

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**ADIÇÕES E REVESTIMENTOS DE SÍLICAS HÍBRIDAS SINTETIZADAS VIA
TECNOLOGIA SOL-GEL PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS
CIMENTÍCIOS HIDROFÓBICOS VISANDO O AUMENTO DA DURABILIDADE**

Laísa do Rosário Souza Carneiro

Orientador: Prof. Dr. Péter Ludvig

Co-orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte, Fevereiro/2024

Laísa do Rosário Souza Carneiro

**ADIÇÕES E REVESTIMENTOS DE SÍLICAS HÍBRIDAS SINTETIZADAS VIA
TECNOLOGIA SOL-GEL PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS
CIMENTICÍOS HIDROFÓBICOS VISANDO O AUMENTO DA DURABILIDADE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais como requisito para
obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Prof. Péter Ludvig, PhD

Orientador

Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Prof. Manuel Houmard, PhD

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Augusto Cesar da Silva Bezerra, PhD

Departamento de Engenharia de Transportes, CEFET-MG

Prof. Fernando do Couto Rosa Almeida, PhD

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Fernando Pelisser, D.Sc.

Universidade Federal de Santa Catarina

Belo Horizonte, 15 de fevereiro de 2024

C289a	Carneiro, Laísa do Rosário Souza Adições e revestimentos de sílicas híbridas sintetizadas via tecnologia sol-gel para o desenvolvimento de compósitos cimentícios hidrofóbicos visando o aumento da durabilidade / Laísa do Rosário Souza Carneiro. – 2024. xviii, 134 f. : il., gráfs, tabs., fotos. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Orientador: Péter Ludvig. Bibliografia: f. 134-146. Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil. 1. Sílica – Teses. 2. Superfícies hidrofóbicas – Teses. 3. Sílica gel – Teses. 4. Materiais de construção – Vida útil – Teses. 5. Materiais compósitos – Propriedades mecânicas – Teses. I. Ludvig, Péter. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Civil. III. Título. CDD 620.118
-------	--

Aos meus pais, com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por dar sentido à minha vida e colocar sonhos no meu coração. Agradeço Sua presença amiga e constante em todos os momentos deste doutorado.

Aos meus pais, Irna e Ronaldo, por terem me ensinado que a educação é o caminho para uma vida digna, próspera e feliz. Por nunca terem medido esforços para dar a mim e à minha irmã uma educação formal, aliada aos valores de fé, integridade, persistência e disciplina. Obrigada por tanto.

À minha querida família, de maneira especial aos meus avós Hoir e Rosalina, por terem me levado e buscado diversas vezes no curso de inglês e na faculdade, à minha tia Mércia, por vibrar com cada vitória minha como se fosse de sua própria filha e ao tio Duda, por ter me acolhido tão bem em BH há quase 10 anos.

Ao meu orientador, prof. Péter Ludvig, por ter me acolhido desde o primeiro dia, sempre gentil e aberto às minhas ideias e contribuições. Agradeço pela orientação, pelos saberes partilhados e pela amizade.

Ao meu co-orientador, prof. Manuel Houmard, a quem muito estimo. A ciência brasileira precisa de mais pessoas como você, professor. A você minha admiração pelo grande pesquisador e ser humano que é e em quem pude ver valores de integridade, acolhimento, dedicação, solidariedade e amizade. Obrigada de coração.

Ao prof. Augusto Bezerra e aos técnicos de seu laboratório, Paulo Roberto, Márcio e Gustavo, pela realização dos ensaios de caracterização de TGA e FTIR. Ao Laboratório de Difração de Raios-X do DEMET da UFMG, pelos ensaios de difração. Ao Ivan por toda a ajuda nos ensaios laboratoriais, especialmente durante a pandemia.

Ao CEFET-MG e à CAPES, pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos de longa data, os de Belém e os de BH, pela amizade sincera, apoio e torcida. Aos colegas do PPGECC, por todos os momentos de partilha e amizade.

Ao Lauro, por ter sido um porto seguro nos dias mais desafiadores, um alento nos fins de semana, um parceiro nos trabalhos domésticos, um amigo nas horas de solidão e um amor para todos os momentos.

RESUMO

De modo geral, os problemas acerca da durabilidade das edificações estão relacionados à presença de umidade ou à infiltração de água pelos poros dos materiais cimentícios componentes das estruturas. Avanços nas áreas de biomimética e nanotecnologia têm possibilitado o desenvolvimento de materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos, capazes de repelir água em ângulos acima de 90°, ou mesmo, 150°, respectivamente. A síntese destes materiais costuma envolver a combinação de um material de baixa energia superficial (alquilsilanos, siloxanos etc.) com uma superfície microrugosa. O presente trabalho propôs a síntese de sílicas híbridas via técnica sol-gel e sua aplicação direta como revestimento e adição de pastas de cimento e argamassas. A síntese utilizou os precursores silanos trimetóximetilsilano (MTMS), isobutil(trimetóxi)silano (IBTES) e trietóxi(octil)silano (OTES), os quais possuem uma ramificação orgânica hidrofóbica, que repele água. As propriedades das amostras revestidas e com adição foram avaliadas ao longo do tempo e sob diferentes condições ambientais por meio de ensaios de durabilidade, de hidrofobicidade e de resistência mecânica. As amostras com 6% de adição de sílica híbrida MTMS apresentaram absorção capilar 40,5% menor que a de referência, porém a resistência mecânica foi comprometida, sendo aproximadamente 30% menor. As amostras revestidas com sílica híbrida apresentaram ângulos de contato de até 109° (pastas de cimento) e 127° (argamassas), e absorveram até 136 vezes menos água por capilaridade que as amostras de referência. O tamanho da cadeia orgânica dos precursores híbridos e a porosidade superficial do substrato influenciaram diretamente as propriedades hidrofóbicas e de durabilidade dos materiais cimentícios revestidos, de modo que os melhores resultados foram observados no revestimento de maior cadeia alifática (8 carbonos), feito à base de trietóxi(octil)silano (OTES) e aplicado em argamassas. Tal revestimento também se mostrou o mais eficaz ao longo do tempo (90 dias) e sob diferentes condições ambientais. Os revestimentos mais eficazes e mais duráveis foram os de sílica à base de OTES > IBTES > MTMS. As frentes de carbonatação das argamassas com sílica IBTES e OTES foram menores a 270 dias de exposição do que a frente da amostra de referência a 90 dias.

Palavras-chave: Sílica híbrida; hidrofobicidade; tecnologia sol-gel; precursores silanos; durabilidade; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The issues related to the durability of buildings are usually associated with the presence of moisture or water infiltration through the pores of the cementitious materials composing the structures. Advances in biomimetics and nanotechnology have enabled the development of hydrophobic and superhydrophobic materials capable of repelling water at angles 150° , respectively. The synthesis of these materials often involves the combination of a low surface energy material (such as alkylsilanes, siloxanes, etc.) with an appropriate surface microroughness. This study aimed to synthesize hybrid silicas through the sol-gel technique and apply them directly as coatings and additives in cement pastes and mortars. The synthesis utilized the silane precursors trimethoxymethylsilane (MTMS), isobutyl(trimethoxy)silane (IBTES, and triethoxy(octyl)silane (OTES), which have a hydrophobic organic branch that repels water. The properties of the coated and addition-containing samples were evaluated over time and under various environmental conditions through durability tests, hydrophobicity assessments, and mechanical tests. Samples with 6% addition of MTMS hybrid silica exhibited a capillary absorption 40.5% lower than the reference sample. However, mechanical resistance was compromised, being about 30% lower. Samples coated with hybrid silica exhibited contact angles up to 109° (cement pastes) and 127° (mortars) and absorbed up to 136 times less water via capillary pores than the reference sample. The organic chain length of the hybrid precursors and the substrate surface micro-roughness directly influenced the hydrophobic and the durability properties of the coated cementitious materials. The best results were obtained in the coating with the longest aliphatic chain (8 carbon atoms), made from triethoxy(octyl)silane (OTES), which was applied in mortars. This coating was also the most effective over time (90 days) and under different environmental conditions. The most effective and durable coatings are ranked as follows: OTES-based silica > IBTES-based silica > MTMS-based silica. The carbonation depth in mortars coated with IBTES-based and OTES-based silicas were smaller at 270 days of exposure than carbonation depth of the reference sample at 90 days.

Keywords: hybrid sol-gel silica; hydrophobicity; sol-gel process; durability; mechanical properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3. JUSTIFICATIVA	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1. Superfícies hidrofóbicas	7
4.2. Revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos aplicados a materiais cimentícios	11
4.3. Adições hidrofóbicas e superhidrofóbicas incorporadas a materiais cimentícios	23
4.4. Síntese de nanosilica comum e nanosilica híbrida via tecnologia sol-gel	29
5. MATERIAIS E MÉTODOS	34
5.1 Revestimentos hidrofóbicos	37
5.1.1 Síntese de sílicas híbridas via rota sol-gel	37
5.1.2 Preparo dos substratos de pasta de cimento e argamassa	42
5.1.3 Caracterização dos materiais	45
5.1.4 Ensaio de absorção de água por capilaridade	45
5.1.5 Medida do ângulo de contato	47
5.1.6 Medida da profundidade de carbonatação	48
5.2 Adições hidrofóbicas	50
5.2.1 Obtenção de sílica híbrida sólida e moída	50
5.2.2 Preparo dos substratos de pasta de cimento	52
5.2.3 Caracterização dos materiais	54
5.2.4 Ensaio de resistência à compressão	56
5.2.5 Ensaio de absorção de água por capilaridade	56
5.2.6 Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica por meio de ensaio de imersão	56
5.3 Avaliação das propriedades após exposição	57
5.3.1 Pastas de cimento revestidas	58
5.3.2 Pasta de cimento com adição	59
5.3.3 Argamassas revestidas com sílica à base de MTMS	60
5.3.4 Revestimentos em argamassa à base de diferentes sílicas sol-gel	61
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62

6.1 Durabilidade de pastas de cimento revestidas com sílica híbrida sol-gel à base de MTMS	62
6.1.1 Ensaios de absorção de água por capilaridade	62
6.1.2 Reaplicação do revestimento de sílica híbrida após o período de exposição das amostras	68
6.1.3 Medida do ângulo de contato	72
6.1.4 Considerações finais	75
6.2 Avaliação das propriedades de pastas de cimento com adição de sílica híbrida sol-gel a base de MTMS	76
6.2.1 Caracterização dos materiais	76
6.2.2 Ensaio de abatimento por mini-slump	80
6.2.3 Ensaios de resistência à compressão	81
6.2.4 Ensaios de absorção de água por capilaridade	83
6.2.5 Ensaio de absorção de água por imersão e determinação do índice de vazios e da massa específica	87
6.2.6 Comparação entre a absorção de água por capilaridade e por imersão	89
6.2.7 Caracterização das pastas com adição	90
6.2.8 Considerações finais	93
6.3 Durabilidade de argamassas revestidas com sílica híbrida sol-gel a base de MTMS	94
6.3.1 Caracterização dos materiais	94
6.3.2 Ensaios de absorção de água por capilaridade	95
6.3.3 Medida do ângulo de contato	102
6.3.4 Medida da profundidade de carbonatação	106
6.3.5 Considerações finais	109
6.4 Durabilidade de argamassas revestidas com sílica híbrida sol-gel à base de diferentes precursores silanos	110
6.4.1 Caracterização dos materiais	110
6.4.2 Ensaios de absorção de água por capilaridade	113
6.4.3 Medida do ângulo de contato	119
6.4.4 Medida da profundidade de carbonatação	126
6.4.5 Considerações finais	129
7. CONCLUSÕES	131
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 4. 1 Demonstração dos modelos de Young e Wenzel. No material hidrofílico (à esquerda), à medida em que r aumenta de 1 para 2, θ diminui. No material hidrofóbico (à direita), à medida em que r aumenta de 1 para 2, θ aumenta (Adaptado de EL MOGAHZY, 2009).	8
Figura 4. 2 Gotas de água sobre superfícies sólidas de acordo com (a) o modelo de Young, (b) estado de Wenzel e (c) o estado de Cassie-Baxter (a ilustração foi baseada no trabalho de SHE et al. (2018)).	9
Figura 4. 3 Gotas de água sobre superfícies sólidas de acordo com (a) o modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies porosas hidrofóbicas e (b) o modelo de Bico (Modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies porosas hidrofílicas (adaptado de HOUMARD, 2009)).	11
Figura 4. 4 – (a) Esquema da superfície de um material cimentício poroso. (b) Ilustração esquemática da formação de um revestimento superhidrofóbico robusto (em vermelho) sobre a pasta de cimento, depositado via pulverização. (c) As moléculas de água (em azul) não conseguem infiltrar os vazios capilares presentes na superfície do material (Baseado no esquema proposto por ZHAO et al. (2018)).	13
Figura 4. 5 – Ângulos de contato da água (ACA) e ângulos de escorregamento (AE) de revestimentos cimentícios hidrofóbicos, sintetizados a partir do uso exclusivo de materiais de baixa energia superficial (MBESs) ou pela combinação de MBESs com nanopartículas, fim de se alcançar superhidrofobicidade (CARNEIRO et al., 2020).	15
Figura 4. 6 – A superfície hidrofóbica previne a água de entrar no material cimentício pelos poros capilares (Adaptado de LIU et al., 2016).	17
Figura 4. 7 – Ligação de hidrogênio entre os grupos Si–OH e o gel de C-S-H (Adaptado de Chen et al., 2020).	26
Figura 4. 8 – Estrutura típica e reações de hidrólise e condensação de silanos incorporados em materiais cimentícios (R pode significar C ₂ H ₅ e a ligação em vermelho é um grupo orgânico hidrofóbico, tal como PDMS, fluorossilano, etc.) (Adaptado de FENG et al. (2016)).	26
Figura 4. 9 – Abordagens disponíveis utilizadas para a síntese de nanopartículas (CHRISCHON, 2016).	29
Figura 4. 10 – Esquema das fases ‘sol’ e ‘gel’, formadas durante o processo sol-gel (adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990).	32
Figura 4. 11 – Fórmulas químicas de alguns precursores silanos híbridos, utilizados para a fabricação de silicatos organicamente modificados (sílica híbrida), via rota sol-gel, a saber, (a) trimetóximetilsilano (MTMS), (b) hexadeciltrimetóxisilano (HDTMS), (c) 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES) e (d) 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrietóxisilano (PFOTES).	33
Figura 5. 1 – Fluxograma da metodologia adotada.	36
Figura 5. 2 – Estrutura molecular do (a) TEOS, (b) MTMS, (c) IBTES e (d) OTES.	38

Figura 5. 3 – Síntese de sílica híbrida via rota sol-gel e precursores utilizados no processo (Autora).....	42
Figura 5. 4 – Argamassadeira utilizada para o preparo das pastas de cimento e argamassa a serem recobertas com sílica híbrida.	43
Figura 5. 5 – Moldes de policloreto de polivinila (PVC) de dimensões 20mm x 50mm utilizados na moldagem de todas as amostras da presente tese de doutorado	44
Figura 5. 6 – (a) e (b) recobrimento das amostras de pasta de cimento a partir da imersão em solução de sílica híbrida por 90 s (c) amostras recobertas e secas em condições ambientais.....	44
Figura 5. 7 – (a) Aparato para realização do ensaio de absorção de água por capilaridade (b) detalhe e (c) desenho esquemático das amostras colocadas sobre base de madeira sem tocar o fundo do recipiente, com nível de água constante de (5 ± 1) mm (Autora).	46
Figura 5. 8 Determinação da massa seca de uma amostra de pasta de cimento por meio de uma balança com 0,1g de precisão (Autora).	46
Figura 5. 9 – Deposição de gota d'água com volume de 30 μ L sobre superfície de argamassa revestida com sílica híbrida OTES (Autora).....	47
Figura 5. 10 – Medida do ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície sólida a partir do método da linha tangente, adaptado de Srinivasan (2011). Medida realizada por meio do software AutoCAD 2024 (Autora).	48
Figura 5. 11 – Exemplo de medida da profundidade de carbonatação das amostras ensaiadas a partir de software AutoCAD 2024 (Autodesk) (Autora).	49
Figura 5. 12 – Medida da profundidade de carbonatação da amostra revestida com sílica híbrida MTMS e exposta por 90 dias às intempéries. Medida feita com o auxílio do software AutoCAD 2024 (Autodesk) (Autora).....	50
Figura 5. 13 – Sílica híbrida MTMS (a) em solução, com aspecto turvo; (b), (c) e (d) gelificada e (e) moída (Autora).	51
Figura 5. 14 – Aspecto sílica híbrida à base OTES após 10 meses de fabricação ...	52
Figura 5. 15– Preparo das pastas de cimento com adição de sílica híbrida MTMS: (a) materiais; (b) homogeneização dos sólidos (cimento e sílica); (c) adição da primeira parte de água; e (d) mistura mecânica por meio de misturador elétrico a 750 rpm .	53
Figura 5. 16 – Esquema do aparato em acrílico desenvolvido por Kanto (1980) para realização do ensaio de mini-slump.	53

Figura 5. 17 – Amostras de pasta de cimento colocadas para secar em estufa após os 45 dias de exposição, visando a repetição dos ensaios de absorção de água por capilaridade e de medida do ângulo de contato (Autora).	58
Figura 5. 18 – Ambientes de exposição das pastas de cimento revestidas e de referência: (a) Intempéries (b) Condições Ambientes (c) Ambiente Fechado	59
Figura 6. 1 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS e por aquelas de referência, com relação a/c de 0,3 (a) e 0,5 (b), curadas por 7 dias e por 28 dias (Autora).	62
Figura 6. 2 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS e por aquelas de referência, com relação a/c de 0,3, curadas por 7 dias e por 28 dias antes da deposição (0 dias) e após 45 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries, 7 dias, (b) Grupo Ambiente Fechado, 7 dias e (c) Grupo Condições Ambientes, 7 dias; (d) Grupo Intempéries, 28 dias, (e) Grupo Ambiente Fechado, 28 dias e (f) Grupo Condições Ambientes, 28 dias (Autora).	63
Figura 6. 3 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS e por aquelas de referência, com relação a/c de 0,5, curadas por 7 dias e por 28 dias após 45 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries, 7 dias, (b) Grupo Ambiente Fechado, 7 dias e (c) Grupo Condições Ambientes, 7 dias; (d) Grupo Intempéries, 28 dias, (e) Grupo Ambiente Fechado, 28 dias e (f) Grupo Condições Ambientes, 28 dias (Autora).	64
Figura 6. 4 – Gota d'água depositada sobre região subsuperficial (1,2 mm abaixo da superfície) de pasta de cimento revestida com sílica híbrida à base de MTMS. Amostra exposta por 45 dias às Condições Ambientes (Grupo CA) (Autora).	65
Figura 6. 5– Pastas de cimento: referência (REF-amarelo) e revestidas (MTMS-vermelho), expostas a (a) Condições Ambientes e (b) Intempéries por 45 dias. Relações a/c de 0,3 e 0,5, curadas por 7 e 28 dias. (c) Fissuras em uma das amostras revestidas, expostas às Intempéries (a/c 0,5, curada por 28 dias) (Autora).....	68
Figura 6. 6 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS antes da exposição, após 45 dias de exposição às Intempéries e após novo recobrimento. (a) a/c de 0,3 – 7 dias de cura submersa; (b) a/c de 0,5 – 7 dias de cura submersa; (c) a/c de 0,3 – 28 dias de cura; e (d) a/c de 0,5 – 28 dias de cura (Autora).	69

Figura 6. 7 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS antes da exposição, após 45 dias de exposição a um Ambiente Fechado e após novo recobrimento. (a) a/c de 0,3 – 7 dias de cura submersa; (b) a/c de 0,5 – 7 dias de cura submersa; (c) a/c de 0,3 – 28 dias de cura; e (d) a/c de 0,5 – 28 dias de cura (Autora).	70
Figura 6. 8 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS antes da exposição, após 45 dias de exposição às Condições Ambientes e após novo recobrimento. (a) a/c de 0,3 – 7 dias de cura submersa; (b) a/c de 0,5 – 7 dias de cura submersa; (c) a/c de 0,3 – 28 dias de cura; e (d) a/c de 0,5 – 28 dias de cura (Autora).	71
Figura 6. 9– Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS (a) antes da exposição, (b) depois da exposição em Ambiente Fechado, e (c) após a reaplicação da sílica MTMS. Relações a/c de 0,3 e 0,5 e cura submersa por 7 dias e 28 dias (Autora).	73
Figura 6. 10 – Aspecto das gotas d'água depositadas sobre a superfície das amostras do grupo Ambiente Fechado após 45 dias de exposição. Relações a/c de 0,3 e 0,5 e cura submersa por 7 dias e 28 dias (Autora).	74
Figura 6.11 – Curvas de distribuição granulométrica (a) (massa passante x diâmetro) e (b) (frequência de distribuição x diâmetro) do cimento CP-V ARI (Autora).	77
Figura 6. 12– Isotermas de adsorção e dessorção do cimento CP-V ARI e da sílica híbrida à base de MTMS (Autora).	78
Figura 6. 13 – Espectro por FTIR da sílica híbrida à base de MTMS (Autora).	79
Figura 6. 14 – Difractogramas de raios-X da sílica híbrida à base de MTMS.	80
Figura 6. 15 – Ensaio de mini-slump realizado na pasta com 2% de adição de sílica híbrida MTMS (Autora).	81
Figura 6. 16 – Resistência à compressão das amostras com diferentes quantidades de sílica híbrida MTMS (SH), aos 7 dias de idade (Autora).	82
Figura 6. 17 – Curvas de absorção capilar das amostras de pasta de cimento com sílica híbrida MTMS (SH) antes (a) e depois (b) da exposição às intempéries por 45 dias. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).	84
Figura 6. 18 – Efeito da dosagem de sílica híbrida MTMS a absorção de água após 24h de ensaio. Valores registrados antes (a) e após (b) a exposição das amostras às intempéries por 45 dias. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora). ..	84

