

NOVO ADITIVO INCORPORADOR DE AR BIODEGRADÁVEL BASEADO EM LAS PARA MATRIZES CIMENTÍCIAS

J. C. Mendes (1,2); T. K. Moro (1); L. S. Dias (1); P. A. M. Campos (1); A. A. Cury (3); G. J. B. Silva (1) e R.A.F Peixoto (1)

(1) Laboratório de Materiais de Construção Civil, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil. CEP 35400-000

(2) Laboratório de Materiais de Construção Civil, Faculdade Santa Rita, Estrada Real Km 02, Conselheiro Lafaiete, Brasil. CEP 36400-000

(3) Departamento de Mecânica Aplicada e Computacional, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brasil. CEP: 36036-900.

Autor Correspondente: Prof. Julia Castro Mendes, jcmendes.eng@gmail.com

RESUMO

Os Aditivos Incorporadores de Ar (AIA) são compostos por moléculas surfactantes, da mesma forma que detergentes domésticos. Estes últimos são produtos amplamente disponíveis, de fácil aplicação, atóxicos, de relativo baixo custo e menor impacto ambiental, visto que são substâncias biodegradáveis, por norma. Assim, o presente trabalho propõe o uso de um surfactante biodegradável presente em detergentes lava-louças, Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio (LAS), como agente incorporador de ar sustentável para matrizes cimentícias. A metodologia busca avaliar o desempenho do AIA proposto, comparando os resultados de matrizes de argamassa com a dosagem obtida do AIA proposto com AIA comerciais e matrizes sem aditivos. A partir da caracterização mecânica e física, foi possível determinar a eficácia do AIA proposto, bem como sua faixa de dosagem ótima. Busca-se, assim, contribuir com o desenvolvimento tecnológico das matrizes cimentícias no Brasil e no mundo.

Palavras-chave: Aditivo Incorporador de Ar, Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio, Análise Microestrutural, Matrizes Cimentícias Sustentáveis.

1 INTRODUÇÃO

Aditivo é qualquer material (excetuando-se água, agregados, cimento hidráulico ou fibras) adicionado à matriz cimentícia antes ou durante a mistura, com o objetivo de modificar algumas de suas propriedades, no sentido de melhor adequá-las a determinadas condições.

Os aditivos incorporadores de ar (AIA) introduzem pequenas bolhas de ar dispersas pela matriz. As microbolhas ou microporos de ar incorporado, homogeneamente distribuídos, dificultam a penetração de água na massa da matriz, tornando o concreto menos permeável ⁽¹⁾. Ainda, os AIA melhoram a coesão no concreto; reduzem a tendência de segregação e exsudação no estado fresco e facilitam as ações de bombeamento ⁽²⁾. Outro efeito da incorporação de ar é a melhoria da trabalhabilidade das misturas ⁽²⁾. Com o aumento da plasticidade, é possível reduzir a relação água/cimento da matriz, o que também contribui para a redução da permeabilidade e consequente aumento de sua durabilidade.

Todos os AIA são compostos por substâncias tensoativas ou surfactantes, que diminuem a tensão superficial da água, devido ao balanço de forças entre as moléculas na interface da superfície do líquido e atmosfera. As moléculas do Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio (LAS), princípio ativo dos detergentes lava-louças, são substâncias surfactantes.

Portanto, o presente trabalho propõe avaliar a viabilidade técnica de um novo aditivo baseado em LAS proveniente de detergente lava-louças; com amplo potencial para contribuir com a melhoria das características dos concretos produzidos in loco ou em usinas. Cabe notar que o princípio ativo do AIA proposto é extremamente acessível aos usuários, relativamente barato, de fácil aplicação, atóxico para a pele e, ainda, biodegradável por regulamentação da ANVISA, produzindo um menor impacto ambiental do que os aditivos disponíveis atualmente no mercado.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS E DOSAGEM

