Arnold, 1998, Cap.6, p.241-297.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo Arte Editorial**. 2000.

PEPER, H. The defoaming of synthetic detergent solutions by soaps and fatty acids. **Journal of Colloid Science**. 13 (1958) 199 – 207

PEREIRA, C. G., CASTRO-GOMES, J., OLIVEIRA, L. P. Influence of natural coarse aggregate size, mineralogy and water content on the permeability of structural concrete. **Construction and Building Materials** 23 (2009) 602–608.

PRINCEN, H. M. The structure, mechanics and rheology of concentrated emulsions and fluid foams. In: Sjoblom (Ed.). **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**. Marcel Dekker, New York, Basel. 2000 (Chapter 11).

POWERS, T. C. The air requirement of frost-resistant concrete, Procedures Highway. **Research Board** 29 (1949) 184 – 211.

POWERS, T. C. Void spacing as a basic for producing air-entrained concrete, **Journal of American Concrete Institute** 25 (9) (1954) 741 –760.

POWERS, T. C. **Properties of fresh concretes**. New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons. Inc. 1968. 664p.

QUARCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais de hidratação do cimento Portland – estuda em pasta. 2008. Tese. Universidade de São Paulo – São Paulo, 172 páginas.

RAMACHANDRAN, V. M. **Concrete admixtures handbook**. Noyes Publications, New York, 1984.

RIXON, R., MAILVAGANAN, M. **Chemical admixtures for concrete**. 3rd Edition. E & FN Spon. London. 1999.

ROMANO, R. C. O. **Produção e caracterização de materiais porosos obtidos pelo método de incorporação de espumas**, 2005, Dissertação. Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, 171 páginas.

ROMANO, R. C. O., MENDES, T. M., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Efeito do tempo de mistura nas propriedades de argamassas com ar incorporado, **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, VII SBTA,** ANTAC, Recife – PE, 2007a.

ROMANO, R. C. O., CARDOSO, F. A., MENDES, T. M., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Impacto do uso de incorporador de ar nas propriedades reológicas de

argamassas, **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, VI SBTA,** ANTAC, Recife – PE, 2007b.

ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., SILVA, F. B., CARDOSO, F. A., BARROS, M. M. S. B., PILEGGI, R. G., JOHN V. M. Sensibilidade de argamassas de revestimento ao procedimento de mistura. **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas VII SBTA,** 2009, Curitiba – PR.

ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., LIBERATO, C. C., PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pastas cimentícias com incorporadores de ar em diferentes temperaturas. **Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, IX SBTA,** ANTAC, Belo Horizonte - MG, 2011a

ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., LIBERATO, C. C., PILEGGI, R. G. Fresh and hardened characterization of air-entrained cement pastes. **In: 13th International Congress on the Chemistry of Cement.** 3 – 8 july. Madrid, 2011b

ROMANO, R. C. O., SOUZA, R. B., CAMPORA, F. L., SEABRA, M. A., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G. Efeito da utilização de cales e filitos nas propriedades de pastas cimentícias. **Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, IX SBTA,** ANTAC, Belo Horizonte - MG, 2011c

ROMANO, R. C. O., PILEGGI, R. G. Temperature's role in the rheological behavior of cementitious pastes prepared with air-entraining admixtures. **Applied Rheology** 22 (2012) 24333.

ROSEN, M. **Journal of Surfactants and Interfacial Phenomena**. J. Wiley & Sons, Second Edition. Canada. Capítulo 8. 1978.

SALAGER, J. L. **Detergencia: Fenomenos y mecanismos**. Cuaderno FIRP-S331A. Universidad de los Andes. Merida-Venezuela. 1988.

SALAGER, J. L. **El mundo de los surfactantes**. Cuaderno FIRP, S311-A, p. 3 – 4, Universidad de los Andes. Merida-Venezuela, 1992.

SALAGER, J. L. **Surfactantes em solucion acuosa**. Cuaderno FIRP, S201A, p. 1 - 28, Universidad de los Andes. Merida-Venezuela, 1993.

SALAGER, J. L. **Formulacion, HLB, PIT, R de Winsor**. Cuaderno FIRP S210A, Universidad de los Andes. Merida-Venezuela, 1998.

SALAGER, J. L. **Surfactantes – Typos y usos**, Cuaderno FIRP, S300A, p. 1 – 54, Universidad de los Andes. Merida-Venezuela, 2002.

SALAGER, J. L., FERNANDES, A. **Surfactantes Aniónicos**. Cuaderno FIRP, S302PP, p. 1 – 30, Universidad de los Andes. Merida-Venezuela, 2004a.