Figura 6. 19 – Redução relativa da absorção de água por capilaridade das amostras com adição de 2%, 4% e 6% de sílica híbrida MTMS (SH), se comparadas à amostra de referência (0% de adição de sílica): (a) antes da exposição e (b) após 45 dias de exposição às Intempéries. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias.....	85
Figura 6. 20 (a) Absorção de água por capilaridade pelas pastas de cimento como uma função da raiz quadrada do tempo de imersão e (b) efeito da dosagem de nanosilica superhidrofóbica sobre a absorção total de água após 3 dias de ensaio (adaptado de CHEN et al., 2018).	86
Figura 6. 21 – Absorção de água por imersão pelas pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida. Relação a/c de 0,3 cura submersa por 7 dias.	87
Figura 6. 22 – Índice de vazios das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).	88
Figura 6. 23 – Massa específica seca (a) e saturada (b) das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).	88
Figura 6. 24 – Absorção de água por capilaridade e por imersão (g/cm ³) pelas amostras com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida MTMS. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).	90
Figura 6. 25 – Difractogramas das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida MTMS aos 7 dias de cura. Relação a/c de 0,3 (Autora).	91
Figura 6. 26 – Análise de termogravimetria (TGA) e derivada (DTG) das pastas de cimento com adição de 0%, 2%, 4% e 6% de sílica híbrida MTMS aos 7 dias de cura. Relação a/c de 0,3 (Autora).....	92
Figura 6. 27 – Percentual de massa perdida pelas amostras com adição e amostra de referência aos 7 dias de cura. Relação a/c de 0,3 (Autora).	92
Figura 6. 28 – Espectro de FTIR do revestimento de MTMS aplicado sobre o substrato cimentício e o substrato cimentício de referência (Autora).	94
Figura 6. 29 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa de referência e daquelas revestidas com sílica híbrida MTMS, antes da exposição (0 dias) e após a exposição (45 dias): (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado; (c) Grupo Umidade. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	96

Figura 6. 30 – Redução relativa na absorção de água capilar pelas amostras revestidas com sílica híbrida MTMS antes e após o período de 45 dias de exposição. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	97
Figura 6. 31 – Curvas de absorção de água por capilaridade das amostras de referência e daquelas revestidas com sílica híbrida MTMS antes do período de exposição (0 dias). Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	98
Figura 6. 32 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa de referência e das revestidas com sílica híbrida MTMS, antes da exposição (0 dias) e após a exposição (90 dias): (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	100
Figura 6. 33 – Redução relativa na absorção de água por capilaridade das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS antes da exposição (0 dias), após 45 dias e após 90 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	101
Figura 6. 35 – Ângulos de contato entre as gotas d'água e as superfícies das amostras revestidas e de referência, antes e após o período de exposição de 45 dias, para os três grupos de exposição: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U), apresentados (a) no formato de imagens e (b) graficamente. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	103
Figura 6. 34 – Ângulos de contato entre as gotas d'água e as superfícies das amostras revestidas e de referência, antes e após o período de exposição de 90 dias, para os três grupos de exposição: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U), apresentados (a) no formato de imagens e (b) graficamente. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	103
Figura 6. 36 – Aspecto das gotas d'água depositadas na superfície das amostras de referência (a), (b) e (c) e das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS (d), (e) e (f), antes do período de exposição. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	104
Figura 6. 37 – Profundidade de carbonatação das amostras de referência e daquelas revestidas com sílica MTMS após 45 dias de exposição, borrifadas com solução de fenolftaleína a 1%: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U) (Autora).	106

Figura 6. 38 – Frente de carbonatação das amostras do Grupo Intempéries após 45 dias e 90 dias de exposição. Amostras borrifadas com solução de fenolftaleína a 1% (Autora).	108
Figura 6. 39 – Espectro de FTIR dos revestimentos de sílica MTMS, sílica IBTES, sílica OTES e sílica TEOS aplicados sobre o substrato cimentício e o substrato cimentício de referência (Autora).	111
Figura 6. 40 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa revestidas com diferentes tipos de sílica híbrida sol-gel e sílica sol-gel à base de TEOS, além das amostras de referência antes da exposição. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).	113
Figura 6. 41 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa revestidas com diferentes tipos de sílica híbrida sol-gel e sílica sol-gel à base de TEOS, além das amostras de referência após 45 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado e (c) Grupo Umidade (Autora).	117
Figura 6. 42 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa revestidas com sílica híbrida IBTES e sílica híbrida OTES, além das amostras de referência após 90 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado e (c) Grupo Umidade. (Autora).	117
Figura 6. 43 – Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida, sílica à base de TEOS e amostra de referência antes e após 45 dias de exposição. Amostras (a) no tempo de exposição 0 dias, (b) expostas às intempéries (Grupo Intempéries), (c) envolvidas por papel filme e plástico bolha (Grupo Ambiente Fechado) e (d) mantidas em ambiente com umidade controlada (Grupo Umidade). (Autora).	120
Figura 6.44 Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida, sílica à base de TEOS e amostra de referência antes e após 45 dias de exposição. (Autora).	121
Figura 6. 45 – Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida à base de IBTES e OTES antes e após 90 dias de exposição. Amostras (a) no tempo de exposição 0 dias, (b) expostas às intempéries (Grupo Intempéries), (c) envolvidas por papel filme e plástico bolha (Grupo Ambiente Fechado) e (d) mantidas em ambiente com umidade controlada (Grupo Umidade) (Autora).	125

Figura 6. 46 – Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida IBTES e sílica híbrida OTES antes e após 90 dias de exposição. (Autora).	126
Figura 6. 47 – Frente de carbonatação das amostras revestidas com sílica híbrida à base de IBTES e OTES após 270 dias de exposição, borrifadas com solução de fenolftaleína a 1%: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U) (Autora).	127
Figura 6. 48 Amostra de referência pertencente ao Grupo Intempéries, exposta por 270 dias, rompida longitudinalmente e borrifada com solução de fenolftaleína a 1% (Autora).	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 – Ângulos de contato da água (ACA) e ângulos de escorregamento (AE) de revestimentos cimentícios hidrofóbicos, sintetizados a partir do uso exclusivo de materiais de baixa energia superficial (MBESs) ou pela combinação de MBESs com nanopartículas, a fim de se alcançar a superhidrofobicidade.....	15
Tabela 4. 2 – Diversas combinações de materiais com baixa energia superficial e micro/nano materiais utilizados no desenvolvimento de revestimentos superhidrofóbicos sobre superfícies cimentícias e suas propriedades (al.....)	19
Tabela 5. 1– Propriedades físicas dos silanos utilizados nesta pesquisa (Autora). ..	38
Tabela 5. 2 – Volumes de reagente necessários para produção de 10g de cada sílica. Razão molar de 1/4/4/0,003 (Autora).	40
Tabela 5. 3 – Proporção dos materiais utilizados para preparo da pasta de cimento com adição de sílica híbrida MTMS.	52
Tabela 5. 4 – Condições ambientais de exposição das amostras de pasta de cimento (revestidas e de referência) por 45 dias, entre dezembro de 2021 e janeiro de 2022, em Belém-PA (Autora).	59
Tabela 5. 5 – Condições ambientais de exposição das amostras com adição de 0%, 2%, 4% e 6% de sílica híbrida (Autora).....	59
Tabela 5. 6 – Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre maio e junho de 2022, em Belo Horizonte-MG (Autora).	60
Tabela 5. 7– Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre agosto e setembro de 2022, em Belo Horizonte-MG (Autora).	60
Tabela 5. 8 – Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre dezembro de 2022 e janeiro de 2023, em Belo Horizonte-MG (Autora).	61
Tabela 5. 9 – Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre fevereiro e março de 2023, em Belo Horizonte-MG (Autora).	61

Tabela 6. 1 – Composição química do cimento Portland do tipo CP-V ARI utilizado na presente pesquisa (Autora).	77
Tabela 6. 2 – Área superficial específica, tamanho médio de poros e volume de poros específico do cimento CP-V ARI e da sílica híbrida MTMS utilizados nesta pesquisa (Autora).	78
Tabela 6. 3 – Consistência das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição hidrofóbica determinados por meio do ensaio de mini-slump (Autora).....	81
Tabela 6. 4 – Hidrofobicidade dos revestimentos à base de sílica híbrida após 45 dias de exposição (Autora).	124

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACA – Ângulo de Contato com a Água

AE – Ângulo de Escorregamento

APTES – (aminopropil)trietóxisilano

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BCP – Partículas agregadas de carbono B-dopado

BET – Método de Brunauer, Emmett, Teller

C₃A – Aluminato tricálcico

Ca(OH)₂ – hidróxido de cálcio

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

CUAD – Concretos de Ultra Alto Desempenho

DE – *diatomaceous Earth* – pedra diatomácea

DMDCS – Dimetildiclorosilano

DRX – Difração de Raios-X

FAS – fluoroalquilsilanos

FD/PC – Compósitos de cimento Portland e pó de fundição

FDTs – 1H,1H,2H,2H-Perfluorodeciltriclorosilano

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HCl – Ácido clorídrico

IBTES – isobutil(trimetóxi)silano

MBES – Material de Baixa Energia Superficial

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MTMS – trimetóximetilsilano

NP – N-propiltrimetóxisilano

NS – nanosilica

OS – Solução superhidrofóbica de poliestireno

OTES – trietóxi(octil)silano

PDMS – polidimetilsiloxano

PEEK – poliéter éter ketone

PFDTES – 1H,1H,2H,2H-perfluorodecil trietóxisilano

PFOTES – 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietóxisilano

PMHS – óleo de polimetil-hidrogênio siloxano

PPGEC – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

PSA – *paper sludge ash* – cinza de lama de papel

PTES – n-propiltrietóxisilano

PTFE – politetrafluoroetileno

SiO₂ – dióxido de silício

TEOS – ortosilicato de tetraetil ou tetraetóxiortosilano

ZTI – Zona de Transição Interfacial

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios tecnológicos da indústria da construção civil do século XXI diz respeito à melhoria da durabilidade das construções. Com o passar dos anos, edificações antigas passam a exigir maiores cuidados com manutenção, o que culmina numa alocação significativa de recursos para sua conservação e recuperação. É o que ocorre, por exemplo, em alguns países da Europa, como Suécia e Portugal (STERNER, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2018).

A durabilidade dos materiais cimentícios está diretamente ligada à sua permeabilidade, uma vez que o ingresso de água e outras substâncias agressivas ao concreto conduz a reações deletérias (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Por exemplo, em ambientes com elevada concentração de íons cloreto e/ou íons sulfato, tais como zonas marítimas ou industriais, peças de concreto não-saturadas absorvem soluções salinas por meio do fenômeno da capilaridade (KROPP *et al.*, 1995). De maneira similar, em ambientes com elevada umidade relativa ($UR > 80\%$), a penetração de água através dos poros capilares dos materiais cimentícios leva à ocorrência de manchas escuras na superfície (bolor), o que, além de comprometer a estética da edificação, expõe seus ocupantes a possíveis danos à saúde (ALUCCI *et al.*, 1985). Neste sentido, o uso de impermeabilizantes sob a forma de aditivos ou revestimentos tem sido necessário em diversas estruturas de concreto. Como exemplo, pode-se citar as argamassas poliméricas, os hidrofugantes à base de silicatos, as emulsões de silano/siloxano, o poliuretano, o acetato de sódio, as resinas siloxânicas e os estearatos (MEDEIROS e HELENE, 2009; TITTARELLI e MORICONI, 2011; MEDEIROS *et al.*, 2012; AL-KHEETAN *et al.*, 2019).

Nos últimos anos, os avanços científicos nas áreas da biomimética e da nanotecnologia possibilitaram o desenvolvimento das chamadas superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, cuja microestrutura se assemelha à de folhas de lótus (*Nelumbo nucifera*). Tais estruturas, de composição química específica e geometria otimizada, são capazes de repelir a água com ângulos de contato maiores que 90° (hidrofóbicas) e 150° (superhidrofóbicas). No caso das superfícies superhidrofóbicas, sua principal propriedade é a auto-limpeza superficial (ENSIKAT *et al.*, 2011; NOMEIR *et al.*, 2023).

Recentemente, a síntese e a aplicação de revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos têm atraído demasiada atenção dos campos de ciência básica e aplicada, devido à significativa gama de utilidades que tais revestimentos oferecem para setores industriais, como o têxtil, de vidros, de materiais de construção, etc. No caso dos materiais cimentícios, além dos revestimentos hidrofóbicos, também é possível incorporar adições hidrofóbicas à matriz cimentícia durante a moldagem do concreto, seja sob a forma de pó (CHEN *et al.*, 2018), ou pela adição de um precursor silano à água de mistura da pasta (KOOHESTANI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2020).

Uma das técnicas mais empregadas na síntese de revestimentos e adições hidrofóbicas e superhidrofóbicas consiste em utilizar materiais de baixa energia superficial (MBESs), como os fluoroalquilsilanos, os quais diminuem a tensão superficial entre a água e a superfície sólida. Tais materiais são combinados com nanopartículas que, por sua vez, conferem à superfície uma microrugosidade específica, de modo que a área de contato entre as gotas d'água e o substrato sólido é reduzida. Dentre os nanomateriais comumente utilizados, pode-se citar a nanosílica (SHE *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2018) a nanotitânia (SUBBIAH *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020a), o óxido de grafeno (GENG *et al.*, 2020), etc. É possível, ainda, sintetizar nanosilicas híbridas hidrofóbicas, as quais são funcionalizadas a partir de precursores de baixa energia superficial, via tecnologia sol-gel, por exemplo (LAKSHMI *et al.*, 2011; SPATARU *et al.*, 2013; PURCAR *et al.*, 2017).

A eficiência dos revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos, porém, parece ser comprometida após certo período de exposição ao ambiente, seja devido à redução de aderência entre o revestimento e o substrato cimentício (PAN *et al.*, 2017), seja devido à abertura de fissuras, que permitem o acesso da água ao interior do material, mesmo em superfícies revestidas (MUZENSKI *et al.*, 2015a), ou ainda devido ao desgaste do revestimento, em função de sua exposição a condições desfavoráveis (ZHANG *et al.*, 2018). Neste sentido, o uso de adições hidrofóbicas poderia proporcionar uma repelência à água mais duradoura a concretos e argamassas, caso se considere que tais adições são capazes de tornar o compósito hidrofóbico desde seu interior. Todavia, alguns autores reportam que o material hidrofóbico viria a inibir as reações de hidratação do cimento (TITTARELLI e MORICONI, 2011; FENG *et al.*, 2016; SUBBIAH *et al.*, 2018), devido à sua própria natureza de repelência da água. Outros autores, como Chen *et al.* (2018), afirmam que adições superhidrofóbicas

proporcionam aumentos na resistência mecânica de pastas de referência de até 70%, por meio da reação pozolânica entre a sílica híbrida e o hidróxido de cálcio do cimento hidratado, dando origem a C-S-Hs com ramificações orgânicas e hidrofóbicas. Ao mesmo tempo, tais materiais seriam capazes de reduzir a absorção de água capilar, devido à sua hidrofobicidade intrínseca.

Diante do exposto, verifica-se que o efeito da adição de nanopartículas de sílica híbrida ainda necessita de maior investigação e elucidação, a fim de compreender melhor seus benefícios e limitações. Neste sentido, o presente trabalho propôs a síntese de revestimentos e adições de sílicas híbridas a partir de precursores híbridos, via rota sol-gel, para a fabricação de materiais cimentícios hidrofóbicos. Propôs-se a investigação das propriedades de durabilidade e hidrofobicidade de pastas de cimento e argamassas revestidas ou modificadas por eles. Estas propriedades foram monitoradas ao longo do tempo e em diferentes ambientes. Além disso, adicionou-se sílica híbrida à base de MTMS (trimetóximetilsilano) moída em pastas de cimento, em diferentes percentuais de massa de cimento. Neste caso, caracterizações microestruturais e ensaios de resistência mecânica e de durabilidade avaliaram o desempenho das amostras com sílica hidrofóbica e, indiretamente, sua influência na hidratação do cimento.

Ao final, a presente tese tentou responder às seguintes perguntas: Qual o efeito dos revestimentos de sílica híbrida sobre as propriedades de durabilidade e hidrofobicidade de pastas e argamassas de cimento? De que maneira revestimentos de sílica híbrida, fabricados a partir de diferentes precursores do tipo silano, influenciam na hidrofobicidade de pastas e argamassas de cimento logo após a deposição e ao longo do tempo? É possível aumentar a durabilidade de pastas de cimento por meio da adição de sílica híbrida sol-gel?

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar das propriedades de durabilidade, hidrofobicidade e mecânicas de pastas de cimento e argamassas revestidas com sílicas híbridas, fabricadas a partir de diferentes precursores de silano ao longo do tempo.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar soluções de sílicas híbridas usando diferentes precursores, via tecnologia sol-gel, adequadas para a deposição de revestimento em substratos cimentícios por mergulho.
- Sintetizar e caracterizar adições de sílicas híbridas obtidas a partir metiltrimetóxisilano (MTMS), via tecnologia sol-gel.
- Avaliar as propriedades de durabilidade e hidrofobicidade de pastas de cimento e argamassas revestidas com as sílicas híbridas sol-gel sob diferentes condições de exposição e em diferentes intervalos de tempo.
- Avaliar as propriedades mecânicas e de transporte de pastas de cimento com adição de partículas de sílica híbrida sol-gel fabricada a partir de metiltrimetóxisilano (MTMS).

3. JUSTIFICATIVA

Recentemente, os elevados custos com a manutenção de edificações construídas nos últimos 50 anos levantaram questões acerca da necessidade de se considerar o fator durabilidade no desenvolvimento de projetos, na especificação de materiais e na execução de novas obras. Deste modo, diversas normas técnicas têm sido revisadas, a fim de incluir critérios que garantam uma maior vida útil às estruturas. Como exemplo, cita-se a NBR 12655, Projeto de estruturas de concreto, que desde sua versão de 2003 considera diferentes classes de agressividade ambiental no dimensionamento de projetos em concreto armado, a fim de garantir cobrimentos, consumo de cimento e relações água/cimento adequados para que a estrutura dimensionada resista a ambientes agressivos por um maior período. Outro exemplo é a norma de desempenho NBR 15575:2013, Edificações habitacionais – Desempenho, cada vez mais difundida no meio técnico, que especifica a vida útil mínima de diferentes sistemas da edificação, corroborando para a durabilidade das novas obras. Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais hidrofóbicos é de grande interesse para o meio técnico-científico, uma vez que podem preservar a integridade das construções por mais tempo, garantindo-lhes uma maior vida útil.

Além da durabilidade, pode-se destacar também a maior assepsia em ambientes internos, de modo particular em hospitais, clínicas, estabelecimentos de saúde e indústrias alimentícias. Em tais ambientes, o controle de crescimento de mofo e bolor nas paredes tem impacto positivo no tratamento de pacientes, no caso de hospitais, e na qualidade dos produtos ali produzidos, no caso das indústrias de alimentos. Destaca-se, ainda, o desenvolvimento de superfícies com propriedades “antipichação”, nas quais a película impermeabilizante à base de sílica híbrida dificulta a fixação de tintas, e o efeito de repelência da urina humana ou animal de muros de concreto, a qual corrói as armaduras de peças de concreto estrutural, afetando sua integridade. Com o revestimento de sílica híbrida, a urina não consegue penetrar os poros do concreto e atingir as armaduras, o que prolonga a vida útil das estruturas públicas.

O uso da nanotecnologia possibilita explorar as propriedades hidrofóbicas a nível microestrutural, tornando possível a fabricação de materiais com propriedades mais robustas e, em certo nível, mais duráveis. Adicionalmente, o emprego da técnica

sol-gel na fabricação de sílicas híbridas hidrofóbicas permite controlar as características finais destes produtos. Isto se dá pelo controle das condições de síntese, tais como os tipos de precursor e de catalisador, e as razões molares dos reagentes. Deste modo, é possível obter sílicas híbridas com cadeias orgânicas de diferentes tipos e tamanhos, diferentes valores de área superficial específica e variadas morfologias, o que abre a possibilidade para o desenvolvimento de materiais com diferentes propriedades e graus de hidrofobicidade.

Pesquisas em torno do uso de sílica híbrida sol-gel para o desenvolvimento de revestimentos e adições cimentícias ainda são escassas. Além disso, questões acerca de seu desempenho enquanto adição ou revestimento cimentício, e da durabilidade de seu efeito hidrofóbico ainda precisam ser investigadas a fundo. Neste sentido, o presente trabalho visa investigar tais questões, de modo a contribuir para o desenvolvimento da nanotecnologia aplicada à construção civil.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados, primeiramente, os conceitos de superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, as condições necessárias para que possam existir e os diferentes graus de hidrofobicidade. Em seguida, é feita uma revisão acerca dos atuais avanços no desenvolvimento de revestimentos e adições hidrofóbicas e superhidrofóbicas aplicados a materiais cimentícios. A seguir, é apresentada a técnica sol-gel, um caminho para a síntese química de materiais nanoestruturados, e o método escolhido nesta tese.