Foram desenvolvidas argamassas de concreto a partir do traço padrão para determinação da resistência à compressão de cimentos Portland, 1:3:0,48 (NBR 7215), para determinar a influência dos AIA nas matrizes. Para a sua produção, foram utilizados os seguintes materiais: Cimento CP-II-F-32; Frações de areia de rio regional; Água potável; AIA proposto, compreendendo detergente neutro em variadas concentrações; e AIA comercial. De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), o AIA proposto é composto por uma associação de tensoativos aniônicos entre 6 e 10%: o LAS, (CAS: 25155-30-0); Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Trietanolamina (CAS: 27323-41-7) e Lauril Éter Sulfato de Sódio (CAS: 9004-82-4) ⁽³⁾. O AIA comercial é baseado em Lauril Éter Sulfato de Sódio (CAS: 9004-82-4), em concentração de 5% a 25%.

As dosagens de aditivo adotadas variaram de 0,0005% a 0,8% em massa sobre a massa de cimento (m.c.). Ainda, mais 3 traços utilizando aditivo incorporador de ar comercial: 0,02%, 0,11% e 0,2% m.c., dentro dos limites indicados pelo fabricante, de forma a estabelecer parâmetros de comparação com o mercado de aditivos. Assim, no total, 13 traços de argamassa com aditivo proposto, 3 traços com aditivo comercial e 1 traço de referência (sem aditivo) foram avaliados nos ensaios. Cabe notar que o fator a/c de cada traço não foi alterado.

2.2 CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO FRESCO E ENDURECIDO

No estado fresco, foram realizados os ensaios de Índice de Consistência, segundo NBR 7215 e Teor de Ar Incorporado pelo método pressométrico, segundo manual do fabricante do equipamento da marca SOLOTEST.

Na idade de 28 dias, foram realizados os seguintes ensaios de caracterização, com corpos de prova 5×10 cm: Absorção de água, segundo NBR 9778; Massa específica aparente, NBR 13280; Resistência à compressão, segundo NBR 7215 e Módulo de elasticidade dinâmico, NBR 15630.

2.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

A análise morfológica e microestrutural do sistema de vazios foi realizada através de Scanner de Alta Resolução e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para estas análises, as amostras foram seccionadas em discos e polidas. Após polimento, as amostras foram digitalizadas em um scanner HP Scanjet G4050 com resolução de 2400 dpi. Por sua vez, as imagens de MEV foram obtidas através de elétrons secundários, com um equipamento Tecsan Vega 3, acoplado a uma espectrometria de Raios X por energia dispersiva (EDS) da Oxford Instruments. O MEV foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica Nanolab, na Redemat, UFOP.

3 RESULTADOS

3.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO FRESCO

A Figura 1 indica o Índice de Consistência (IC) e o Teor de Ar Incorporado (TAI) para as diferentes concentrações de AIA.