SALAGER, J. L., FERNANDES, A. **Surfactantes Catiónicos y otros**. Cuaderno FIRP, 304PP, p. 1 – 33, Universidad de los Andes. Merida-Venezuela, 2004b.

SALINAS, S. R. A. Einstein e a teoria do movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 2, p. 263 - 269, (2005)

SALVINI, V. R., INNOCENTINI, M. D. M., PANDOLFELLI, V. C. Correlação entre permeabilidade e resistência mecânica de filtros cerâmicos no sistema Al2O3-SiC. **Cerâmica** 46 (2000) v. 298.

SANTOS. C. C. N., BAUER, E. A influência do tempo de mistura e do teor de água na projetabilidade das argamassas industrializadas. **In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas V SBTA,** 2003, São Paulo – SP

SANTOS, N. A. A., PINHO, F. M. C. T., OLIVEIRA, M. S. N. F. **Estudo da Reologia de Fluidos Análogos ao Sangue**. Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia. 2009.

SANTOS, M. S., CARDOSO, F. A., PILEGGI, R. G. Influência da Taxa de Adição de Água no Comportamento de Mistura de Argamassas. **Anais do 53º Congresso Brasileiro de Concreto. Florianópolis** – SC. 2011.

SCHARAMM, G. **Reologia e reometria – fundamentos teóricos e práticos**. Artliber Editora. São Paulo. 2006

SELLEVOLD, E. J. Mercury Porosimetry of Hardened cement paste cured or stored at 97℃. **Cement and Concrete Research**, vol. 4, 1974.

SENTONE, D. T. **Desenvolvimento de método para medida de permeabilidade superficial de revestimento de argamassa**. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. 2011. 139p.

SHINODA, K. The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science** 24, 4 – 9. (1967).

SHINODA, K. The comparison between the PIT system and the HLB-value system to emulsifier selection. **Proceedings of the 5th International Congress of Surface Activity**, Barcelona, Spain. Vol 2, 275-283 (1969).

STRUBLE L. J., JIANG, Q. Effects of Air Entrainment on Rheology. **ACI Mater** J 101 (6): 448-456 (2004).

SURYAVANSHI, A. K., SWAMY, N. R. Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as filers. **Cement and Concrete Research** vol 32, pp. 1783 - 1789 (2002)

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Londres: Academic Press Limited, 1990.

TESAROVÁ, E., TUZAR, Z., NÉSMERÁK, K., BOSÁKOVÁ, Z. GAS, B. Study on the aggregation of teico planin. **Talanta**, v. 54. pag. 643-653. 2001

TORRENT, R. J. A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air of the concrete cover on site. **Material Structure**. 25 (1992) 358 – 365.

TORRENT, R. J., FRENZER, G. **Methods for measuring and assessing the characteristics of concrete cover on site**. Report # 516, Office Fedéral des Routes, Zürich, 1995.

VALORE Jr, R. C. Cellular concretes: Part 1. Composition and methods of preparation. **Journal of American Concrete Institute**, Proc., 25 (9) (1954) 773-96.

VYDRA, V., KAPIČKOVÁ, O., DEMO, P., SEMERÁK, P. Influence of temperature on induction period and on ultimate porosity of hardening cement paste. **Construction and Building Materials** 21 (2007) 1262–1266.

WEAIRE, D. **The rheology of foam**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 13. 171 – 176. 2008.

WHITING, D. A., NAGI, M. A. Manual on control of air content in concrete. **Portland Cement Association**. Illinois. 1998. 42p.

YANG, M., JENNINGS, H. M. Influences of Mixing Methods on the Microstructure and Rheological Behavior of Cement Paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, p. 70-78, 1995

YIV, S., ZANA, R., ULBRICHT, W., HOFFMAN, H. Effect of alcohol on the properties of micellar systems: II. Chemical relaxation studies of the dynamics of mixed alcohol + surfactant micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 80, 224-236 . 1981.

ZANA, R., YIV, S., STRAZIELLE, C., LIANOS, P. Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 80, 208-223. 1981

ZHANG, D. S. Air entrainment in fresh concrete with PFA, **Cement and Concrete Composites** 18 (6) (1996) 409 – 416.

ZHANG, H., MILLER, C. A., GARRETT, P. R., RANEY, K. H. Mechanism for defoaming by oils and calcium soap in aqueous systems. **Journal of Colloid and Interface Science** 263 (2003) 633–644

ZHANG, H., MILLER, C. A., GARRETT, P. R., RANEY, K. H. Defoaming effect of calcium soap. **Journal of Colloid and Interface Science** 279 (2004) 539–547.