4.1. Superfícies hidrofóbicas

A forma da gota de um líquido em equilíbrio sobre uma superfície é governada pelas tensões superficiais das interfaces entre o sólido e o líquido (γ_{SL}), o líquido e o vapor (γ_{LV}) e o sólido e o vapor (γ_{SV}). O equilíbrio destas tensões é dado pela equação de Young (Equação 4.1).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_{liso} \quad (4.1)$$

Onde θ_{liso} (ou θ_{real}) é o ângulo de contato formado entre a gota d'água e uma superfície ideal (ângulo de Young). A equação de Young considera que a superfície sólida seja quimicamente homogênea e topograficamente lisa. No entanto, isto normalmente não acontece em superfícies reais, nas quais o ângulo de contato varia entre valores maiores ou menores, dando origem a um valor médio. Deste modo, a fim de adaptar a equação de Young a superfícies reais, Wenzel desenvolveu a Equação 4.2, a qual relaciona o ângulo de Young (θ_{liso} ou θ_{real}), o ângulo aparente medido macroscopicamente (θ_{rugoso} ou $\theta_{aparente}$) e a microrugosidade superficial do material analisado.

$$\cos \theta_{rugoso} = r \cdot \cos \theta_{liso} \quad (4.2)$$

Onde r é o fator de rugosidade, definido pela relação entre as áreas superficiais rugosa e sua projeção plana. A equação acima indica que a microrugosidade superficial do substrato potencializa sua molhabilidade ou sua secura. Isto significa dizer que uma superfície tipicamente hidrofílica, isto é, de elevada energia superficial ($\theta_{liso} < 90^\circ$), se tornará ainda mais hidrofílica com o aumento de sua microrugosidade superficial, enquanto uma superfície tipicamente hidrofóbica (com baixa energia

superficial, $\theta_{\text{iso}} > 0$) será ainda mais hidrofóbica, conforme pode ser observado na Figura 4.1. Assim, considerando-se uma superfície hidrofóbica, no modelo de Wenzel um estado de molhabilidade homogêneo é alcançado, no qual gotas d'água penetram os sulcos rugosos da superfície, intensificando ainda mais a hidrofobicidade desta (WENZEL, 1936; ZHANG et al., 2013).

Portanto, pode-se dizer que a hidrofobicidade de um material depende de sua energia superficial e microrrugosidade (ONDA et al., 1996), de modo que, quanto menor a energia superficial, maior o ângulo de contato e maior a hidrofobicidade e vice-versa. Deste modo, uma superfície é considerada hidrofóbica quando o ângulo de contato entre as gotas d'água e a superfície excede 90° e superhidrofóbica quando este ângulo for maior que 150° e o ângulo de escorregamento for menor que 10° (MIWA et al., 2000). O ângulo de escorregamento é definido como o valor crítico, no qual uma gota d'água com certo peso começa a deslizar sobre um plano inclinado (MIWA et al., 2000). As superfícies hidrofílicas, por sua vez, apresentam ângulos de contato inferiores a 90° .

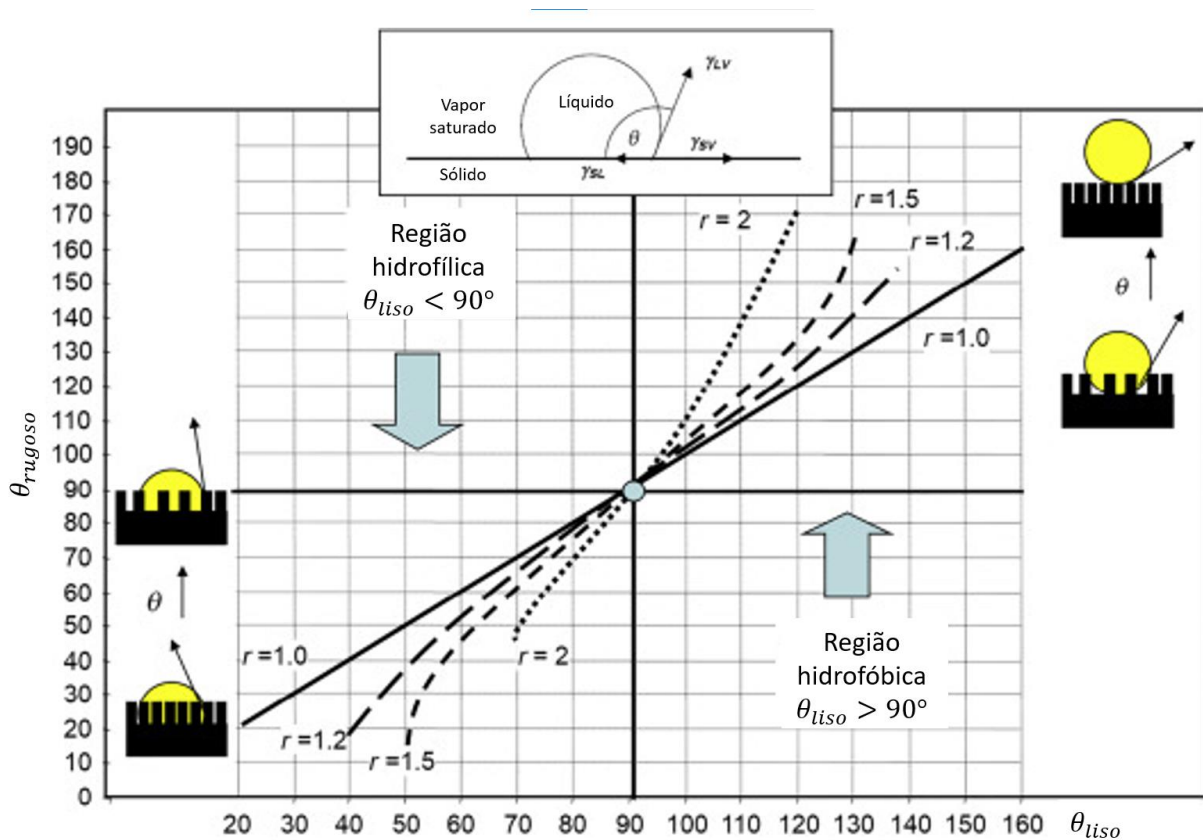


Figura 4. 1 Demonstração dos modelos de Young e Wenzel. No material hidrofílico (à esquerda), à medida em que r aumenta de 1 para 2, θ diminui. No material hidrofóbico (à direita), à medida em que r aumenta de 1 para 2, θ aumenta (Adaptado de EL MOGAHZY, 2009).

Por sua vez, o modelo de Cassie-Baxter considera que uma superfície rugosa seja formada por uma superfície heterogênea, e considerando-se que a água não entra na rugosidade ou porosidade do material, pode ser composta por bolsões de ar e a parte sólida. Neste modelo, o ar fica preso entre a superfície sólida do material e as gotas d'água (CASSIE & BAXTER, 1944; SHIRTCLIFFE et al., 2006; SOBOLEV & BARTRAKOV, 2007; KOCK et al., 2008; AHMAD et al., 2015). Os autores postularam que o cosseno do ângulo de contato de uma gota do líquido sobre a superfície heterogênea considerada corresponde à soma dos cossenos dos ângulos de contato dos dois materiais homogêneos (que compõem a superfície), ponderados pela quantidade de área superficial disponível. Considerando-se que uma das superfícies seja apenas ar, o cosseno do ângulo de contato nesta superfície é -1 ($\cos 180^\circ$), obtendo-se a Equação 4.3, apresentada a seguir.

$$\cos\theta_{\text{rugoso}} = \varphi_S(1 + \cos\theta_{\text{liso}}) - 1 \quad (4.3)$$

Onde φ_S é a fração sólida da superfície. Deste modo, uma superfície bastante rugosa irá apresentar um valor de φ_S próximo de zero e, portanto, um ângulo de contato próximo a 180° , no qual a gota d'água rolaria para fora da superfície sólida. Desta maneira, o modelo de Cassie-Baxter costuma resultar em maiores ângulos de contato entre a água e a superfície sólida o que proporciona o alcance da superhidrofobicidade. Os modelos de Young, Wenzel e Cassie Baxter são ilustrados na Figura 4.2.

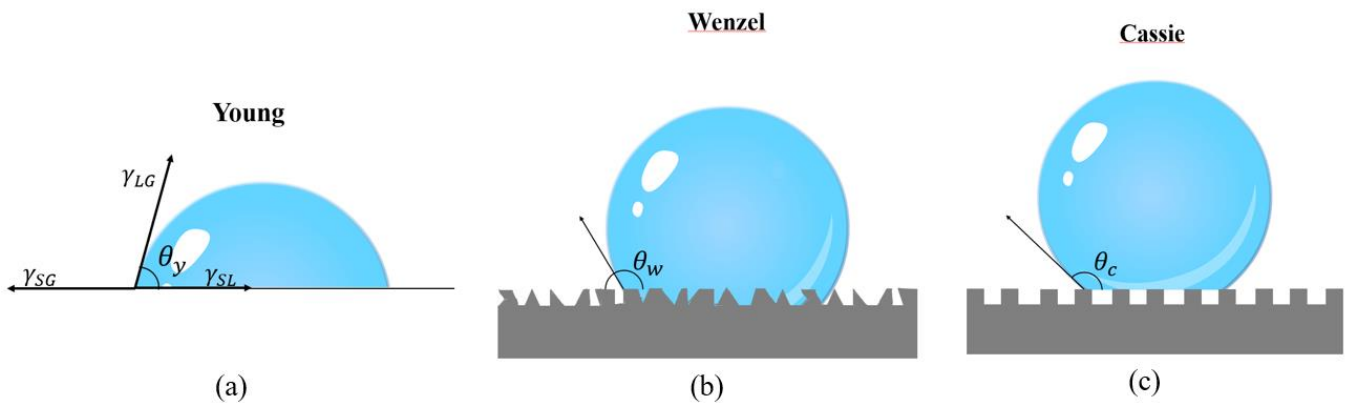


Figura 4. 2 Gotas de água sobre superfícies sólidas de acordo com (a) o modelo de Young, (b) estado de Wenzel e (c) o estado de Cassie-Baxter (a ilustração foi baseada no trabalho de SHE et al. (2018)).

Os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter são utilizados para explicar a molhabilidade de líquidos em superfícies rugosas. Para superfícies porosas, como é o caso de substratos cimentícios, o modelo de Wenzel não é o ideal e o de Cassie-Baxter deve ser adaptado, considerando-se duas situações: a primeira onde o líquido não entraria nos poros e eles seriam preenchidos de ar (modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies com poros não preenchidos com líquido, ou ainda modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies porosas hidrofóbicas), para o qual também vale a Equação 4.3, e é ilustrado pela Figura 4.3(a); e a segunda situação, onde os líquidos adentrariam os poros, podendo mesmo ser completamente absorvidos por eles, a depender do volume de líquido depositado e do tamanho dos poros ou de sua rede interna. Para este segundo caso, vale a Equação 4.4, e a Figura 4.3(b), sendo também conhecido como modelo de Bico ou modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies com poros preenchidos com líquido, ou ainda, modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies porosas hidrofílicas (BICO *et al.*, 2002, HOUMARD, 2009). Deste modo, no caso de substratos porosos, a energia superficial do substrato é um fator determinante na absorção ou repelência do líquido pelos poros. De maneira semelhante, a microrugosidade, aliada a um material de baixa energia superficial, é capaz de potencializar a hidrofobicidade do substrato.

$$\cos\theta_{\text{rugoso}} = \varphi_S \cos\theta_{\text{liso}} + 1 - \varphi_S \quad (4.3)$$

$$\cos\theta_{\text{rugoso}} = \varphi_S (\cos\theta_{\text{liso}} - 1) + 1 \quad (4.4)$$

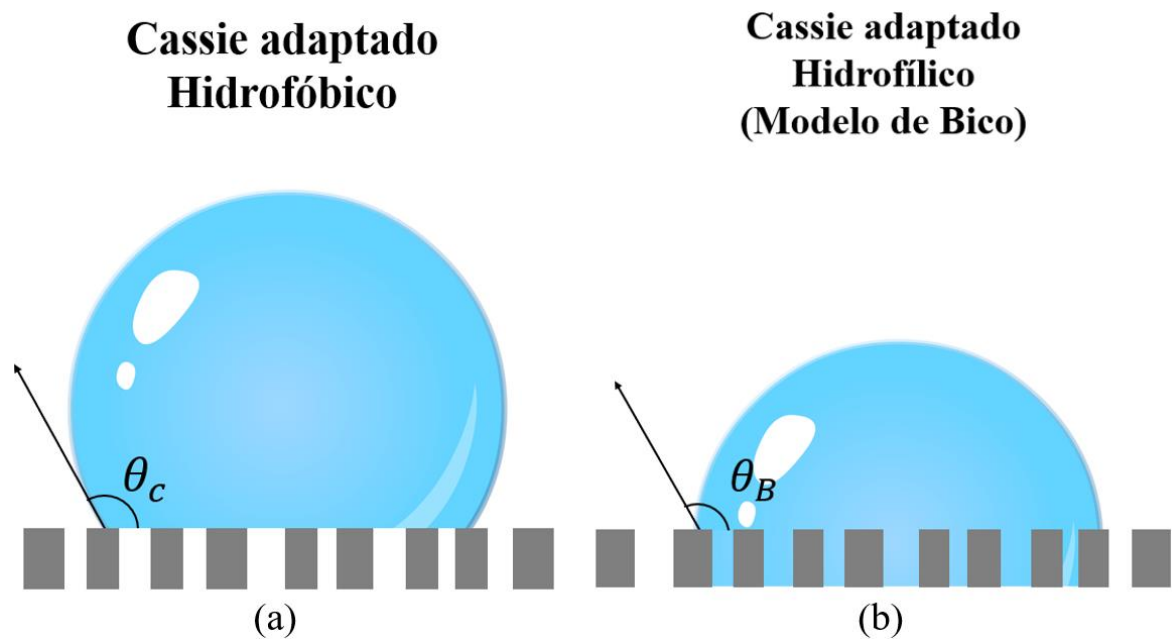


Figura 4. 3 Gotas de água sobre superfícies sólidas de acordo com (a) o modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies porosas hidrofóbicas e (b) o modelo de Bico (Modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies porosas hidrofílicas (adaptado de HOUMARD, 2009).

Além da capacidade de repelir água, os revestimentos (super)hidrofóbicos em materiais cimentícios podem, também, apresentar propriedades anti-fúngicas (JUNAIDI et al., 2016), anti-corrosivas (SONG et al., 2019), anti-congelantes (RAMACHANDRAN et al., 2016; GAO et al., 2016; GAO et al., 2017; GAO et al., 2020), reflexivas ao calor (ZHU et al., 2019; WANG et al., 2020a) e fotoluminescência (JUNAIDI et al., 2017; GAO et al., 2018). Recentemente, pesquisadores têm explorado o uso de adições superhidrofóbicas no concreto, as quais são incorporadas durante a mistura da pasta (MUZENSKI et al., 2015b; CHEN et al., 2018; SUBBIAH et al., 2018; DONG et al., 2019). Conforme citado anteriormente, este método objetiva prolongar o efeito hidrofóbico em materiais de base cimentícia, uma vez que os revestimentos superficiais tendem a perder sua eficiência ao longo do tempo.

4.2. Revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos aplicados a materiais cimentícios

O concreto é um compósito inerentemente hidrofílico. Por isso, para alcançar a hidrofobicidade ou a superhidrofobicidade, sua superfície necessita passar por modificações tanto químicas quanto morfológicas. Estas podem ser realizadas separadamente ou simultaneamente (SHE et al., 2018).

A síntese de materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos geralmente envolve a deposição de um material de baixa energia superficial (MBES) sobre uma superfície microrugosa. Tal microrugosidade pode ser alcançada com a ajuda de nanopartículas (SHE *et al.*, 2018; SUBBIAH *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2018), moldes micrométricos (SONG *et al.*, 2019; HORGNIES & CHEN, 2014; SONG *et al.*, 2017; LEI *et al.*, 2020) ou ainda por meio da técnica de *nanocasting* (LIU *et al.*, 2017; GAO *et al.* 2019). Liu *et al.* (2017) aplicaram a técnica de *nanocasting*, por meio da utilização de folhas de lótus e polidimetilsiloxano (PDMS) para obter uma microestrutura semelhante àquela da superfície das folhas de lótus na superfície do cimento. De maneira similar, Horgnies e Chen (2014) replicaram as características de moldes microrugosos, feitos de polidimetilsiloxano (PDMS), sobre a superfície de Concretos de Ultra Alto Desempenho (CUAD). Arabzadeh *et al.* (2017) e Feng *et al.* (2023) utilizaram a técnica de camada sobre camada (layer-by-layer), pela aplicação de uma camada colante de epóxi, seguida de uma camada de revestimento superhidrofóbico nanoestruturado. Apesar da diversidade de métodos existentes para a constituição de revestimentos superhidrofóbicos em superfícies cimentícias, o método de pulverização ou deposição de emulsões a base de silano/siloxano com nanopartículas parece ser o método atualmente mais empregado para a fabricação de revestimentos superhidrofóbicos em materiais de base cimentícia (FLORES-VIVIAN *et al.*, 2013; HUSNI *et al.*, 2017; JUNAIDI *et al.*, 2017; SUBBIAH *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2019a; ZHU *et al.*, 2019).

Nas técnicas mencionadas acima, a hidrofobicidade e superhidrofobicidade são alcançadas por meio das modificações químicas e morfológicas da superfície separadamente. Por outro lado, She *et al.* (2018) propuseram a mudança simultânea destes parâmetros. Eles pulverizaram uma solução de nanosilica gel, funcionalizada por meio de surfactantes de baixa energia superficial, sobre superfícies de concreto, a fim de alcançar a superhidrofobicidade. Da mesma forma, Zhao *et al.* (2018) fabricaram sílica funcionalizada por meio de flúor e a suspenderam em isopropanol. A solução foi aspergida sobre uma resina de flúor colada ao concreto, criando uma camada superhidrofóbica.

Os Materiais de Baixa Energia Superficial (MBESs) mais empregados na constituição de materiais cimentícios hidrofóbicos e superhidrofóbicos são silanos híbridos (fluoroalquilsilanos, por exemplo) (SONG *et al.*, 2017) e siloxanos híbridos (polidimetilsiloxano e polimetil hidrogênio siloxano) (SHE *et al.*, 2018; HORGNIES &

CHEN, 2014; RAMACHANDRAN *et al.*, 2015). Dentre as nanopartículas, a nanosilica é comumente utilizada para criar a microrugosidade adequada nas superfícies de concreto. Ela também pode exibir atividade pozolânica, reagindo com o hidróxido de cálcio presente no cimento hidratado ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) extra, o que resulta no aumento da resistência superficial do concreto (SHE *et al.*, 2020). A Figura 4.4 ilustra a formação de um revestimento superhidrofóbico na superfície de uma pasta de cimento. Pode-se notar que os vazios capilares superficiais se encontram bem revestidos, evitando a penetração da água por meio deles.

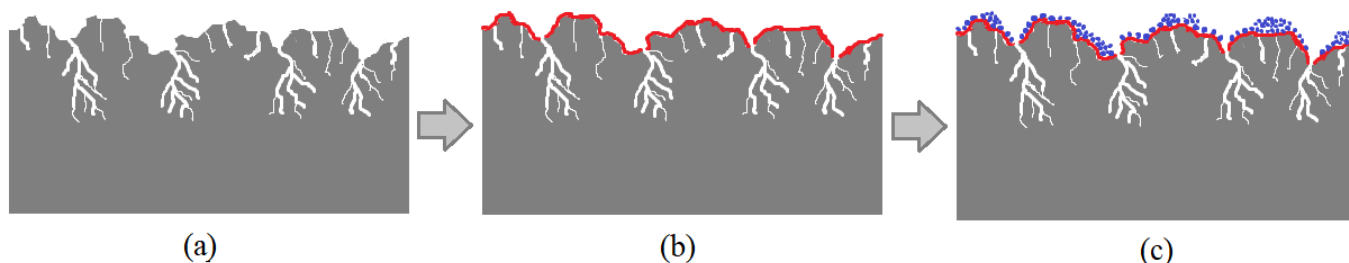


Figura 4. 4 – (a) Esquema da superfície de um material cimentício poroso. (b) Ilustração esquemática da formação de um revestimento superhidrofóbico robusto (em vermelho) sobre a pasta de cimento, depositado via pulverização. (c) As moléculas de água (em azul) não conseguem infiltrar os vazios capilares presentes na superfície do material (Baseado no esquema proposto por ZHAO *et al.* (2018)).

Com relação à sustentabilidade, no entanto, materiais de baixa energia superficial que não contenham flúor e sejam ambientalmente amigáveis, tais como ácido esteárico (JUNAIDI *et al.*, 2016; LEI *et al.*, 2020; WONG *et al.*, 2015; ZHU e LIAO, 2020; SPATHI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2019a), protetor de pedra à base d'água (contendo silano e siloxano) (SONG *et al.*, 2019), selante de silicone (LU *et al.*, 2019), trietóxiocetilsilano (WANG *et al.*, 2019b) e partículas agregadas de carbono B-dopado (BCP) (LI *et al.*, 2019a) são altamente desejáveis na fabricação de materiais cimentícios hidrofóbicos e superhidrofóbicos. Outro exemplo de produtos ambientalmente amigáveis são as cinzas de resíduos industriais e agrícolas. Husni *et al.* (2017), Junaidi *et al.* (2016) e Junaidi *et al.* (2017) utilizaram cinzas de casca de arroz, um subproduto agrícola encontrado em abundância em países como o Brasil, para criar a microrugosidade superficial adequada e, desta maneira, alcançar a superhidrofobicidade. Estas cinzas contêm cerca de 97% de sílica e podem substituir

as nanopartículas comerciais comumente empregadas na fabricação de revestimentos hidrofóbicos.