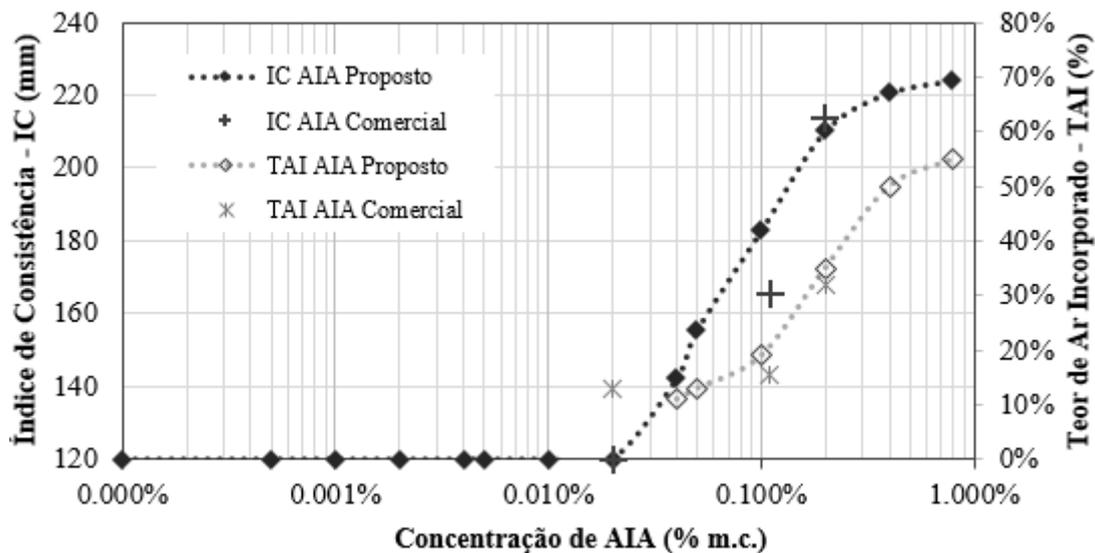


Figura 1 – Índice de Consistência (IC) e Teor de Ar Incorporado (TAI) para argamassa de referência, com aditivo proposto e com aditivo comercial.

É possível observar uma tendência clara de crescimento da plasticidade, demonstrado pelo aumento do IC a partir da dosagem 0,04%. A taxa de crescimento se reduz, entretanto, a partir da dosagem 0,2%. Os traços de referência e de 0,0005% a 0,02% sofreram desagregação durante as batidas na mesa de

consistência, dessa forma, diz-se que são não plásticos. Tal fato indica que as concentrações de surfactantes destas dosagens não afetaram a pasta de modo efetivo ⁽⁴⁾. A partir da dosagem 0,05%, as moléculas de surfactantes proporcionam um melhor espalhamento das partículas de cimento, tornando a pasta mais fluida e trabalhável. Por sua vez, os aditivos comerciais se comportaram de forma similar ao aditivo proposto, inclusive em dosagens próximas.

Devido à imprecisão do equipamento que mede o TAI em argamassas pouco plásticas, o ensaio não foi realizado até o traço 0,02%. Similarmente ao resultado de IC, o TAI exibe um crescimento acentuado a partir do traço 0,04%, crescimento este que se reduz no traço 0,4%, alcançando 55% de ar incorporado. Este comportamento, também observado por Ouyang et al. ⁽⁵⁾, está ligado à variação da tensão superficial da água com o aumento da concentração de surfactantes.

A água pura tem uma tensão superficial de aproximadamente 76 mN/m, e em dosagens muito pequenas de surfactante, essa tensão não varia ⁽¹⁾. Isso indica que é necessária uma dosagem mínima de AIA na matriz cimentícia para que seus efeitos sejam relevantes, como se observa nos resultados obtidos. À medida que o surfactante é adicionado, a tensão superficial se reduz, com a formação e manutenção de um sistema de espuma estável. Acima de uma certa concentração crítica de surfactante, entretanto, a concentração de monômeros de surfactante é praticamente constante e micelas começam a se formar, constituindo um limite de redução da tensão superficial. As micelas não contribuem para a redução da tensão superficial e são uma das razões pelas quais o teor de ar incorporado não aumenta a partir de uma certa dosagem de surfactante ⁽⁵⁾.

3.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO ENDURECIDO

A Figura 2 exibe os resultados para os ensaios de Absorção de Água (AA) e Massa Específica Aparente (Y_a) dos corpos-de-prova. O ensaio da Y_a demonstrou, como o esperado, uma redução na relação massa/volume do corpo-de-prova à medida que se aumenta a dosagem de aditivo. De 2,26 g/cm³ para o traço de referência, alcançou 1,63 g/cm³ no traço de 0,8%, representando uma queda de 28%.