Alguns pesquisadores provaram ser possível obter superfícies cimentícias hidrofóbicas apenas pela deposição de materiais de baixa energia superficial sobre elas (SHE *et al.*, 2018; HORGNIES e CHEN, 2014; SHE *et al.*, 2020). Entretanto, para se alcançar a superhidrofobicidade ($ACA > 150^\circ$), os substratos cimentícios devem apresentar uma microestrutura rugosa, isto é, devem apresentar microrugosidade (a fim de se alcançar o modelo de Cassie-Baxter modificado para superfícies com poros não preenchidos com líquido). Tal rugosidade pode ser alcançada pela incorporação de nanopartículas em conjunto com os MBESs, por meio da incorporação de nanopartículas funcionalizadas ou, ainda, por meio do uso de moldes micrométricos. A Tabela 4.1 apresenta os resultados de alguns estudos que sustentam este fato. Além disso, a Figura 4.5 ilustra a molhabilidade de superfícies cimentícias distintamente modificadas, a saber: com o uso de nanopartículas, apenas (nanosilica) (Figura 4.5a), com o uso de material de baixa energia superficial, apenas (n-propiltrietóxisilano – PTES) (Figura 4.3b), e com o uso conjunto de MBES e nanopartículas (Figura 4.5c) (SHE *et al.*, 2020).

Tabela 4. 1 – Ângulos de contato da água (ACA) e ângulos de escorregamento (AE) de revestimentos cimentícios hidrofóbicos, sintetizados a partir do uso exclusivo de materiais de baixa energia superficial (MBESS) ou pela combinação de MBESSs com nanopartículas, a fim de se alcançar a superhidrofobicidade (CARNEIRO et al., 2020)

MATERIAL DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL	ACA (°)	AE (°)	MBES + NANOESTRUTURA	ACA (°)	AE (°)	REFERÊNCIAS
NP (N-propiltrimetóxisilano)	130	27	NP (N-propiltrimetóxisilano) + nanosilica em suspensão	153	20	She <i>et al.</i> , 2018
PMHS (óleo de polimetil-hidrogênio siloxano)	123	23	NP (N-propiltrimetóxisilano) / PMHS (óleo de polimetil-hidrogênio siloxano) + nanosilica em suspensão	162	5	
PDMS (polidimetilsiloxano)	148	28	PDMS (polidimetilsiloxano) + Microestrutura integrada (características de moldes com micro-rugosidades)	164	2.5	Horgnies & Chen, 2014
PDMS (polidimetilsiloxano) com micro-rugosidades	143	Gotas ficam gruda das	PDMS (polidimetilsiloxano) com micro-rugosidades + Microestrutura integrada (características de moldes com micro-rugosidades)	156	7	

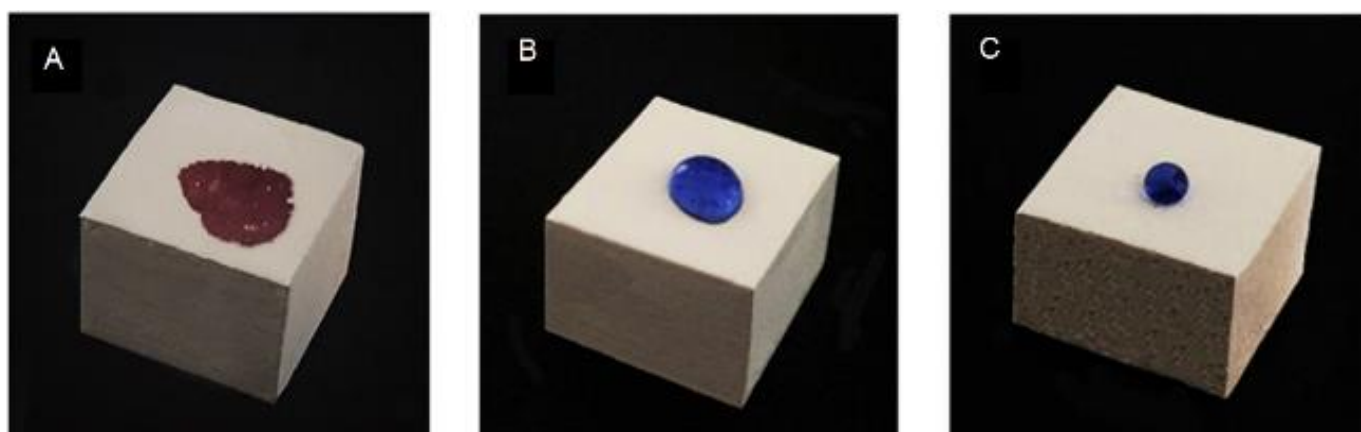


Figura 4. 5 – Ângulos de contato da água (ACA) e ângulos de escorregamento (AE) de revestimentos cimentícios hidrofóbicos, sintetizados a partir do uso exclusivo de materiais de baixa energia superficial (MBESS) ou pela combinação de MBESSs com nanopartículas, a fim de se alcançar a superhidrofobicidade (CARNEIRO et al., 2020) (A) superfície referência (hidrofílica); (B) superfície revestida por MBES (hidrofóbica) (C) superfície revestida por MBES e nanopartículas (superhidrofóbica).

O uso de revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos possibilita a redução da absorção de água de materiais cimentícios. Conforme exposto anteriormente, tais parâmetros estão intimamente ligados à durabilidade de concretos e argamassas.

Husni *et al.* (2017) registraram uma redução de 44.44% no valor acumulado de absorção de água em amostras de concreto com revestimento superhidrofóbico a base de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecil trietóxisilano (PFDTES) e cinzas de casca de arroz. De maneira similar, Geng *et al.* (2020) verificaram que a absorção de água foi reduzida em 97.2% em superfícies de concreto revestidas com filmes superhidrofóbicos a base de óxido de grafeno/silano. Compósitos de cimento Portland e pó de fundição (FD/PC) recobertos por revestimentos superhidrofóbicos a base de PDMS apresentaram valores de absorção de água 75% menores que compósitos FD/PC não revestidos (WANG *et al.*, 2020b).

É preciso destacar que o efeito hidrofóbico dos revestimentos homônimos também é influenciado pelo tipo e tamanho de poros do material (RAN *et al.*, 2019). Tipicamente, os poros de pastas de cimento endurecidas são divididos em três tipos, de acordo com seu tamanho e mecanismo de formação: poros em gel, poros capilares e macroporos (VOCIKA *et al.*, 2000). Os poros capilares, preenchidos durante o ensaio de absorção capilar, variam de 5-5000 nm de tamanho (KUMARA *et al.*, 2003), e têm sua origem na água não consumida durante a hidratação do cimento e evaporada após sua cura. Por isso, são fortemente dependentes da relação água/cimento e do grau de hidratação da pasta (JENNINGS, 1988; TAYLOR, 1990; MEHTA, 1994), de modo que elevadas relações água/cimento conduzem à formação de elevadas frações volumétricas de poros capilares, enquanto o aumento do grau de hidratação do cimento resulta na redução da porosidade capilar (ZHANG *et al.*, 2019). Acredita-se que poros capilares exercem grande impacto sobre o transporte de substâncias deletérias no concreto e, por este motivo, são um fator decisivo para a durabilidade do concreto (BASHEER *et al.*, 2001). Deste modo, a prevenção do ingresso de soluções iônicas agressivas pelos poros capilares pode efetivamente reduzir a degradação e deterioração de materiais cimentícios (ZHANG *et al.*, 2020).

Os revestimentos hidrofóbicos à base de silanos diferem dos impermeabilizantes tradicionais pelo fato de possuírem uma estrutura molecular pequena e, por isso, conseguem penetrar nos poros capilares mais facilmente (ZHAO *et al.*, 2022). Por isso, são capazes de reduzir a absorção capilar de materiais cimentícios e efetivamente aumentar sua durabilidade e vida útil. A Figura 4.6 ilustra

o efeito de um revestimento hidrofóbico sobre os poros capilares de um material cimentício.



Figura 4. 6 – A superfície hidrofóbica previne a água de entrar no material cimentício pelos poros capilares (Adaptado de LIU et al., 2016)

Por outro lado, os macroporos, também denominados vazios de ar, são introduzidos natural ou artificialmente durante a mistura dos materiais cimentícios e possuem dimensões maiores que 50 μm , sendo consideravelmente maiores que os poros capilares (MEHTA, 2014). No ensaio de absorção por imersão, por exemplo, ambos os poros capilares e macroporos são preenchidos. Neste sentido, é possível que, a depender do material hidrofóbico utilizado, e das condições de exposição, o efeito de repelência de água será eficaz até uma certa faixa de tamanho de poros.

Com a redução da absorção de água, outras reações deletérias do concreto que dependem da água para ocorrer poderiam ser inibidas, tais como a carbonatação, o ataque de íons cloreto, o ataque de íons sulfato etc. (CHRISTODOULOU *et al.*, 2013). No caso da carbonatação, por exemplo, parte-se do princípio de que a presença de água se faz necessária para que a reação ocorra (MERAH, 2020). Deste modo, em superfícies revestidas a água líquida seria repelida e o vapor d'água, mesmo que adentrasse o material, não conseguiria se condensar e criar as condições necessárias para reagir com o CO_2 e formar o ácido carbônico (HCO_3^-). Neste sentido, Qu *et al.* (2023) verificaram que a aplicação de revestimentos orgânicos à base de água melhora cerca de 51–74% a resistência à carbonatação e de 24–27% o ataque de cloretos. Ren *et al.* (2023) utilizaram uma solução de aminopropiltrietóxisilano (KH550) para tratar a superfície de barras de aço a serem utilizadas em estruturas de concreto armado, de modo que foi possível aumentar a resistência à corrosão destas

barras. Xue *et al.*, (2017) verificaram uma elevada resistência a cloretos em concretos tratados com um agente hidrofóbico transportado pela água.

A Tabela 4.2 apresenta uma síntese acerca do desenvolvimento de revestimentos superhidrofóbicos em materiais cimentícios por meio de diferentes técnicas.

Tabela 4. 2 – Diversas combinações de materiais com baixa energia superficial e micro/nano materiais utilizados no desenvolvimento de revestimentos superhidrofóbicos sobre superfícies cimentícias e suas propriedades (CARNEIRO et al., 2020).

MATERIAL DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL	MICRO/NANO MATERIAL	SUBSTRATO	ACA (°)	AE (°)	PROPRIEDADES	REFERÊNCIA
Polimetil-hidrogênio siloxano	Metacaulim ou sílica ativa	Concreto	156	-	Superhidrofobicidade	Flores-Vivian <i>et al.</i> , 2013
PDMS (polidimetilsiloxano)	Microestrutura integrada (via técnica de nanocasting)	CUAD	164	2,5	Superhidrofobicidade Autolimpeza	Horgnies and Chen, 2014
PTFE (politetrafluoroetileno)	-	Concreto	155	-	Superhidrofobicidade	Arabzadeh <i>et al.</i> , 2017
PEEK (poliéter éter ketone) / PTFE (politetrafluoroetileno)	-	Concreto	159	-		
FDTS (1H,1H,2H,2H-Perfluorodeciltriclorsilano)	Terra diatomácea silanizada	Concreto	161	-		
PFDTS (1H,1H,1H,2H-perfluorodeciltrietóxisilano)	Cinza de Casca de Arroz	Concreto	152,3	-	Superhidrofobicidade	Husni <i>et al.</i> , 2017
PFDTS (1H,1H,1H,2H-perfluorodeciltrietóxisilano)	Cinza de Casca de Arroz	Concreto	157,7	-	Superhidrofobicidade Fotoluminescência	Junaidi <i>et al.</i> , 2017
PDMS (polidimetilsiloxano)	Microestrutura do tipo folha-de-lótus integrada (via técnica de nanocasting)	Pasta de cimento	140	-	Superhidrofobicidade Auto limpeza	Liu <i>et al.</i> , 2017
Fluoroalquilsilano	TEOS hidrolisado	Pavimento de cimento luminescente	152,2	5,4	Superhidrofobicidade Luminescência	Gao <i>et al.</i> , 2018
PFDTS (1H,1H,1H,2H-perfluorodeciltrietóxisilano)	Nanotitânia e Nanosílica	Argamassa	162,3	5,7	Superhidrofobicidade	Subbiah <i>et al.</i> , 2018
NP (N-propiltrimetóxisilano) PMHS (óleo de polimetil-hidrogênio siloxano)	Nanosílica em suspensão	Argamassa	162	5	Superhidrofobicidade Auto limpeza	She <i>et al.</i> , 2018

Cont....

MATERIAL DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL	MICRO/NANO MATERIAL	SUBSTRATO	ACA (°)	AE (°)	PROPERTIES	REFERÊNCIA
NP (N-propiltrimetóxisilano)	Nanosílica em suspensão	Argamassa	153	20	Superhidrofobicidade Auto limpeza	She <i>et al.</i> , 2018
Fluorosilano	Nanosílica	Concreto	160	<5	Superhidrofobicidade Fobicidade ao gelo	Zhao <i>et al.</i> , 2018
PDMS (polidimetilsiloxano)	Lixa de papel (via técnica de nanocasting)	Cimento de oxidoreto de magnésio	142	<5	Superhidrofobicidade Auto limpeza	Gao <i>et al.</i> , 2019
Agregados de partícula de carbono B-dopada (BCP)	Metacaulim natural	Concreto	156	-	Superhidrofobicidade Anti-corrosão	Li <i>et al.</i> , 2019a
DMDCS (Dimetildiclorosilano)	Partículas de nanosilica ativa	Concreto	163,4	<10	Superhidrofobicidade	Lu <i>et al.</i> , 2019
Protetor de pedra comercial à base d'água (DC-30, contendo silano e siloxano)	Malha de nylon com aberturas de tamanho 300µm	Concreto	161	6,5	Superhidrofobicidade Fobicidade ao gelo Anti-corrosão	Song <i>et al.</i> , 2019
Trietóxiotilsilano	Pedra diatomácea em microescala + pó de areia	Prato teste comercial de concreto	168	5	Superhidrofobicidade Auto limpeza	Wang <i>et al.</i> , 2019b
Fluoroalquilsilano	Nanotitânia	Pasta de cimento	151,8	-	Superhidrofobicidade Fobicidade ao gelo Refletivo ao calor Cor escura	Zhu <i>et al.</i> , 2019
Monômero de silano	Óxido de grafeno	Concreto leve	165,5	-	Superhidrofobicidade	Geng <i>et al.</i> , 2020
Ácido esteárico	Malha de cobre com abertura de 50µm, fio com 90µm de diâmetro	Concreto	159	5	Superhidrofobicidade Anti-corrosão	Lei <i>et al.</i> , 2020

Cont....

MATERIAL DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL	MICRO/NANO MATERIAL	SUBSTRATO	ACA (°)	AE (°)	PROPRIEDADES	REFERÊNCIA
Borracha de silicone vulcanizada à temperature ambiente + TEOS + Dilaurato de dibutilestanho	-	Argamassa de cimento / concreto	151,1	7,8	Superhidrofobicidade Autolimpeza Reflexão solar	Wang <i>et al.</i> , 2020(a)
	10% Nanotitânia		156,5	-		
	30% Nanotitânia		153,7	-		
Protetor de pedra comercial à base d'água (DC-30, contendo octilsilano e siloxano)	-	Concreto	158	5	Superhidrofobicidade Concreto colorido (amarelo, vermelho, verde e azul)	Xu <i>et al.</i> , 2021
Vidro de água industrial (industrial water glass) e PFOTES (Trietóxi-1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n-octilsilano); resina epóxi para colagem	-	Argamassa de cimento	158,9	3,2	Superhidrofobicidade Autolimpeza Resistência ao desgaste	Feng <i>et al.</i> , 2023

Conforme dito anteriormente, a superhidrofobicidade de uma superfície é diretamente dependente da formação de uma estrutura topográfica hierárquica, na qual as gotas de água permanecem sobre o topo de estruturas com formato de colinas, levando à formação de bolsões de ar. Configura-se, desta maneira, o modelo de Cassie-Baxter adaptado (LIU *et al.*, 2015a). Tal estrutura hierárquica é diretamente influenciada por determinadas variáveis, as quais devem ser levadas em consideração quando da concepção de revestimentos superhidrofóbicos. Uma delas seria o tempo de pulverização (*spray-coating*) da solução superhidrofóbica sobre a superfície cimentícia, no caso de superfícies recobertas via spray. Tal variável afeta a espessura média do revestimento. Arabzadeh *et al.* (2017) pulverizou diferentes revestimentos feitos de politetrafluoroetileno (PTFE), polieter éter ketone / politetrafluoroetileno (PEEK/PTFE) e pedra diatomácea (DE – *diatomaceous earth*) silanizada com 1H,1H,2H,2H-Perfluorodeciltriclorosilano (FDTS) em superfícies de concreto, via método camada-por-camada (*layer-by-layer*), utilizando tempos de pulverização de 4, 6, 8 e 10 segundos. As superfícies pulverizadas por 10 segundos apresentaram ângulos de contato com a água maiores do que aquelas pulverizadas por apenas 4 segundos (161° e 154°, respectivamente). Zhao *et al.* (2018) verificaram um comportamento similar ao pulverizarem, por até 5 vezes, uma solução de sílica funcionalizada com fluorosilano sobre uma superfície de concreto. Os autores descobriram que, após pulverizar duas vezes a solução superhidrofóbica, formou-se, sobre a superfície cimentícia, um revestimento contínuo, com ângulo de contato de 165.5° e ângulo de escorregamento de 1,5°. No entanto, é importante ressaltar que tempos de pulverização elevados podem dissolver a estrutura hierárquica, dando lugar a um revestimento contínuo e conectado, que resulta na diminuição do ângulo de contato com a água (LIU *et al.*, 2015a).

Associado ao tempo de pulverização, variáveis como a concentração do material de baixa energia, o tamanho médio das nanopartículas, a área superficial específica e até mesmo a gravidade específica dos nanomateriais funcionalizados podem afetar a superhidrofobicidade superficial. Lu *et al.* (2019) avaliaram a influência da concentração de nanosilica (nano-SiO₂) na superhidrofobicidade de vidros revestidos com uma emulsão de polidimetilsiloxano (PDMS) contendo nanosilica. Os autores verificaram que, ao se elevar a concentração de nano-SiO₂ de 0,5% a 2%, o ângulo de contato da água aumenta de 155° para 169,8°. Lakshmi *et al.* (2011)

registraram um aumento no ângulo de contato de 145° para 162,5° em superfícies de vidro com 13,71% e 16,58% de sílica ativa funcionalizada, respectivamente. Chen *et al.* (2012) verificaram que, ao se elevar a concentração de nanosílica de 18,7% para 27,8% numa solução superhidrofóbica de poliestireno e mercaptopropiltrimetóxisilano, o ângulo de contato com a água aumentou de 112° para 152°. Arabzadeh *et al.* (2017) observaram que, para o mesmo tempo de pulverização, a pedra diatomácea silanizada (DE) apresentou uma superhidrofobicidade maior quando comparada ao PTFE e ao PEEK/PTFE. Isto pode ser atribuído à nanoestrutura porosa e rica em sílica da pedra diatomácea, a qual fornece uma elevada área superficial específica (POLIZOS *et al.*, 2014). Além disso, as partículas de pedra diatomácea, cujo tamanho é relativamente maior que as demais, otimizam a microrugosidade superficial e contribuem para o aumento da superhidrofobicidade. Em resumo, a eficiência de um revestimento hidrofóbico ou superhidrofóbico depende da adequada combinação de um material de baixa energia superficial com uma microrugosidade superficial otimizada.

A maior limitação quanto ao uso de revestimentos hidrofóbicos superhidrofóbicos em materiais de base cimentícia reside em sua durabilidade. Fatores como o envelhecimento do revestimento e a diminuição da força adesiva entre o revestimento e o substrato cimentício, devido ao intemperismo, reduz a eficiência do revestimento ao longo do tempo (PAN *et al.*, 2017). Além disso, a fissuração superficial do concreto pode permitir a entrada de água, mesmo em superfícies recobertas (MUZENSKI *et al.* 2015a). Deste modo, nos últimos anos, pesquisas acerca de adições superhidrofóbicas, as quais são introduzidas à matriz cimentícia durante a mistura da pasta, vêm sendo desenvolvidas. Este método é chamado de hidrofobização dos materiais cimentícios e objetiva manter a impermeabilização do material por um maior intervalo de tempo.