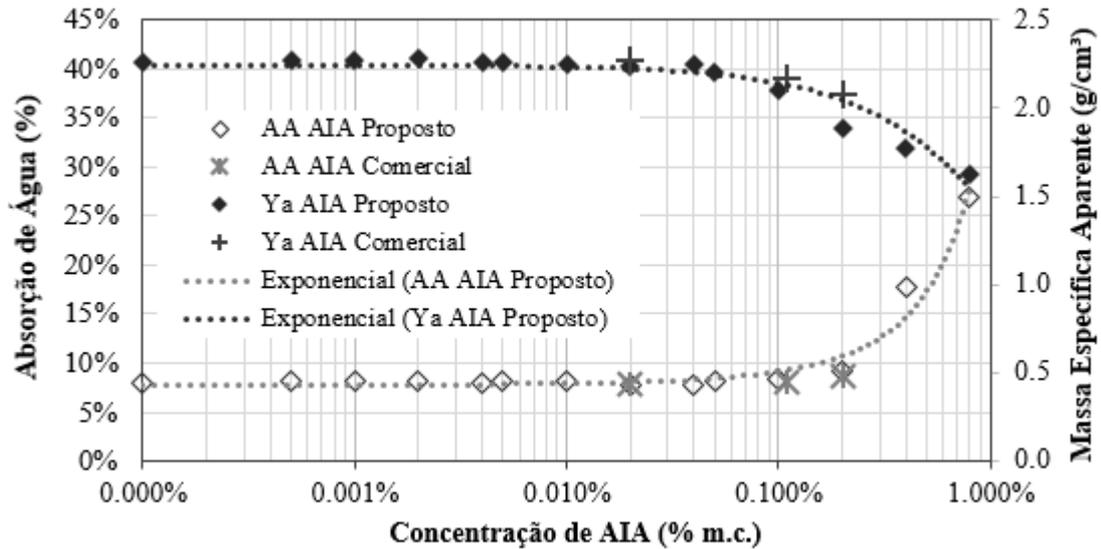


Figura 2 – Absorção de Água (AA) e Massa Específica Aparente (Ya) para argamassa de referência, com aditivo proposto e com aditivo comercial

Relativamente à AA, observa-se que todos os tratamentos resultaram em aproximadamente o mesmo valor, 8%, com exceção dos tratamentos 0,4% e 0,8%. Isso indica que os corpos-de-prova com até 0,2% de AIA possuem uma matriz mais porosa do que os tratamentos anteriores também no estado endurecido (como mostrado pela queda na massa específica aparente); e, entretanto, esses poros adicionais não se traduzem em um aumento significativo da AA da matriz. Isso ocorre pois estão bem distribuídos e desconexos, e/ou interrompendo os canais capilares próximos à superfície e impedindo a penetração da água. Por outro lado, os resultados dos tratamentos 0,4% e 0,8% se mostraram elevados, significando um aumento da permeabilidade destas matrizes. Os traços comerciais mantiveram aproximadamente o mesmo comportamento dos traços de menor concentração.

A Figura 3 exibe os resultados para Resistência à Compressão (R_c) e Módulo de Elasticidade Dinâmico (E_d) das matrizes. É possível observar que a R_c dos corpos-de-prova aditivados com AIA proposto permaneceu aproximadamente constante, aos 31,8 MPa, até o traço 0,04%. A partir do traço 0,05%, há um decréscimo exponencial na resistência, até 2,15 MPa para a dosagem 0,8%. Este decréscimo é derivado do aumento da porosidade da matriz. O E_d foi afetado aproximadamente na mesma intensidade que a R_c . As propriedades elásticas dos compósitos variam conforme o volume e o tamanho dos poros, bem como com as

interconexões entre eles ⁽⁶⁾. À medida que se aumenta a solitação, o material inicia uma fratura progressiva, começando pelas regiões com o maior número de poros maiores até aquelas com poros menores ⁽⁷⁾. Esta relação da queda das propriedades mecânicas com o aumento da porosidade é amplamente conhecida na literatura, como observado por Ouyang, et al. ⁽⁵⁾, Chen & Zhou ⁽⁸⁾, Zhao, et al. ⁽⁹⁾ entre outros. Nota-se que o aditivo comercial apresentou desempenho mecânico relativamente melhor para as concentrações de AIA próximas.