4.3. Adições hidrofóbicas e superhidrofóbicas incorporadas a materiais cimentícios

Recentemente, diversos autores têm desenvolvido diferentes métodos para introduzir adições hidrofóbicas e superhidrofóbicas em matrizes cimentícias de modo a obter um efeito impermeabilizante intrínseco e mais prolongado (MUZENSKI *et al.*, 2015a; CHEN *et al.*, 2018; SUBBIAH *et al.*, 2018; DONG *et al.*, 2019; WONG *et al.*,

2015; MUZENSKI *et al.*, 2015b; WANG *et al.*, 2020c; WANG *et al.*, 2019c; WEI *et al.*, 2018; MUZENSKI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2023). Em seu trabalho, Muzenski *et al.* (2015a) criaram pequenas bolhas de ar de superfície hidrofóbica dentro de concretos reforçados com fibras. Tais bolhas foram criadas misturando-se polimetil hidrosiloxano (PMHS) com micropartículas de metacaulim e nanopartículas de sílica. Uma vez dentro da matriz cimentícia, as moléculas de PMHS soltavam pequenas quantidades de gás hidrogênio, formando pequenas bolhas de ar, de tamanho controlado. As partículas de nanosílica e metacaulim eram, então, depositadas sobre a superfície das bolhas, criando a microrugosidade necessária para se alcançar a superhidrofobicidade, a qual se manifestava no material desde seu interior. Por sua vez, Subbiah *et al.* (2018) prepararam um material superhidrofóbico composto de 1H, 1H, 1H, 2H-perfluorodeciltrietóxisilano (PFDTES), nanosílica e nanotitânia e o introduziram em argamassas durante a mistura da pasta. Nesta abordagem, também se verifica a utilização de um material de baixa energia superficial, o silano PFDTES, e a criação de uma microrugosidade adequada, a qual é obtida por meio das nanopartículas.

Nos casos apresentados acima, os custos dos silanos e das nanopartículas é elevado, o que encarece tal técnica e dificulta sua incorporação a nível de mercado. Utilizando uma abordagem inédita e menos onerosa, Wong *et al.* (2015) realizaram a substituição parcial de cimento Portland por cinza de lama de papel hidrofóbica (*paper sludge ash* – PSA) em pastas de cimento e concretos. A cinza de lama de papel é um subproduto da indústria de reciclagem de papel. Ela foi tornada hidrofóbica por meio da moagem do material com ácido esteárico. Tal ácido agiu como agente funcionalizador de superfície, reduzindo sua energia superficial. De maneira semelhante, Zhu e Liao (2020) fabricaram um bloco de cimento superhidrofóbico robusto por meio da agitação de uma mistura de areia e cimento com uma emulsão de ácido esteárico e água.

Dong *et al.* (2019) sintetizaram um concreto leve superhidrofóbico e auto-limpante, com poros 3D, por meio da combinação de um método formador de poros, o qual utiliza moldes líquidos (emulsões de suspensão de óleo em água) e uma modificação hidrofóbica *in situ*. O óleo foi misturado em duas etapas, utilizando-se PDMS como agente hidrofóbico e um alceno volátil como agente formador de poros. Pós cerâmicos de micro dimensões também foram utilizados na preparação de uma

emulsão estável, cuja função era melhorar o comportamento hidrofóbico do material. O efeito superhidrofóbico foi validado pelos valores de ângulo de contato com a água registrados pelos autores. Como exemplos, Zhu e Liao (2020), Subbiah *et al.* (2018) e Dong *et al.* (2019) registraram ACAs de 155,2°, 162° e 166°, respectivamente.

É possível, ainda, adicionar um precursor silano líquido diretamente à água de mistura da pasta de cimento. Uma vez em contato com a água, o precursor sofre hidrólise e são formados produtos intermediários, os quais se ligam ao gel de C-S-H e aos cristais de C-H, impedindo que as partículas de cimento anidro ao redor entrem em contato com a água livre. Isto retarda a hidratação do cimento e compromete a resistência da matriz nos primeiros dias de idade. Tal comportamento foi observado por Kong *et al.*, (2015) em pastas com 3-aminopropiltrimetóxisilano (APTES) e N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetóxisilano (AEAPTMS). Casos semelhantes são reportados por Feng *et al.*, (2016), Koohestani *et al.*, (2017) e Chen *et al.*, (2020).

Por outro lado, com o decorrer do tempo e com o avanço do processo de hidrólise, a sílica passa a ter reações de policondensação. Nesta nova configuração, ela passa a se ligar com as folhas de C-S-H, dando origem à silicatos de cálcio hidratados com ramificações orgânicas, conforme exposto por Chen *et al.*, (2020) e Feng *et al.*, (2016). Neste caso, o mecanismo de ligação pode se dar a partir dos grupos hidroxila (–OH) dos silanos, os quais se formam durante a hidrólise do precursor no processo sol-gel, e os grupos hidroxila (–OH) do C-S-H, estabelecendo-se, assim, ligações covalentes (FENG *et al.*, 2016). Como resultado, a parte orgânica é introduzida à estrutura do C-S-H a partir do grupo “X” do silano. Caso os três grupos (–OH) do silano reajam com diferentes folhas de C-S-H, estas folhas serão unidas pelo efeito de ponte dos silanos (FENG *et al.*, 2016). A Figura 4.7 detalha a ligação a ponte de hidrogênio entre as hidroxilas do C-S-H e da sílica funcionalizada antes de ocorrer a condensação e as futuras ligações covalentes. A Figura 4.8 ilustra o mecanismo de hidrólise e policondensação de precursores silanos, seguido de sua ligação ao C-S-H da matriz cimentícia hidratada.

Estrutura de C-S-H

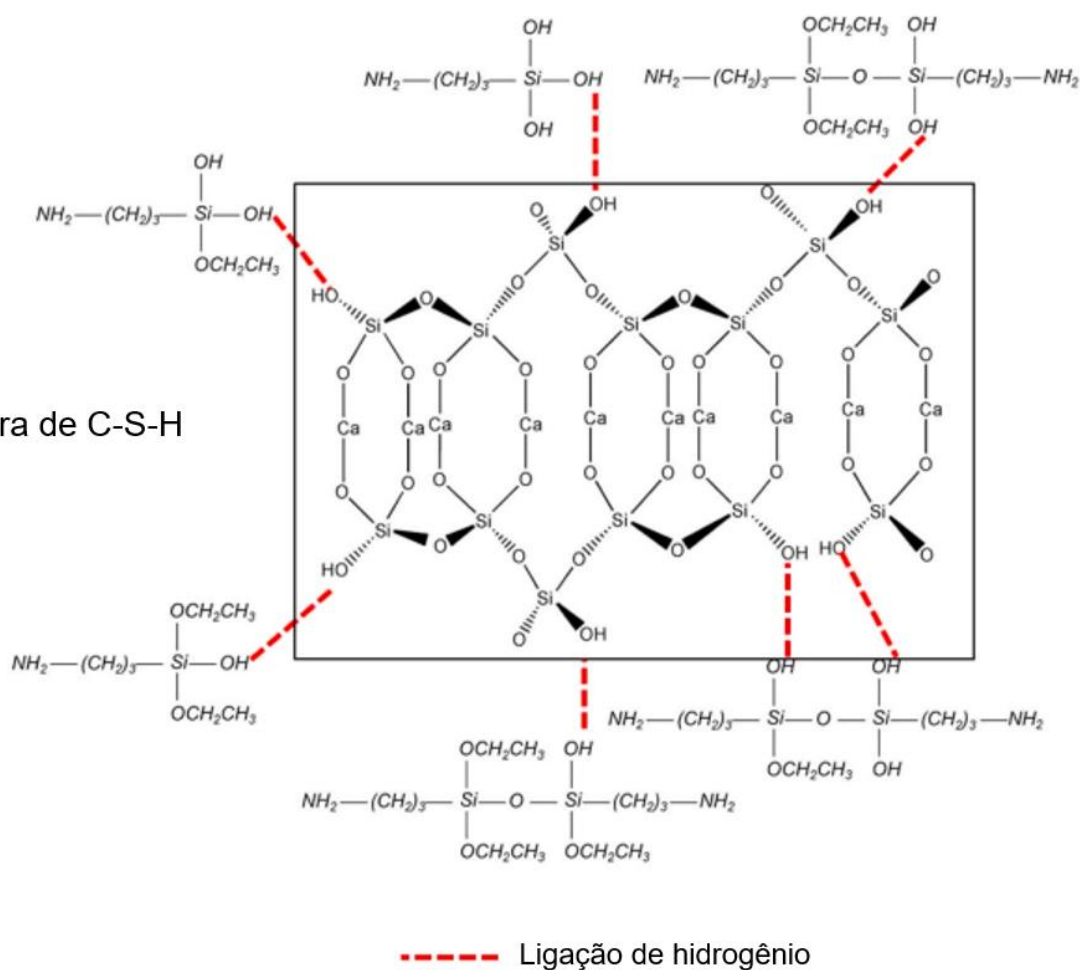


Figura 4. 7 – Ligação de hidrogênio entre os grupos Si-OH e o gel de C-S-H (Adaptado de Chen et al., 2020).

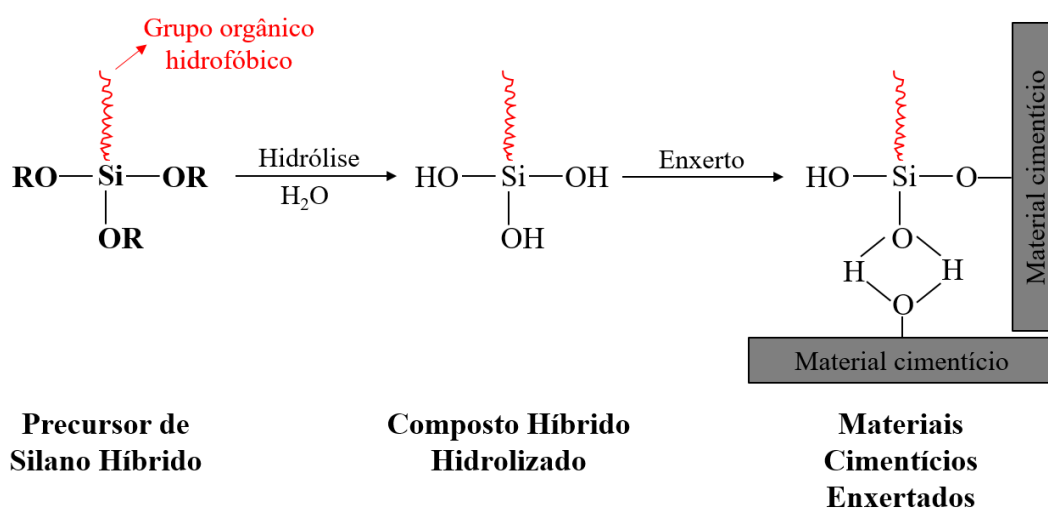


Figura 4. 8 – Estrutura típica e reações de hidrólise e condensação de silanos incorporados em materiais cimentícios (R pode significar C₂H₅ e a ligação em vermelho é um grupo orgânico hidrofóbico, tal como PDMS, fluorossilano, etc.) (Adaptado de FENG et al. (2016)).

No geral, a adição de materiais superhidrofóbicos em compósitos cimentícios culmina em reduções tanto na absorção de água quanto na permeabilidade do produto. Em seu trabalho, Muzenski *et al.* (2015a) obtiveram reduções de 13,79% e 36% em cada um destes parâmetros, respectivamente. O mesmo efeito foi observado por Wang *et al.* (2020c), os quais registraram reduções de 13,5% na absorção de água e 10,7% na permeabilidade de blocos de argamassa intrinsecamente superhidrofóbicos. Argamassas com adições superhidrofóbicas absorveram somente 1,5% de água contra 11,25% das amostras de referência no trabalho de Subbiah *et al.* (2018). Wong *et al.* (2015) verificaram que a substituição de 12% em massa de cimento Portland por cinza de lama de papel hidrofóbica reduziu a absorção de água e a condutividade em 84% e 85%, respectivamente. Deve-se destacar que a concentração de nanopartículas afeta a absorção de água e a permeabilidade, sobretudo quando partículas de nanosilica são utilizadas, uma vez que a reação pozolânica entre a sílica e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) pode ocorrer e, desta maneira, levar a uma maior densificação do material, com a redução do diâmetro dos poros (CHEN *et al.*, 2018; CARNEIRO *et al.*, 2018a).

O desempenho de gelo-degelo também pode ser melhorado pela introdução de nanopartículas hidrofóbicas. Wang *et al.* (2020c) descobriram que a perda de massa após 220 ciclos de gelo-degelo de uma argamassa superhidrofóbica foi reduzida em 98,6%, quando comparada a uma argamassa de referência. Neste sentido, Muzenski *et al.* (2015a) também obtiveram bons resultados em seus experimentos.

Na literatura atual ainda não parece haver um consenso quanto à resistência mecânica de materiais cimentícios com adições hidrofóbicas e superhidrofóbicas. Esta propriedade parece ser influenciada pelo empacotamento das partículas do material hidrofóbico, pela idade da pasta, pela quantidade e tipo de adição hidrofóbica, pelo estado físico da adição quando de sua introdução na matriz cimentícia (se sob a forma de pó ou como precursor silano líquido), etc. Há uma linha de autores cujos resultados experimentais apontam que a presença de adições hidrofóbicas reduz a resistência a compressão de pastas, concretos e argamassas. É o caso de Subbiah *et al.* (2018), os quais perceberam que a resistência à compressão da amostra superhidrofóbica foi 60% menor que o material de referência. Resultados negativos também foram registrados por Tittareli e Moriconi, (2011), Kong *et al.* (2015), Feng *et al.* (2016), Koohestani *et al.* (2017) e Chen *et al.* (2020) nas pastas com 7 dias de idade. Neste

caso, o material hidrofóbico pode ter inibido as reações de hidratação entre o cimento e a água, retardando a formação dos produtos de hidratação e, conseqüentemente, o desenvolvimento da resistência à compressão. Outra linha expressa que os efeitos negativos sobre a resistência são pouco significativos, como é o caso de Muzenski *et al.* (2015a) e Wong *et al.* (2015).

Por sua vez, autores como Chen *et al.* (2018) defendem que, além de não causarem problemas à resistência mecânica da pasta, as adições superhidrofóbicas são capazes de potencializar esta resistência devido ao seu potencial pozolânico. Em seu trabalho, estes autores prepararam pastas de cimento com diferentes teores de nanosilica comercial superhidrofóbica (1%, 2% e 4% de massa de cimento) e concluíram que os nanomateriais reagiram com o hidróxido de cálcio contido na pasta hidratada, formando um tipo de C-S-H superhidrofóbico, o qual repele a água. Este estudo pioneiro alega ter sido possível transformar a microestrutura do cimento hidratado numa microestrutura superhidrofóbica. Neste caso, além da capacidade de repelir água, os produtos pozolânicos elevaram a resistência mecânica do produto em até 71% e reduziram a absorção de água em até 25%. Feng *et al.* (2016) e Chen *et al.* (2020), que adicionaram precursores silanos diretamente à água de mistura das pastas de cimento, verificaram que, com o passar do tempo e com o avanço das reações de policondensação dos precursores, os produtos hidrofóbicos se ligam à estrutura dos produtos de hidratação do cimento Portland, conforme discutido em parágrafos anteriores. Com isto, volta-se a permitir a reação de hidratação do cimento e ocorre o aumento da resistência à compressão.

No que diz respeito à durabilidade e à vida útil dos materiais cimentícios hidrofóbicos, as adições superhidrofóbicas parecem ser promissoras. O concreto leve superhidrofóbico sintetizado por Dong *et al.* (2019) apresentou uma repelência duradoura quando exposto à diversas condições e ambientes agressivos, tais como moagem mecânica, tratamento térmico e erosão química. Da mesma forma, o cimento de aluminato de cálcio superhidrofóbico preparado por Wang *et al.* (2019c) apresentou uma elevada estabilidade mecânica contra abrasão de lixa sob alta pressão, colisão prolongada contra areia, repetidos arranhões de faca e corte elétrico. Algo semelhante foi observado por Zhang *et al.* (2023), em seu cimento sulfo-aluminato. Segundo Chen *et al.* (2018), a adição de partículas de nanosilica superhidrofóbica em pastas de cimento pode aumentar a durabilidade da pasta devido à reação pozolânica entre a

nanosilica e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando C-S-H extra superhidrofóbico. Wong *et al.* (2015) acreditam que o uso de cinza de lama de papel superhidrofóbica poderia levar a uma melhoria na durabilidade do concreto como um todo, uma vez que diminui a absorção de água, mas não interfere no transporte de gases, o que permite a evaporação da umidade presente no interior do concreto. Isto elevaria a resistência contra diversos mecanismos de deterioração, os quais utilizam a água como meio para reação, tais como a carbonatação e a penetração de íons cloreto.

4.4. Síntese de nanosilica comum e nanosilica híbrida via tecnologia sol-gel

Atualmente, a fabricação de materiais nanoestruturados pode ocorrer por meio de diversas técnicas disponíveis. No âmbito da síntese de nanosilica, destacam-se as técnicas de pirólise por spray de chama (JANG *et al.*, 2006), deposição por vapor químico (BAEK *et al.*, 2021), moagem por esferas (ball-milling) (HOU *et al.*, 2015) e tecnologia sol-gel (CARNEIRO *et al.*, 2018a). Parte destas técnicas emprega a abordagem *bottom-up*, a partir da qual o nanomaterial é formado por meio de processos e reações químicas. Outra parte se serve da abordagem *top-down*, a qual ocorre por meio de processos físicos, nos quais o material é moído até atingir dimensões nanométricas (SINGH *et al.*, 2014). Na abordagem *top-down*, porém, a quantidade de energia consumida na moagem do material é proporcional à nova superfície criada. Neste caso, com a redução do tamanho das partículas, a área superficial do material e a energia necessária para a moagem crescem exponencialmente. A Figura 4.9 apresenta o esquema destas duas abordagens.

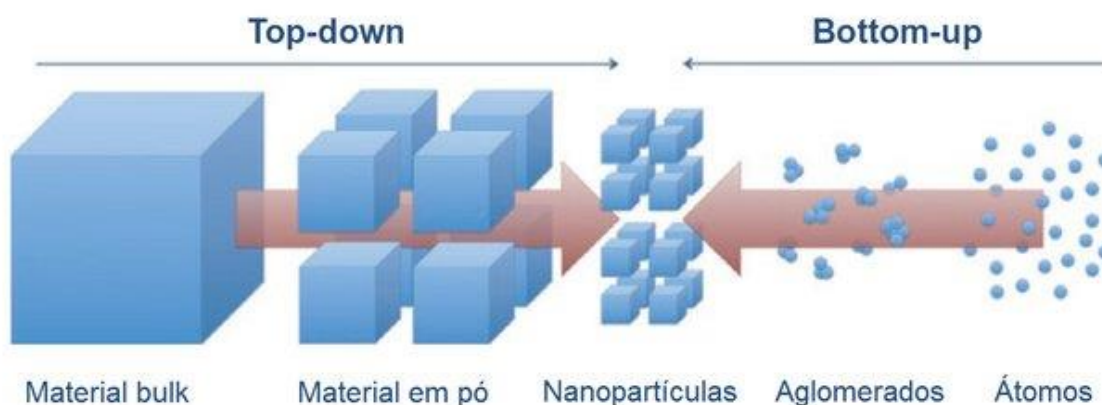


Figura 4. 9 – Abordagens disponíveis utilizadas para a síntese de nanopartículas (CHRISCHON, 2016).

O processo sol-gel é um método utilizado para fabricação de materiais nanoestruturados, fácil de ser replicado, e no qual é possível controlar as propriedades do produto final, tais como superfície específica, granulometria, morfologia, massa específica e porosidade (LEIVO *et al.*, 2006; SENFF *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2019). Neste processo, uma solução, denominada sol, evolui gradativamente até formar uma rede tridimensional do tipo gel, que contém as fases líquida e sólida em si. Um 'sol' é uma dispersão de partículas coloidais, de dimensões de 1 a 100nm, em meio aquoso e um 'gel' é uma rede rígida interconectada com poros de dimensões sub-micrométricas e cadeias poliméricas inorgânicas (BRINKER e SCHERER, 1990).

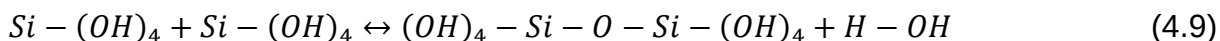
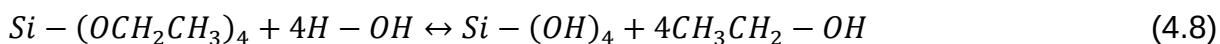
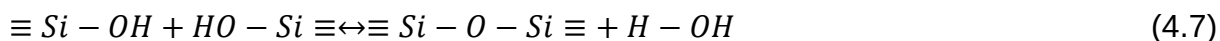
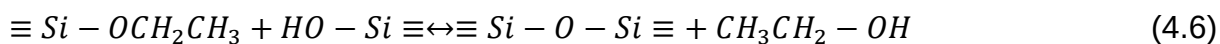
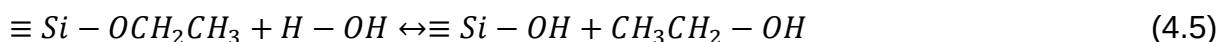
A síntese sol-gel envolve a utilização de um precursor, geralmente um metal alcóóxido, e, muitas vezes, um agente catalisador (ácido ou base), misturados em meio aquoso de água e álcool. A manipulação das razões molares destes reagentes, assim como da temperatura de síntese, permite controlar as características do produto final formado (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012).

Os precursores mais utilizados na fabricação de compostos orgânicos a base de sílica são os alcóoxisilanos ou, simplesmente, silanos ($\text{Si}(\text{OR})_4$), onde R representa o grupo alquil, $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (por exemplo, $-\text{CH}_3$ para metil e $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ para etil) e, consequentemente, OR representa um grupo alcóóxido (por exemplo, $-\text{OCH}_3$ para metóxi e $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ para etóxi). Dentre os silanos mais utilizados no processo sol-gel, estão o tetrametilsilano ou ortosilicato de tetrametil (TMOS), de fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ e o tetraetilsilano ou ortosilicato de tetraetil (TEOS), de fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (BRINKER e SCHERER, 1990). A preferência por estes precursores reside no fato de que eles reagem prontamente com a água na presença de um catalisador (ácido ou base). A este processo, denomina-se hidrólise.