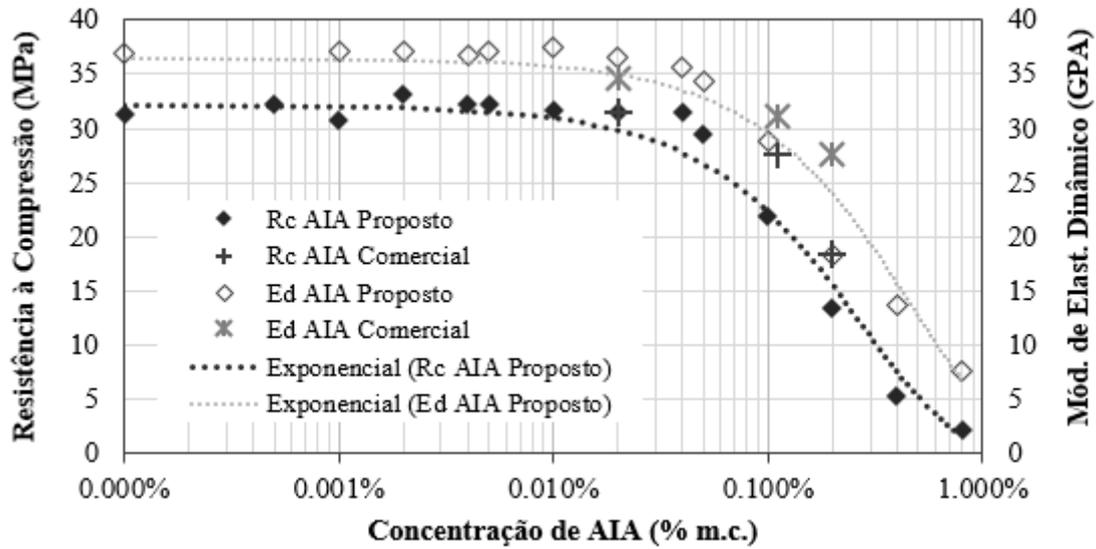


Figura 3 – Resistência à Compressão e Módulo de Elasticidade Dinâmico para argamassa de referência, com aditivo proposto e com aditivo comercial.

3.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

A Figura 4 mostra as seções obtidas com MEV, exibindo o sistema de poros de matrizes cimentícias com baixa, média e alta concentração de AIA proposto e AIA comercial, respectivamente.

As seções típicas apresentadas mostram os efeitos da adição de incorporadores de ar na matriz cimentícia. De modo geral, observou-se que à medida em que se aumentava a dosagem de surfactante, os vazios de ar incorporado gradualmente aumentavam em quantidade, ao mesmo tempo que se espalhavam mais pela seção, diminuindo sua área íntegra. Esse fenômeno é resultado do aumento da concentração de moléculas de surfactante na mistura, que são adsorvidas pelas partículas de cimento e orientam sua ramificação apolar no

sentido de formação dos vazios de ar incorporado. Com esse sistema de surfactantes, bolhas de ar de menor tamanho formadas na mistura adquirem estabilidade e não coalescem, isto é, não se unem em vazios maiores, além de não emergirem para a superfície do corpo-de-prova.