A hidrólise pode ser parcial ou completa, a depender da quantidade de água disponível. Nesta etapa, alcóóxidos como o ortosilicato de tetraetil (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) formam grupos reativos, $-\text{OH}$, os quais serão necessários para a etapa posterior da reação, chamada de condensação (Equação 4.5). Uma razão estequiométrica de água/alcóóxido, $r = 2$ é suficiente para converter $\text{Si}(\text{OR})_4$ em óxido. Quando $r = 4$, ocorre uma hidrólise completa e todos os grupos OR serão substituídos por $-\text{OH}$ reativos (Equação 4.8). O álcool formado durante a hidrólise nas Equações

4.5 e 4.6, possui papel importante na reação sol-gel, podendo reagir com o silanol e formar, novamente, o precursor inicial, isto é, o metal alcóóxido. Este processo reverso é chamado de esterificação (BRINKER e SCHERER, 1990; NAIR *et al.*, 2021).

As reações de condensação se iniciam assim que o primeiro grupo –OH é formado, não dependendo, portanto, do fim da hidrólise para começar (INNOCENZI, 2016). Nos processos com sílica, a condensação envolve grupos silanóis e produz ligações de siloxanos (–Si–O–Si–)_n, onde n>1, além de subprodutos como álcool e água (Equação 4.6 e Equação 4.7). (NAIR *et al.*, 2021). A este sistema, dá-se o nome de gel, o qual se caracteriza por uma fase sólida (cadeias de siloxanos) e uma fase líquida (água e álcool). A condensação depende do grau de hidrólise e da presença de, ao menos, um grupo silanol (Si–OH). A velocidade das reações de hidrólise e condensação dependem, sobretudo, do pH do meio e do catalisador utilizado (NAIR *et al.*, 2021). Deste modo, o pH da solução (sol) é um dos principais parâmetros a influenciar a estrutura final da sílica produzida (KUSAKABE *et al.*, 2003).



A reação de condensação progride ao longo do tempo, levando à formação de uma extensa rede de sílica (SiO₂), processo ao qual se denomina policondensação ou polimerização. A estrutura e tamanho do SiO₂ formado dependem de parâmetros do processo, tais como a razão água/alcóóxido, o tipo e a concentração do catalisador, o tempo de síntese e a temperatura de secagem. O controle destes parâmetros permite controlar a estrutura e as propriedades dos silicatos sol-gel produzidos (BRINKER, 1988). Quando o precursor é completamente hidrolisado (Equações 4.8 e 4.9), é possível se obter uma ramificação mais complexa da rede de siloxanos, se comparada à hidrólise parcial (INNOCENZI, 2016). A Figura 4.10 apresenta um esquema das fases sol e gel, formadas durante o processo.

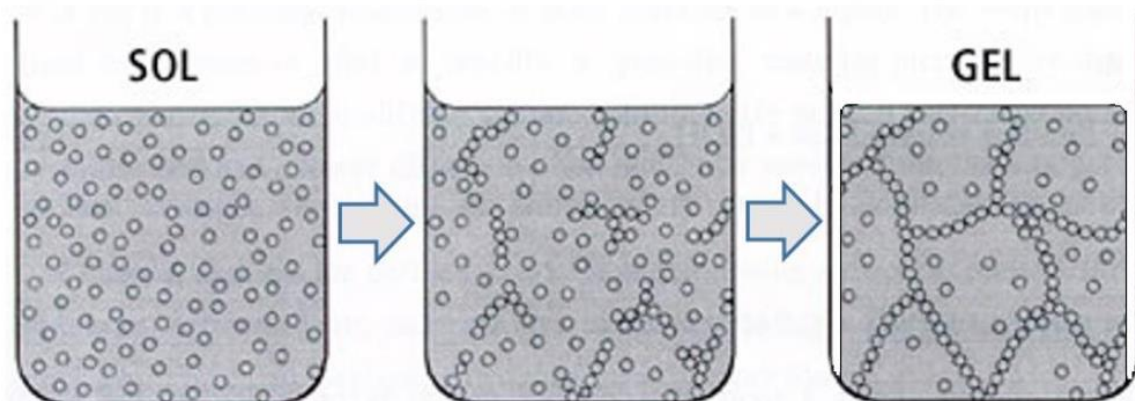


Figura 4. 10 – Esquema das fases ‘sol’ e ‘gel’, formadas durante o processo sol-gel (adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990)

Além dos precursores inorgânicos, existe outro grupo de silanos denominado precursores híbridos, formados por uma cadeia inorgânica e por uma ramificação orgânica. Quando submetidos à hidrólise e à condensação, via rota sol-gel, tais precursores dão origem a silicatos organicamente modificados (*Organically Modified Silicates* – ORMOSIL), que são materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (PAN *et al.*, 2014). A classe mais simples de silicatos organicamente modificados são aqueles formados a partir de precursores com fórmula química $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$, em que R é um grupo orgânico que não forma pontes ou conexões na fase em gel de rede tridimensional (MACKENZIE e BESCHER, 1998). Com isto, tais compostos funcionalizados apresentam propriedades hidrofóbicas (CARNEIRO *et al.*, 2018b). Dentre os precursores híbridos atualmente explorados na fabricação de ORMOSIL, pode-se citar o trimetóximetilsilano (MTMS); trietóximetilsilano (MTES); polidimetilsiloxano (PDMS); hexadeciltrimetóxisilano (HDTMS); (3-aminopropil)trietóxisilano (APTES); e 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrietóxisilano (PFOTES) (CARNEIRO *et al.*, 2018b; NAIR *et al.*, 2021).

É interessante notar que o grupo orgânico R pode ser constituído por grupos alquil, com ligações C–H, como no caso do MTMS, MTES, PDMS e HDTSM; por grupos amina, com ligações C–N, no caso do 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES); por grupos fluorina, com ligações C–F, no caso do PFOTES, dentre outros (CARNEIRO *et al.*, 2018b; NAIR *et al.*, 2021). A Figura 4.11 apresenta as fórmulas químicas de alguns precursores híbridos, a saber o trimetóximetilsilano (MTMS) (Figura 4.11a), hexadeciltrimetóxisilano (HDTMS) (Figura 4.11b), 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES)

(Figura 4.11c) e o 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrietóxisilano (PFOTES) (Figura 4.11d). O tamanho da ramificação orgânica do silano/siloxano tem influência direta sobre a hidrofobicidade do silicato formado a partir dele, via rota sol-gel. À medida em que se aumenta o número de carbonos da ramificação orgânica, eleva-se o grau de hidrofobicidade do produto formado (CARNEIRO *et al.*, 2018b). Deste modo, a utilização de determinados precursores híbridos permite a obtenção de materiais com características superhidrofóbicas, isto é, que apresentam ângulos de contato com a água maiores que 150°C. Assim, dentre os precursores apresentados na Figura 4.11, espera-se, por exemplo, que a sílica híbrida fabricada a partir do HDTMS apresente um grau de hidrofobicidade superior ao da sílica fabricada a partir do MTMS.

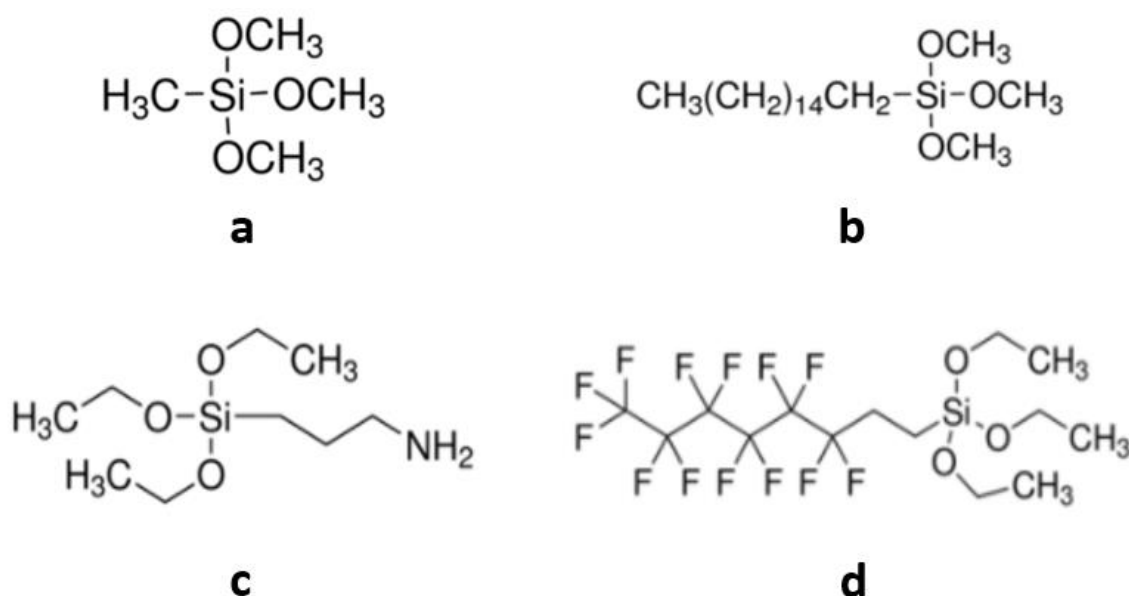


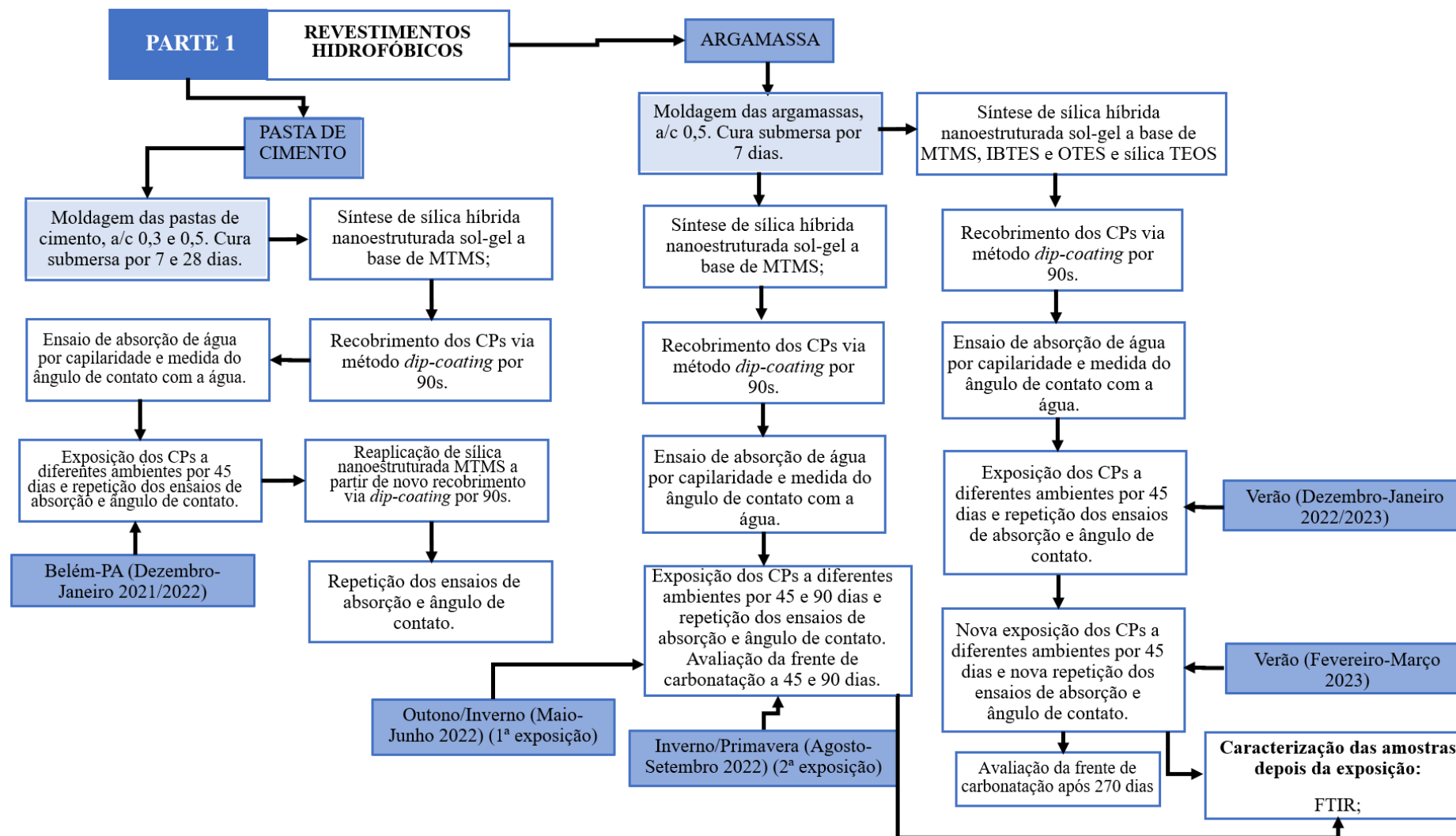
Figura 4. 11 – Fórmulas químicas de alguns precursores silanos híbridos, utilizados para a fabricação de silicatos organicamente modificados (sílica híbrida), via rota sol-gel, a saber, (a) trimetóximetilsilano (MTMS), (b) hexadeciltrimetóxisilano (HDTMS), (c) 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES) e (d) 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrietóxisilano (PFOTES).

Os silicatos organicamente modificados, também chamados de silicatos híbridos ou sílicas funcionalizadas, podem ser utilizados para a fabricação de revestimentos e adições hidrofóbicas para materiais cimentícios, conforme já apresentado e explorado nos tópicos 4.2 e 4.3 deste trabalho. Neste sentido, a grande vantagem em se fabricar materiais deste tipo via tecnologia sol-gel reside na possibilidade de controlar suas condições de síntese e, deste modo, controlar suas características e propriedades finais, adequando-as conforme necessário (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012).

Ao entrar em contato com o meio cimentício, o silicato organicamente modificado reage com os produtos de hidratação do cimento, Ca(OH)_2 e C-S-H, sendo incorporado à microestrutura da pasta endurecida (CHEN *et al.*, 2018). A Figura 4.7, previamente apresentada no tópico 4.4, ilustra o processo de hidrólise de um precursor silano híbrido e sua posterior ligação aos produtos cimentícios hidratados.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de avaliar a aplicação das sílicas híbridas como revestimentos e adições hidrofóbicas em substratos cimentícios, a presente tese se divide em estudos com revestimentos e adições. Primeiramente, apresenta-se a síntese dos revestimentos de sílica hidrofóbica, os quais foram depositados em pastas e argamassas cimentícias. Posteriormente, apresenta-se a síntese e adição de sílica híbrida em pastas de cimento. As sílicas em questão foram sintetizadas via tecnologia sol-gel. Além delas, para os revestimentos também se utilizou sílica sol-gel fabricada a partir de ortosilicato de tetraetil (TEOS). O fluxograma da Figura 5.1 apresenta a metodologia adotada neste trabalho.



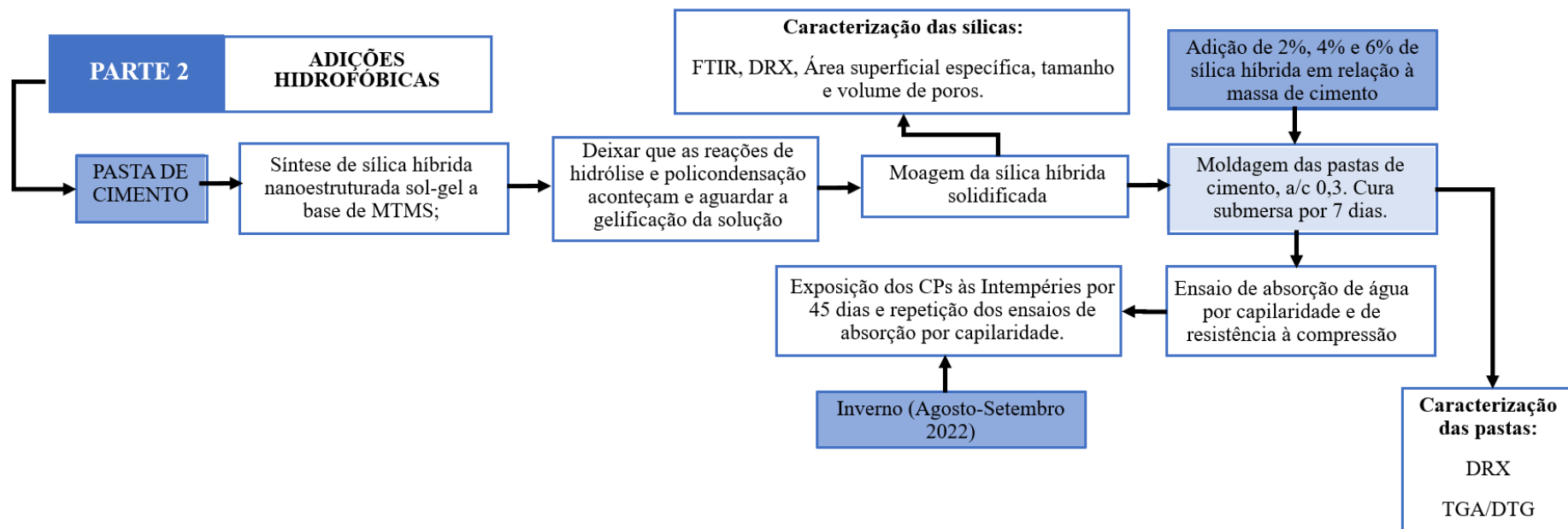


Figura 5. 1 – Fluxograma da metodologia adotada.

5.1 Revestimentos hidrofóbicos

5.1.1 Síntese de sílicas híbridas via rota sol-gel

As sílicas híbridas hidrofóbicas foram sintetizadas a partir de diferentes precursores do tipo silano. Para o estudo dos revestimentos hidrofóbicos em pastas de cimento e das adições hidrofóbicas, fabricou-se uma sílica híbrida a partir de trimetóximetilsilano (MTMS) (*Sigma-Aldrich*, 95%), de fórmula $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Por sua vez, para o estudo dos revestimentos hidrofóbicos em argamassas, incluiu-se, também, a síntese de sílicas híbridas à base de isobutil(trimetóxi)silano (IBTES) (*Sigma-Aldrich*, 98%) e trietóxi(octil)silano (OTES) (*Sigma-Aldrich*, 97%). Além destes, o ortosilicato de tetraetil (TEOS) (*Sigma-Aldrich*, 99%), de fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, também foi utilizado como precursor de sílica sem grupo orgânico, a fim de sintetizar um revestimento de natureza hidrofílica.

Inicialmente, o objetivo de sintetizar um revestimento à base de TEOS era verificar se as cadeias de sílica produzidas ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O}$) reagiriam com os produtos de hidratação do cimento, sobretudo com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na superfície da amostra, por meio de reação pozolânica. Tal comportamento também poderia ocorrer nos revestimentos de sílicas híbridas, e seus produtos, novos géis de C-S-H hidrofóbicos, poderiam fechar parte dos poros superficiais, o que também reduziria a entrada de água por capilaridade nas amostras revestidas. Almejava-se, desta maneira, identificar qual seria a influência dos produtos pozolânicos na redução de absorção capilar e qual seria a influência da hidrofobicidade do revestimento em si. Além disso, o revestimento com sílica à base de TEOS, cuja natureza é hidrofílica, também serviu para provar que os processos de *dip-coating* e secagem dos revestimentos à base de sílicas híbridas não afetaram suas medidas de absorção ou ângulo de contato, validando tais técnicas.

Todos os nanomateriais foram sintetizados em laboratório, via tecnologia sol-gel. A Figura 5.2 apresenta a estrutura molecular dos precursores utilizados nesta tese. A Tabela 5.1 informa suas propriedades físicas.

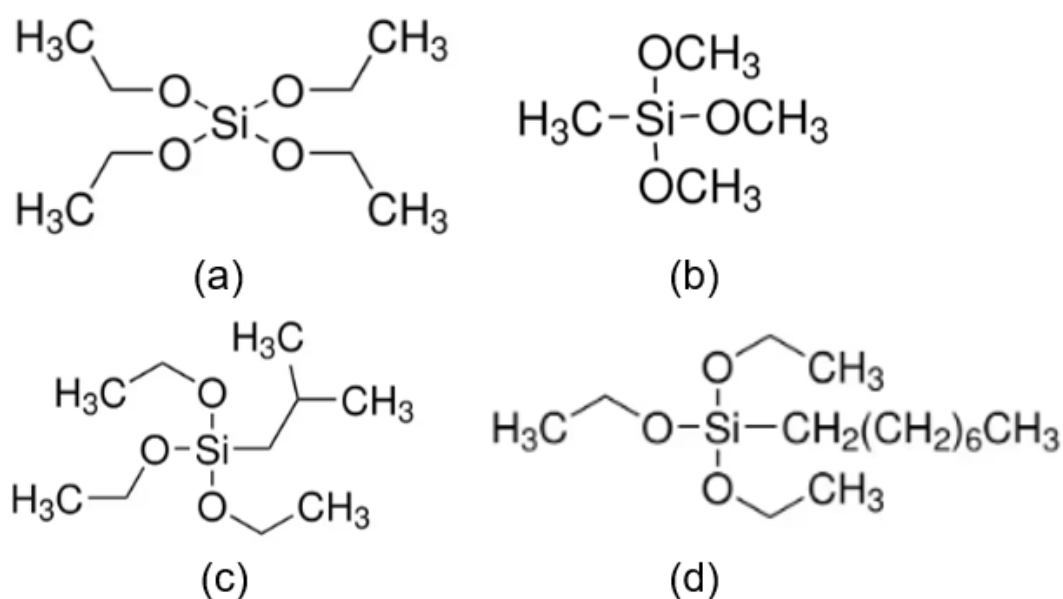


Figura 5. 2 – Estrutura molecular do (a) TEOS, (b) MTMS, (c) IBTES e (d) OTES (Autora).