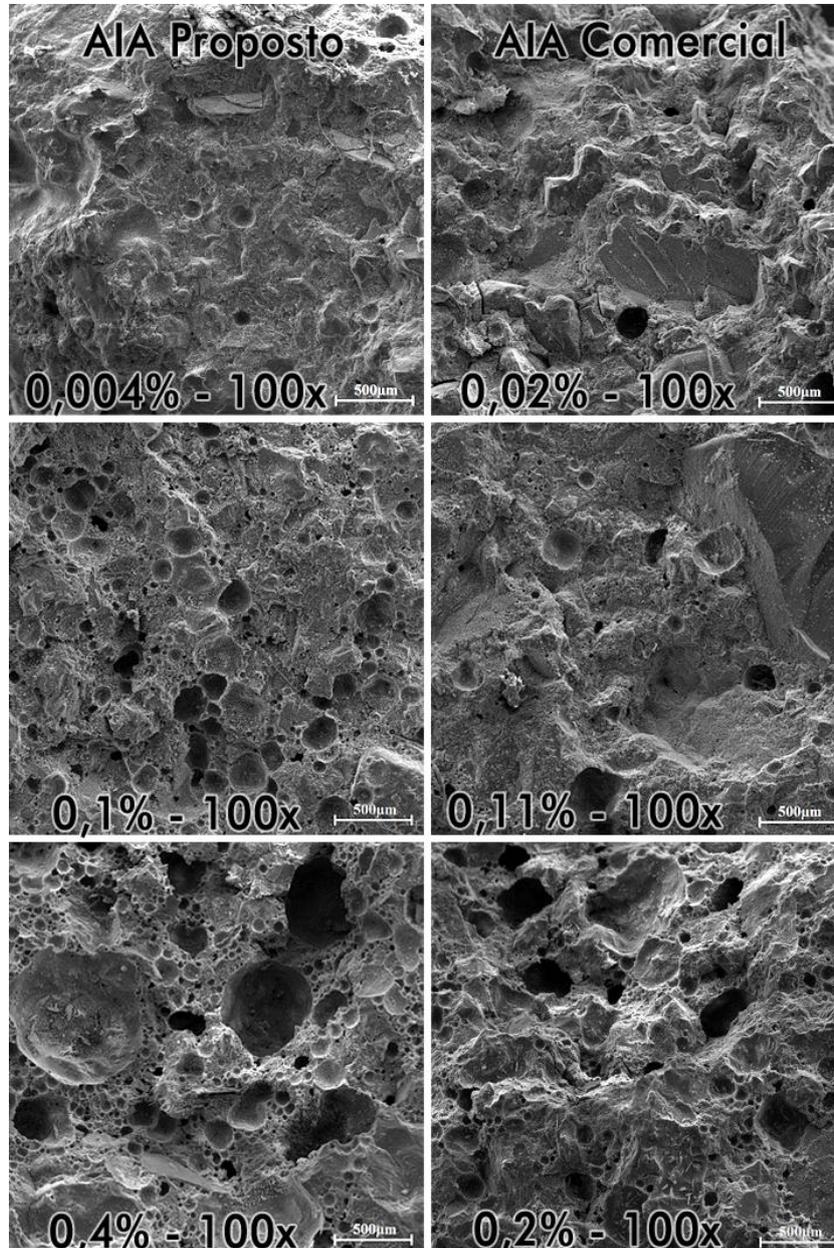


Figura 4 – MEV das argamassas com AIA proposto e comercial – 100x

Resultados semelhantes também foram observados por Atahan, et al. ⁽¹⁰⁾. As análises das seções com AIA comercial (0,02%, 0,11% e 0,2%), resultaram em observações semelhantes às dos aditivos propostos com dosagem similar.

Resumindo as observações, a Figura 5 exibe a porcentagem de poros sobre a área total da seção no estado endurecido, obtida a partir das imagens do Scanner. Esta análise não foi realizada para os traços 0,4% e 0,8% devido à irregularidade da seção destas amostras.

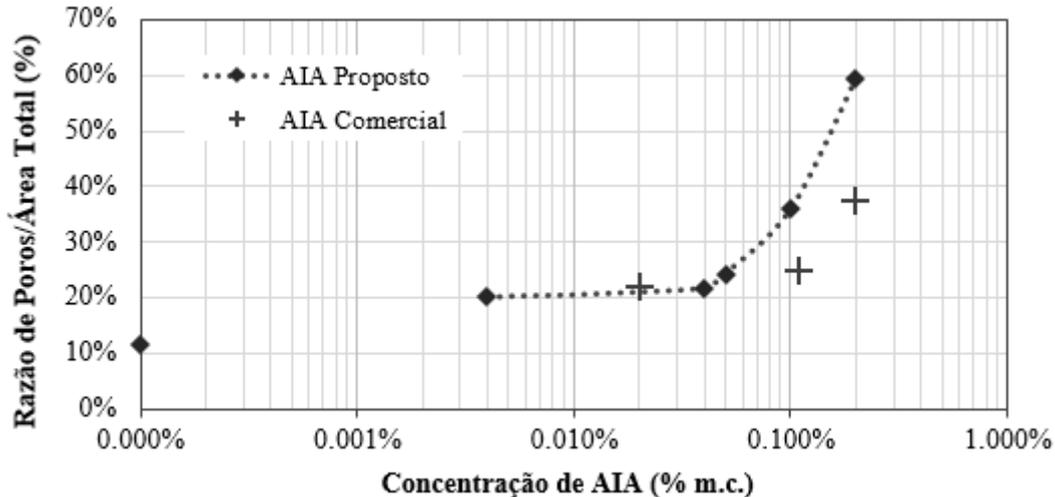


Figura 5 – Razão de Poros sobre a área total da seção.