Tabela 5. 1– Propriedades físicas dos silanos utilizados nesta pesquisa (Autora).

Silano	Cor	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Densidade (g/mL)	Índice de refração	Ponto de ebulição (°C)
TEOS	Incolor	99 (<i>Sigma-Aldrich</i>)	208,33	0,933	1382-1384	168
MTMS	Incolor	95 (<i>Sigma-Aldrich</i>)	136,22	0,955	1371	102-104
IBTES	Incolor	95 (<i>Sigma-Aldrich</i>)	220,38	0,880	1400	165
OTES	Incolor a amarelo muito fraco	97 (<i>Sigma-Aldrich</i>)	276,49	0,880	1417	233

O processo sol-gel utilizado no presente trabalho empregou quatro reagentes: um precursor híbrido (MTMS, IBTES ou OTES) ou TEOS, água deionizada, álcool etílico absoluto (solvente) e ácido clorídrico (catalizador). Adotou-se uma razão molar de 1/4/4/x, a qual teve como base os estudos de Mota *et al.*, (2017) e Houmard *et al.* (2014), com x igual a 0,003. O método de dosagem adotado foi o mesmo de Carneiro (2017).

Para a dosagem dos reagentes, definiu-se, primeiramente, a quantidade de sílica sol-gel (híbrida ou TEOS) a ser obtida ao final do processo (*m*), em gramas. Em seguida, a partir das massas molares de cada um dos produtos obtidos nas reações sol-gel (*M*), calculou-se a quantidade de mols necessária (*n*) por meio da Equação 5.1.

$$n_{\text{Produto sol-gel}} = \frac{m_{\text{Produto sol-gel}}}{M_{\text{Produto sol-gel}}} \quad (5.1)$$

Considerando-se que cada molécula de TEOS, MTMS, IBTES e OTES contém, cada qual, um único átomo de silício (Si), estabeleceu-se a relação apresentada pela Equação 5.2. Determinou-se, deste modo, a quantidade de mols de cada precursor a ser utilizada na reação de síntese.

$$n_{\text{Produto sol-gel}} = n_{\text{Precursor}} \quad (5.2)$$

Para o cálculo da quantidade de mols dos demais reagentes, isto é, da água, do álcool e do catalizador, utilizou-se a razão de proporcionalidade estabelecida entre eles e o respectivo precursor na Equação 5.2. As Equações 5.3, 5.4 e 5.5 mostram esta razão para cada um dos demais reagentes.

$$n_{\text{Água}} = 4 \cdot n_{\text{Precursor}} \quad (5.3)$$

$$n_{\text{Etanol}} = 4 \cdot n_{\text{Precursor}} \quad (5.4)$$

$$n_{\text{HCl}_{37\%}} = 0,003 \cdot n_{\text{Precursor}} \quad (5.5)$$

Após a determinação do número de mols, calculou-se as massas dos reagentes. Para o cálculo das massas dos precursores, do álcool e do ácido clorídrico, faz-se necessário considerar as purezas destes materiais. Deste modo, utiliza-se a Equação 5.6.

$$m_{\text{Reagente}} = \frac{n_{\text{Reagente}} \cdot M_{\text{Reagente}}}{\text{Pureza (\%)}} \cdot 100 \quad (5.6)$$

Em seguida, subtraiu-se a quantidade de água já inserida com os reagentes da massa de água total a ser inserida na solução sol-gel. Neste caso, procedeu-se da seguinte maneira:

- Calculou-se a massa total de água por meio da Equação 5.6, considerando-se a pureza igual a 100%;
- Considerou-se a porcentagem de água presente nos demais reagentes: álcool absoluto (99,5%) e HCl (37%) (Equação 5.7).
- Subtraiu-se a massa total de H₂O necessária pela massa deste mesmo elemento presente nos demais reagentes, obtendo-se, assim, a massa de água a ser adicionada à reação (Equação 5.8);

É importante ressaltar que as impurezas dos precursores (TEOS e MTMS) não se constituem em água, não tendo sido, portanto, descontadas da massa de H₂O;

$$m_{\text{Água do reagente}} = \frac{(100 - \text{pureza}) \cdot m_{\text{reagente}}}{100} \quad (5.7)$$

$$m_{\text{Água a inserir}} = m_{\text{Água total}} - m_{\text{Água do reagente}} \quad (5.8)$$

Por fim, calculou-se o volume de cada um dos reagentes, dividindo-se a massa total de reagente a ser inserido por sua respectiva densidade (Equação 5.9). O volume total utilizado na reação de síntese é dado pela soma dos volumes individuais de cada reagente (Equação 5.10).

$$V_{\text{Reagente}} = \frac{m_{\text{Reagente inserido}}}{d_{\text{Reagente}}} \quad (5.9)$$

$$V_{\text{total}} = V_{\text{precursor}} + V_{\text{Água a inserir}} + V_{\text{Álcool}} + V_{\text{HCl 37\%}} \quad (5.10)$$

A Tabela 5.2 a seguir apresenta os volumes de reagentes necessários para produzir 10g de cada uma das sílicas híbridas sol-gel e da sílica sol-gel à base de TEOS, tal como o pH aproximado de cada mistura, considerando-se a razão de 0,003 de catalizador (ácido clorídrico).

Tabela 5. 2 – Volumes de reagente necessários para produção de 10g de cada sílica. Razão molar de 1/4/4/0,003 (Autora).

Sílica	Reagente	Volume (mL)
Sílica TEOS pH = 2,25	V TEOS 99%	37,272
	V H ₂ O	11,809
	V Etanol	39,044
	V HCl 37%	0,028
	V TOTAL (mL)	88,153
Sílica MTMS pH = 2,20	V MTMS 95%	21,03
	V H ₂ O	9,318
	V Etanol	32,288
	V HCl 37%	0,022
	V TOTAL (mL)	62,658
Sílica IBTES pH = 2,27	V IBTES 95%	23,723
	V H ₂ O	6,495
	V Etanol	21,495
	V HCl 37%	0,023
	V TOTAL (mL)	51,736
Sílica OTES pH = 2,32	V OTES 97%	19,258
	V H ₂ O	4,291
	V Etanol	14,201
	V HCl 37%	0,015
	V TOTAL (mL)	37,765

Para o preparo das soluções de sílica, utilizou-se um agitador magnético (FISATON, 1800 rpm), pipetas de vidro graduadas e um recipiente de vidro. Os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: água deionizada, etanol, ácido clorídrico e, por último, o precursor silano. A solução foi misturada a uma rotação de, aproximadamente, 540 rpm por 30 min. A Figura 5.3 mostra o preparo de sílica híbrida à base de MTMS por rota sol-gel, tais como os reagentes utilizados no processo.



Figura 5. 3 – Síntese de sílica híbrida via rota sol-gel e precursores utilizados no processo (Autora).

5.1.2 Preparo dos substratos de pasta de cimento e argamassa

As pastas de cimento foram fabricadas com cimento Portland CP-V ARI Plus (Lafarge/Holcim) e água. Utilizou-se relações água/cimento de 0,3 e 0,5, e cura submersa em água por 7 e 28 dias. A composição e a densidade do cimento são apresentadas na Tabela 5.3. Para as argamassas, utilizou-se, também, areia normal brasileira do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, Brasil), em conformidade com a NBR 7214, fracionada em quatro partes (nº 100 – retida na peneira 0,15 mm, nº 50 – retida na peneira 0,30 mm, nº 30 – retida na peneira 0,60 mm e nº16 – retida na peneira 1,20 mm). O traço da argamassa foi de 1:3 e a relação água/cimento, de 0,5. Utilizou-se superplastificante do tipo policarboxilato (MGlenium 51) na proporção de 0,55% da massa de cimento.

Os materiais foram misturados de maneira mecânica, em argamassadeira, de acordo com o prescrito na NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova (CPs) cilíndricos

A blue manual mortar and pestle machine, labeled 'Argamassadeira', is used for mixing materials. It is placed on a dark surface next to a glass measuring cup and a small dish containing a brown powdery substance.

43



Figura 5. 5 – Moldes de policloreto de polivinila (PVC) de dimensões 20mm x 50mm utilizados na moldagem de todas as amostras da presente tese de doutorado (Autora).

Uma vez curadas, as amostras eram secas na estufa a 100 °C durante 7 dias. Em seguida, eram retiradas e deixadas esfriar ao ar livre. Parte das amostras de pasta de cimento foi, então, recoberta com sílica híbrida à base de MTMS (sílica MTMS), recém-sintetizada via rota sol-gel, conforme descrito no subtópico 5.1.1. Tal recobrimento se deu por meio da imersão de cada amostra na solução de sílica por 90s (Figura 5.6(a)). As amostras recobertas foram deixadas para secar por 24h em condições ambientais (Figura 5.6(b)). De maneira análoga, parte das amostras de argamassa foi recoberta com sílica MTMS (bateria de ensaios de Maio-Setembro 2022). Numa nova bateria de ensaios (Dezembro-Março 2022/2023), parte das amostras de argamassa foi recoberta com sílica MTMS, sílica IBTES e sílica OTES. Tal como no caso das pastas de cimento, o recobrimento das argamassas se deu por imersão dos corpos de prova na solução de sílica por 90s, tendo as amostras sido deixadas para secar em condições ambientais por 24h (Figura 5.6(c)).

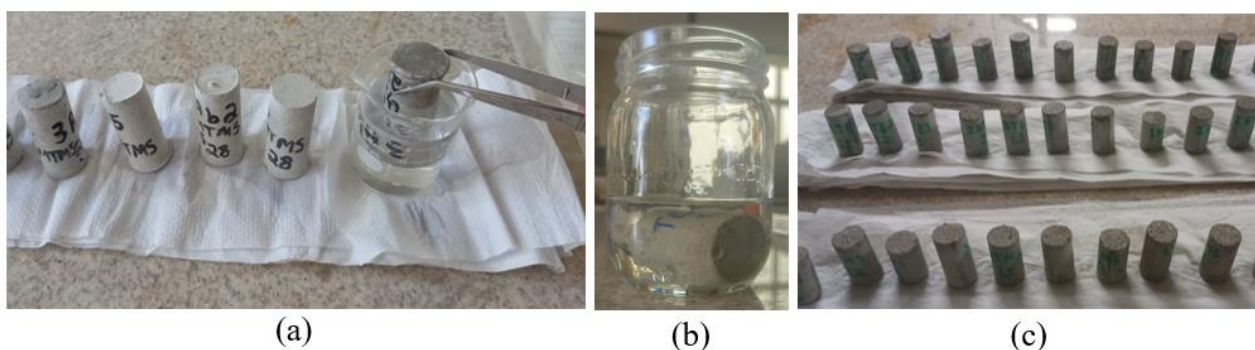


Figura 5. 6 – (a) e (b) recobrimento das amostras de pasta de cimento a partir da imersão em solução de sílica híbrida por 90 s (c) amostras recobertas e secas em condições ambientais por 24h

5.1.3 Caracterização dos materiais

Os revestimentos hidrofóbicos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para isto, as superfícies das amostras revestidas foram raspadas com uma lâmina metálica e o pó obtido da raspagem foi embutido num disco de Brometo de Potássio (KBr). Para fins de comparação, caracterizou-se, também, a superfície da amostra de referência.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi feita a partir do preparo das amostras sólidas em uma pastilha feita com Brometo de Potássio (KBr) (90 mg de KBr: 10 mg de amostra), as quais foram analisadas num espectômetro FTIR modelo *Nicolet Summit & Summit PRO, iD1 Transmission*, DTGS KBr, da marca *ThermoFisher*, com resolução de $0,45\text{ cm}^{-1}$, localizado no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologias dos Materiais Sustentáveis (MIS), do Departamento de Engenharia de Transportes, no *campus I* do CEFET-MG. Para os ensaios, realizou-se 32 Scan por pastilha e utilizou-se comprimento de onda na faixa de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

5.1.4 Ensaio de absorção de água por capilaridade

A fim de avaliar a durabilidade das amostras recobertas com sílica hidrofóbica e compará-las às de referência, foram realizados ensaios de absorção de água por capilaridade. Os ensaios tiveram como guia as diretrizes da NBR 9779 – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade (ABNT, 2012), tendo sido adaptados para atender ao tamanho reduzido das amostras (20 mm diâmetro x 40 mm altura). Deste modo, montou-se o aparato mostrado na Figura 5.7. Neste esquema, a parte inferior das amostras é impedida de tocar a face inferior do recipiente e o nível da água é mantido a $(5 \pm 1)\text{ mm}$ acima do fundo (Figura 5.7(c)).

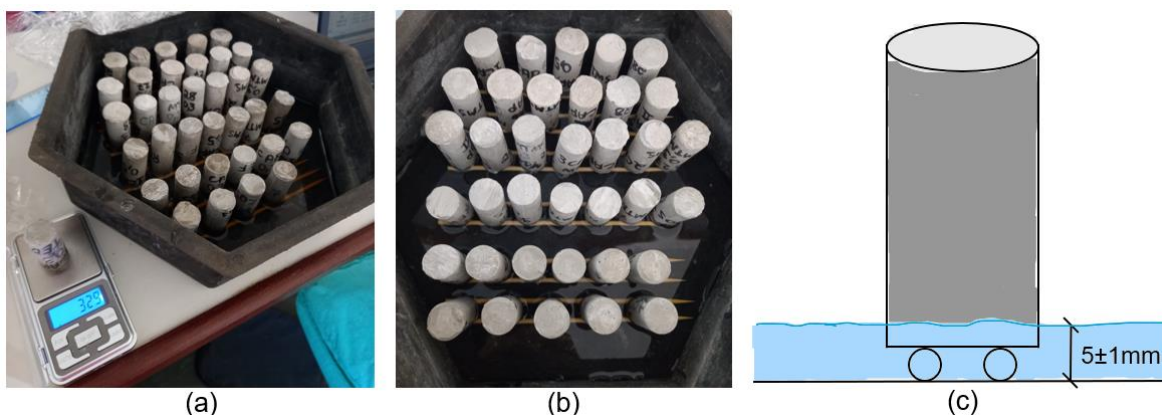


Figura 5. 7 – (a) Aparato para realização do ensaio de absorção de água por capilaridade (b) detalhe e (c) desenho esquemático das amostras colocadas sobre base de madeira sem tocar o fundo do recipiente, com nível de água constante de (5 ± 1) mm (Autora).

Primeiramente, determinou-se a massa seca das amostras (em gramas) e, em seguida, montou-se o aparato experimental descrito acima. A partir disso, foram realizadas novas medidas de massa após 1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 48h e 72h (contadas a partir do contato da amostra com a água). O coeficiente de absorção de água por capilaridade (C , em g/cm^2) foi, então, calculado utilizando-se a Equação 5.11, onde m_s é a massa seca da amostra (g), m_{sat} é a massa saturada da amostra (g) e A é a área da seção transversal da amostra (cm^2). A medida de absorção de água considerada nesta etapa foi a média das medidas de nove corpos de prova. A Figura 5.8 mostra a determinação da massa seca de uma amostra de pasta de cimento por meio de uma balança com precisão de 0,1g.

$$C = \frac{m_{sat} - m_s}{A} \quad (5.11)$$



Figura 5. 8 Determinação da massa seca de uma amostra de pasta de cimento por meio de uma balança com 0,1g de precisão (Autora).

5.1.5 Medida do ângulo de contato

Para determinar a hidrofobicidade das amostras revestidas e compará-las com as de referência, foram realizadas medidas do ângulo de contato (AC) formado entre uma gota d'água e a superfície da amostra. Para isso, três gotas de água, de 30 μ L de volume cada, foram depositadas, por meio de uma pipeta Pasteur, sobre as superfícies de cada uma das amostras de pasta de cimento de referência e daquelas revestidas com sílica MTMS. Da mesma forma, sobre as argamassas de referência e sobre aquelas revestidas com sílica MTMS, sílica IBTES, sílica OTES e sílica TEOS, conforme ilustrado pela Figura 5.9. Após a deposição das gotas, aguardou-se um período de relaxamento de 30 s, para que estas pudessem atingir o equilíbrio (Figura 5.9(c)). Em seguida, as gotas foram ampliadas por meio de uma lente macro (sensor 2MP, 1600x1200 pixels) e fotografadas por uma câmera digital. Tendo como base o método da linha tangente descrito por Srinivasan *et al.* (2011) e utilizado por Arabzadeh *et al.* (2017), linhas tangentes foram desenhadas na interface sólido-líquido (SL) e líquido-gás (LG), conforme mostrado na Figura 5.10, e os ângulos de contato foram medidos por meio de um software AutoCAD (AutoCAD 2024, Autodesk). Por fim, determinou-se a média dos três valores de ângulo de contato medidos em cada amostra.

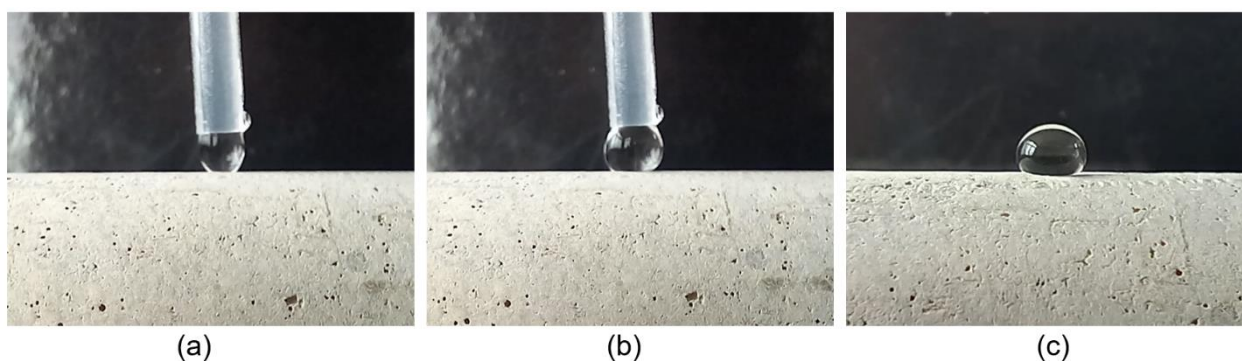


Figura 5. 9 – Deposição de gota d'água com volume de 30 μ L sobre superfície de argamassa revestida com sílica híbrida OTES (Autora).

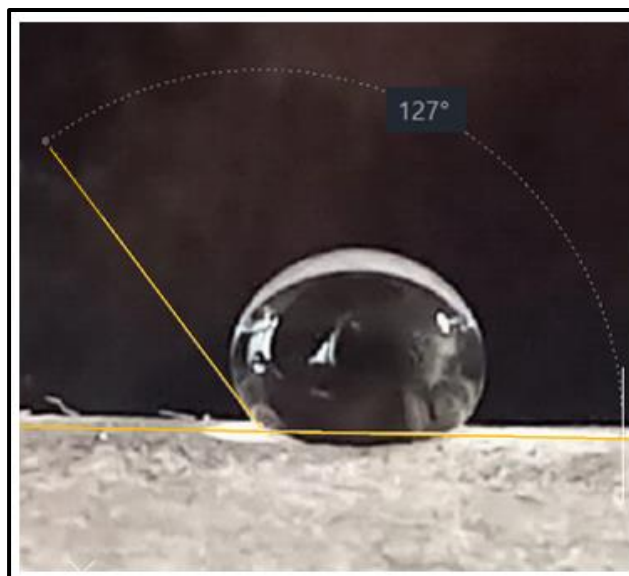


Figura 5. 10 – Medida do ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície sólida a partir do método da linha tangente, adaptado de Srinivasan (2011). Medida realizada por meio do software AutoCAD 2024 (Autora).

5.1.6 Medida da profundidade de carbonatação

As argamassas revestidas com os diferentes tipos de sílica híbrida sol-gel tiveram sua profundidade de carbonatação determinada por meio da aspersão de solução de fenolftaleína. As amostras revestidas com sílica híbrida MTMS tiveram sua frente de carbonatação medida após intervalos de exposição de 45 dias e 90 dias, durante os quais as amostras foram expostas a diferentes condições ambientais, apresentadas nas Tabelas 5.6 e 5.7 do subtópico 5.3. Os valores foram comparados aos das amostras de referência expostas sob as mesmas condições e durante o mesmo intervalo de tempo.

Ao final de cada período de exposição, as amostras foram rompidas longitudinalmente, tendo sua face interior borrifada, logo em seguida, com solução de fenolftaleína a 1%, conforme recomendado pelo RILEM CPC-18 (RILEM,1988). Após isto, foram feitos registros por meio de uma câmera digital. As imagens foram registradas decorridos 30s da deposição de fenolftaleína, tendo sido tratadas digitalmente, de modo a aumentar seu contraste. A profundidade de carbonatação foi determinada através do software de imagens AutoCAD 2024 (Autodesk), conforme ilustrado na Figura 5.11. Como parâmetro de escala, considerou-se a largura de cada amostra igual a 20 mm. Deste modo, medindo-se a largura da imagem e a profundidade da carbonatação, foi possível determinar o valor de profundidade, em milímetros. A profundidade de

carbonatação adotada foi a média de três medidas feitas em lugares distintos da imagem.