Como esperado, a razão de poros aumenta com o aumento da dosagem de surfactantes. O comportamento da curva para o AIA proposto foi similar aos resultados de Teor de Ar Incorporado, embora o AIA comercial não tenha atingido os mesmos níveis. Esta relação indica que o AIA proposto tem uma capacidade de estabilizar os vazios de ar mais significativa do que o AIA comercial. Dessa forma, os poros incorporados durante a mistura se mantêm após o endurecimento da matriz com AIA proposto, indicando uma boa qualidade do aditivo.

A Figura 6, produzida com o MEV em aumento de 10.000x, mostra a superfície dos poros com AIA proposto e comercial para diversas concentrações, em especial o invólucro de hidratação ao seu redor.

A concentração de produtos de hidratação do cimento no invólucro é claramente visível em todos os traços, com aditivo proposto ou comercial. Pesquisadores afirmam unanimemente que o invólucro, formado pela superposição de cristais volumétricos, consiste de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Estruturas lamelares de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) podem ser identificadas, e foram observados alguns cristais em forma de agulha que também são, possivelmente, hidróxidos de cálcio, como também observado por Atahan et al. ⁽¹⁰⁾ e Ley et al. ⁽¹¹⁾.

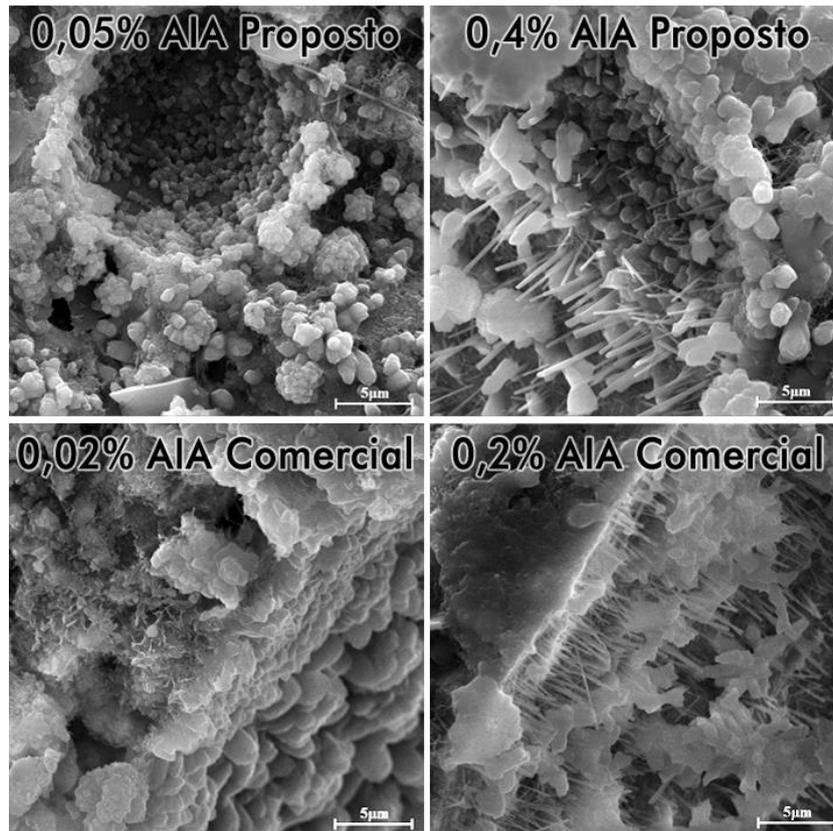


Figura 6 – MEV das argamassas com aditivo proposto e comercial – 10.000x

Observa-se uma microestrutura análoga para matrizes com AIA proposto e AIA comercial. Em ambos os casos, em altas dosagens de AIA, nota-se que o vazio está preenchido mais expressivamente com produtos de hidratação, devido à maior porosidade do invólucro e à presença de canais e microporos nas suas vizinhanças.

4 CONCLUSÃO

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

uso em matrizes cimentícias foi provado técnica e ambientalmente viável dentro das dosagens recomendadas.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer as instituições FAPEMIG, CAPES, Fundação Gorceix, UFOP e CNPq pelo apoio financeiro para a realização dessa pesquisa. Gostaríamos de agradecer ao Laboratório de Microscopia Eletrônica Nanolab, da Redemat, UFOP, pelo fornecimento de suporte técnico envolvendo microscopia eletrônica de varredura. Também somos gratos pela infraestrutura e colaboração do Grupo de Pesquisa em Resíduos Sólidos - RECICLOS – CNPq.

6 BIBLIOGRAFIA

1. **Young, J.F., et al.** *The Science and Technology of Civil Engineering Materials*. s.l. : Prentice Hall, 1998.
2. **Mehta, P. e Monteiro, Paulo J. M.** *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 2ª. São Paulo : IBRACON, 2014.
3. **Química Amparo LTDA.** FISPQ - Detergente Ypê Neutro. [Online] 2011. [Citado em: 14 de 09 de 2015.] http://www.ype.ind.br/wp-content/uploads/2014/08/FISPQ_LAVA-LOUCAS_YPE_CLEAR.zip.
4. *Mechanisms of air entrainment in concrete.* **Du, Lianxiang e Folliard, Kevin J.** 2005, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1463–1471.
5. *The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix.* **Ouyang, X., Guo, Y. e Qiu, X.** 2008, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, pp. 1774–1779.
6. *Elastic Properties of Model Porous Ceramics.* **Roberts, A. e Garboczi, E.** 12, 2000, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, pp. 3041–3048.
7. *Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete.* **Kumar, R. e Bhattacharjee, B.** 2003, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 155-164.
8. *Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar.* **Chen, X e Zhou, J.** 2013, *Construction and Building Materials*, Vol. 40, pp. 869–874.

9. *Influence of Pore Structure on Compressive Strength of Cement Mortar.* **Zhao, H, et al.** 2014, The Scientific World Journal, Vol. 2014, p. 12 pages.
10. *The morphology of entrained air voids in hardened cement paste generated with different anionic surfactants.* **Atahan, H N, et al.** 2008, Cement & Concrete Composites, Vol. 30, pp. 566–575.
11. *The physical and chemical characteristics of the shell of air-entrained bubbles in the cement paste.* **Ley, M.T., et al.** 2009, Cement and Concrete Research, Vol. 39, pp. 417-425.

NEW BIODEGRADABLE AIR-ENTRAINING ADMIXTURE BASED ON LAS FOR CEMENT-BASED COMPOSITES

ABSTRACT

The active principle of Air Entraining Admixtures (AEA) are surfactants, analogously to washing up liquids. Washing up (or dishwashing) liquids are widely available products, relatively inexpensive, non-toxic and biodegradable, thus presenting smaller environmental impact. Therefore, the present work proposes the use of a biodegradable surfactant comprised in washing up liquids, Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS), as sustainable air entraining agent for cement-based composites. In this sense, a performance evaluation of the proposed AEA is carried out, by comparing the properties of mortars with proposed AEA, commercial AEA and ones without any admixture. Through the physical, mechanical and microstructural analysis, it was possible to determine the efficiency of the proposed AEA, as well as its optimum range of dosage. As a result, we seek to contribute to the technical development of cement-based composites in Brazil and in the world.

Keywords: Air Entraining Admixture; Linear Alkylbenzene Sulfonate; Microstructural Analysis; Sustainable Cement-based Composites.