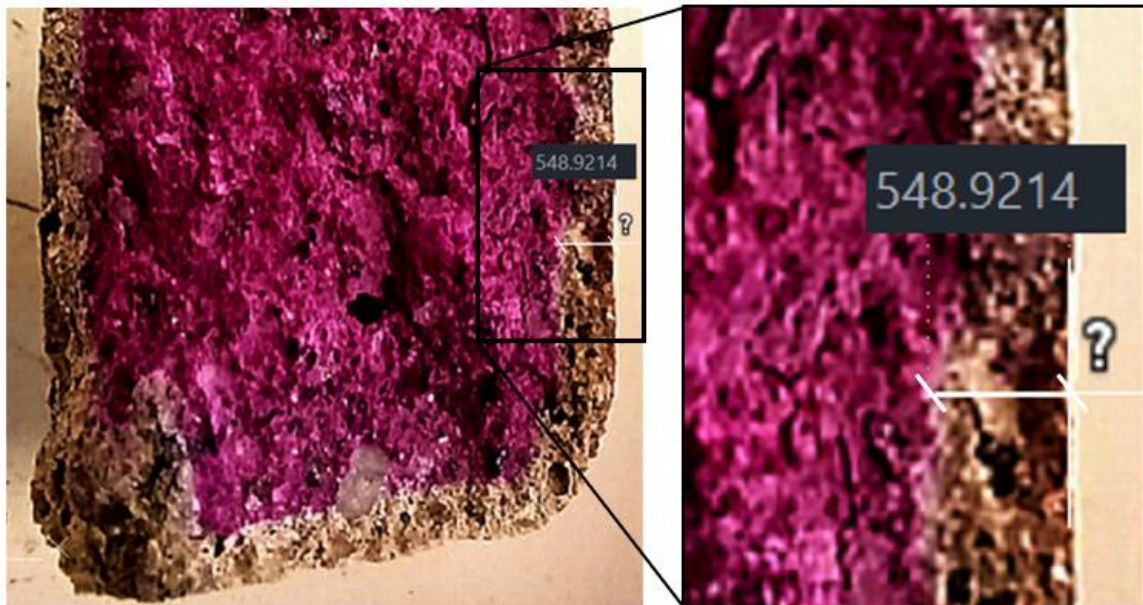


Figura 5. 11 – Exemplo de medida da profundidade de carbonatação das amostras ensaiadas a partir de software AutoCAD 2024 (Autodesk) (Autora).

No caso excepcional da amostra de sílica híbrida MTMS exposta às intempéries por 90 dias, a medida da profundidade de carbonatação foi feita da seguinte maneira: mediu-se a espessura da região carbonatada (cinza) e a espessura da camada externa em magenta (Figura 5.12). Ao final, ambos os valores foram informados. Como nas demais amostras, os valores são a média de três medidas realizadas em diferentes lugares da imagem.

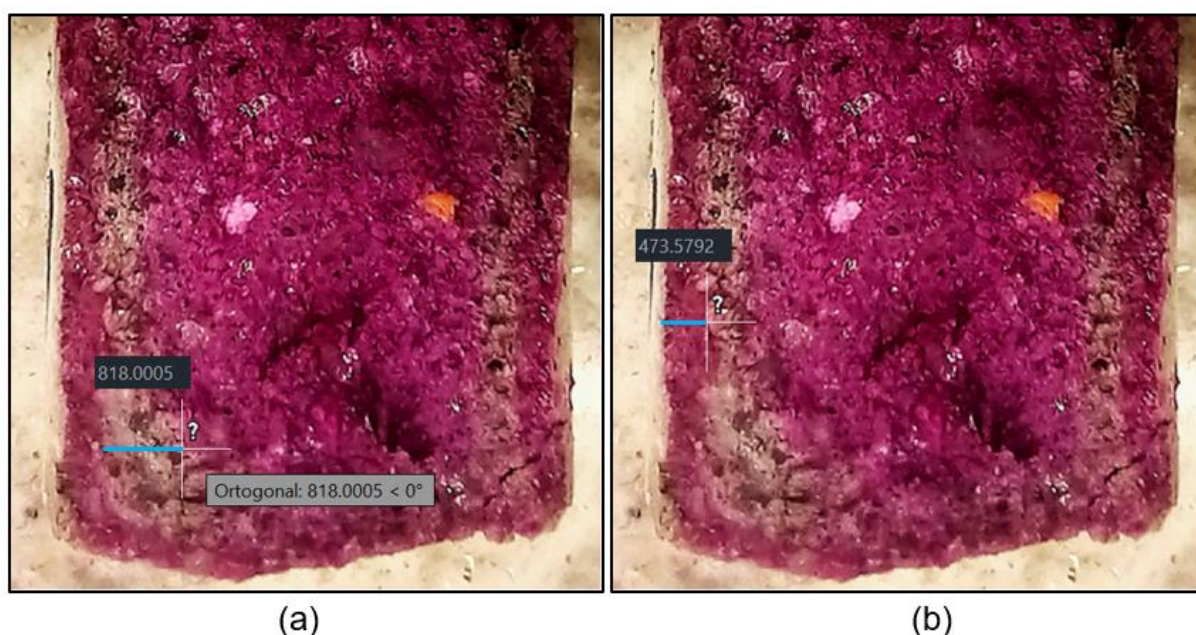


Figura 5. 12 – Medida da profundidade de carbonatação da amostra revestida com sílica híbrida MTMS e exposta por 90 dias às intempéries. Medida feita com o auxílio do software AutoCAD 2024 (Autodesk) (Autora).

A fim de se determinar a frente de carbonatação em idades mais tardias, as amostras revestidas com sílica híbrida à base de IBTES e OTES foram medidas após nove meses de exposição. Nos três primeiros meses, a exposição se deu sob as condições estabelecidas nas Tabelas 5.8 e 5.9. Nos seis meses restantes, sob condições ambientes, com umidade relativa média de 62,8%.

5.2 Adições hidrofóbicas

A segunda parte da presente tese contempla os estudos acerca do uso da sílica híbrida MTMS como adição cimentícia, visando a redução da absorção capilar do material e um potencial aumento da resistência mecânica, conforme reportado na literatura por Chen *et al.* (2018).

5.2.1 Obtenção de sílica híbrida sólida e moída

Após a síntese de sílica híbrida MTMS via rota sol-gel, o restante do material não utilizado no revestimento de pastas e argamassas foi armazenado em local reservado, sob condições ambientes, a fim de que pudesse completar as reações de hidrólise e de policondensação, passando do estado de solução (sol) para o estado sólido (gel). Uma vez gelificado, o material foi colocado na estufa a 100°C, a fim de evaporar o álcool e a água residuais. Em seguida, foi moído com a ajuda de um almofariz e um pilão, tendo sua área superficial,

tamanho e volume de poros determinados a partir da sorção de gás nitrogênio e do método BET. A Figura 5.13 mostra a sílica híbrida MTMS ainda em solução, com aspecto turvo (a) gelificada (b), (c) e (d) e moída (e).

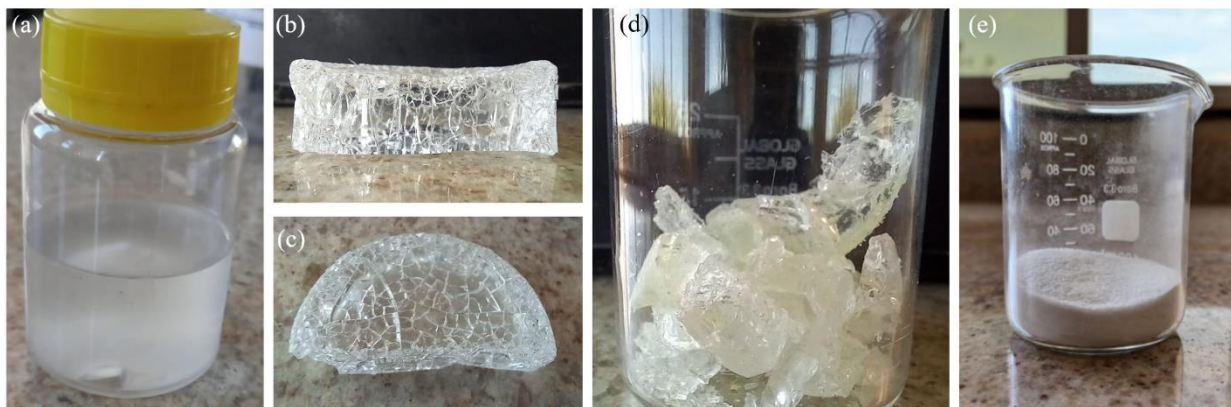


Figura 5. 13 – Sílica híbrida MTMS (a) em solução, com aspecto turvo; (b), (c) e (d) gelificada e (e) moída (Autora).

Um dos motivos pelos quais se optou por realizar o estudo de adição apenas com a sílica híbrida à base de MTMS é o fato de que as demais sílicas não solidificaram propriamente, não tendo sido possível reduzi-las à forma de pó. Neste caso, as cadeias orgânicas destas sílicas, à base de IBTES ou OTES, dificultaram as próprias reações de policondensação que ocorrem durante o processo sol-gel, devido à sua maior quantidade de carbonos e, conseqüentemente, a seu maior volume (impedimento estérico) e sua maior hidrofobicidade (repelência dos grupos hidrolisados).

Deste modo, mesmo após meses de secagem ao ar livre ou após dias em estufa a 100°C, o aspecto das sílicas híbridas à base de IBTES e OTES era o de um líquido viscoso, conforme mostrado na Figura 5.14. Portanto, a não solidificação das sílicas, devido à sua própria natureza hidrofóbica frente à reação sol-gel, impossibilitou seu uso como adição cimentícia sob a forma de pó. Neste caso, talvez fosse interessante explorar a adição dos precursores híbridos diretamente à água de mistura da pasta de cimento, tal como reportado na literatura (Feng *et al.*, (2016), Koohestani *et al.*, (2017) e Chen *et al.*, (2020), ou ainda, misturá-los com TEOS, a fim de se obter a condensação completa da sílica.

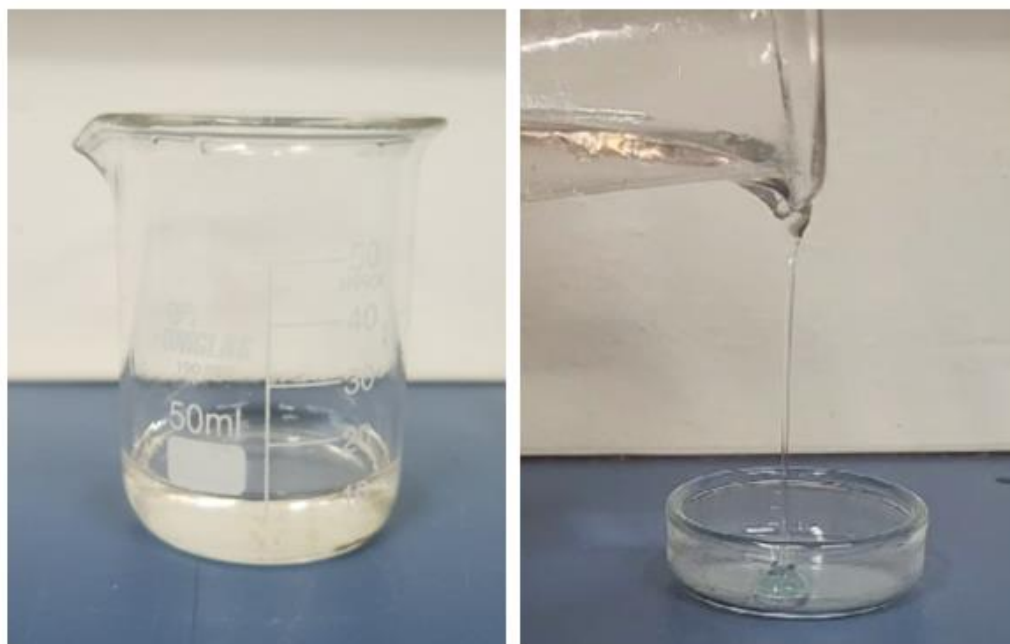


Figura 5. 14 – Aspecto da sílica híbrida à base de OTES após 10 meses de fabricação (Autora).

5.2.2 Preparo dos substratos de pasta de cimento

As pastas de cimento foram preparadas com cimento Portland CP-V ARI Plus (Lafarge/Holcim) e água. A relação a/c adotada foi de 0,3 e a sílica híbrida MTMS moída foi adicionada nos teores de 2%, 4% e 6% de massa de cimento. A fim de melhorar a trabalhabilidade das pastas, utilizou-se 0,3% de superplastificante do tipo policarboxilato (MGlenium 51). As proporções de cada material estão apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3 – Proporção dos materiais utilizados para preparo da pasta de cimento com adição de sílica híbrida MTMS.

Amostra	Adição de sílica MTMS (%)	Cimento (g)	Água (g)	Adição de sílica MTMS(g)	Superplastificante (g)
REF	0	200	60	-	0,6
SH 2%	2	200	60	4	0,6
SH 4%	4	200	60	8	0,6
SH 6%	6	200	60	12	0,6

Para a mistura dos materiais, homogeneizou-se primeiro os sólidos (cimento e sílica híbrida). Em seguida, adicionou-se parte da água e misturou-se a pasta com a ajuda de um misturador elétrico por 30s, à frequência de 750 rpm. A seguir, adicionou-se o restante da água com o superplastificante dissolvido, e

misturou-se tudo por 30s. A Figura 5.14 mostra as etapas do processo de preparo das pastas de cimento com adição.



Figura 5. 15– Preparo das pastas de cimento com adição de sílica híbrida MTMS: (a) materiais; (b) homogeneização dos sólidos (cimento e sílica); (c) adição da primeira parte de água; e (d) mistura mecânica por meio de misturador elétrico a 750 rpm (Autora).

Em seguida, a pasta fresca teve sua consistência determinada pelo ensaio de mini-slump. Para isto, utilizou-se o aparato desenvolvido por Kantro (1980), cujo esquema é mostrado na Figura 5.15.

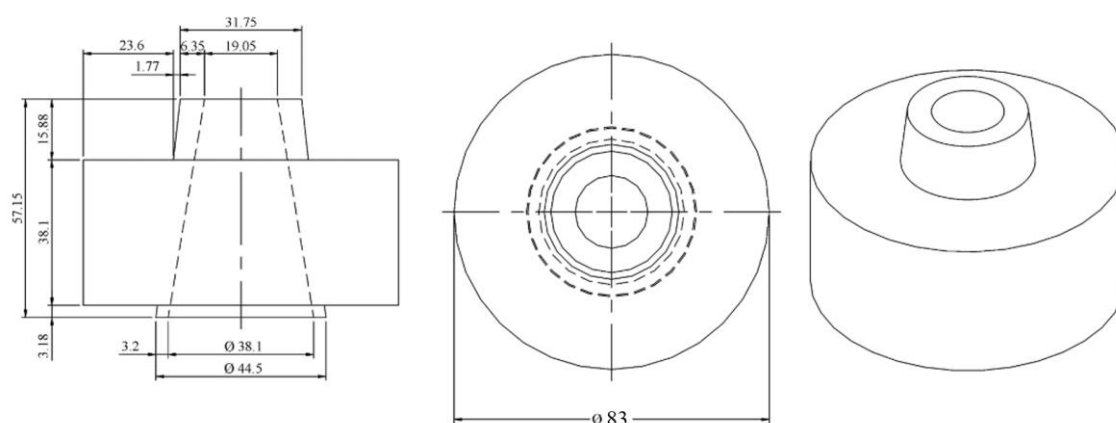


Figura 5. 16 – Esquema do aparato em acrílico desenvolvido por Kanto (1980) para realização do ensaio de mini-slump.

Por fim, as amostras foram moldadas em moldes cilíndricos de policloreto de polivinila (PVC) de dimensões 20mm x 50mm (Figura 5.5), previamente revestidos internamente com desmoldante, tendo sido adensadas e vibradas em uma mesa vibratória por 30s. As amostras foram, então, recobertas com plástico filme, a fim de evitar sua carbonatação. As amostras foram desmoldadas após 24h e colocadas em cura submersa em água com solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a 5%, onde permaneceram por 7 dias. Após o período de cura, tiveram sua base serrada e uniformizada, de modo que sua altura final foi de, aproximadamente, 40mm.

5.2.3 Caracterização dos materiais

- Cimento e adição

O cimento foi caracterizado via fluorescência de raios-X (FRX), picnometria a gás Hélio, sorção de gás nitrogênio (BET) e por granulometria a laser. Desta forma, determinou-se, respectivamente, sua composição química, densidade, área superficial específica, tamanho e volume de poros, e sua granulometria. Por sua vez, a sílica híbrida foi caracterizada por sorção de gás nitrogênio, difração de raios-X e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Com isto, determinou-se sua área superficial específica, tamanho e volume de poros, validou-se sua característica amorfa e observou-se suas ligações características e sua ramificação orgânica.

A composição química do cimento CP-V ARI PLUS foi fornecida pelo fabricante, Lafarge/Holcim.

A densidade do cimento foi determinada por um picnômetro a gás Hélio (Quantachrome Instruments, MVP-6DC Multipycnometer Gas Pycnometer), sendo a média de 10 medidas realizadas no aparelho, com coeficiente de variação < 1%. Os ensaios foram realizados no laboratório de Análises Térmicas do PPGEC, no *campus* II do CEFET-MG.

A distribuição granulométrica do cimento foi determinada por um granulômetro a laser, CILAS modelo 1064, por via úmida. Tal equipamento registra o tamanho de partículas na faixa de 0,04 μm a 500 μm .

Pela adsorção gasosa de nitrogênio, a área superficial específica foi determinada por meio do método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o tamanho e volume de poros, por meio do modelo DFT (*density functional theory* – Teoria Funcional da Densidade), o qual é mais indicado para a caracterização de materiais microporosos (menores que 2 nm) que o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (RAVIKOVITCH *et al.*, 1998). A sílica híbrida MTMS e o cimento CP-V foram analisados em um Analisador de Área Superficial e de Tamanho de Poros (Quantachrome Instruments, Nova 2000e), localizado no laboratório de Análises Térmicas do PPGEC, no *campus* II do CEFET-MG.

A difração de Raios-X foi realizada por meio de um Difratômetro Philips-Panalytical, modelo EMPYREAN, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador. O difratômetro varreu as amostras numa faixa de 3° a $90^\circ 2\theta$, numa velocidade angular de $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, com tempo de contagem de 1s. Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi feita a partir do preparo e embutimento das amostras sólidas em um disco feito com Brometo de Potássio (KBr) e analisado num espectômetro FTIR *Nicolet Summit & Summit PRO, iD1 Transmission*, DTGS KBr, da marca *ThermoFisher*, com resolução de $0,45 \text{ cm}^{-1}$, localizado no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologias dos Materiais Sustentáveis (MIS), do Departamento de Engenharia de Transportes, no *campus* I do CEFET-MG. Para os ensaios, realizou-se 32 Scan por pastilha e utilizou-se comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

- Compósitos cimentícios

As pastas de cimento de referência e com diferentes adições de sílica híbrida foram caracterizadas por meio de Difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA/DTG). Desta maneira, determinou-se a estrutura cristalina do material e seus compostos constituintes. Todos os ensaios foram realizados após 7 dias de cura submersa das pastas.

A difração de Raios-X foi realizada por meio de um Difratômetro Philips-Panalytical, modelo EMPYREAN, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador.

O difratômetro varreu as amostras numa faixa de 3° a $90^\circ 2\theta$, numa velocidade angular de $0,06^\circ 2\theta/s$, com tempo de contagem de 1s. Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados no equipamento *Simultaneous Thermal Analyser* (STA), executado da temperatura ambiente à 1000°C com taxa de incremento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar sintético/oxigênio. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologias dos Materiais Sustentáveis (MIS), localizado no Departamento de Engenharia de Transportes, no *campus I* do CEFET-MG.

5.2.4 Ensaio de resistência à compressão

Para a determinação da resistência à compressão, as amostras com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida MTMS foram rompidas numa prensa universal (EMiC) aos 7 dias de idade, a uma taxa de incremento de 0,2 Mpa por segundo. O valor médio de resistência foi calculado a partir da média de três corpos-de-prova.

5.2.5 Ensaio de absorção de água por capilaridade

Os ensaios de absorção de água por capilaridade realizados nas pastas de cimento com adição seguiram a mesma metodologia dos ensaios realizados nas pastas e argamassas revestidas com sílica, a qual foi detalhada no subtópico 5.1.3.

5.2.6 Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica por meio de ensaio de imersão

No caso das amostras com adição, além dos ensaios de absorção de água por capilaridade, determinou-se, também, a absorção de água por imersão, o índice de vazios e as massas específicas seca e saturada. Adotou-se, para isso, a metodologia descrita na NBR 9778 – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica (ABNT, 2009). As amostras foram secas em estufa a 100°C por 72h e tiveram sua massa seca determinada. Em seguida, foram submersas em água e o conjunto foi introduzido numa dissecadora com vácuo, à temperatura ambiente, para posterior aferição da massa saturada e massa imersa. As medidas de massa saturada e massa imersa foram realizadas após 72h de ensaio. Para o

cálculo da absorção de água por imersão, do índice de vazios e das massas específicas seca e saturada, utilizou-se as equações 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.

$$A = \frac{m_{sat}-m_s}{m_s} \times 100 \quad (5.11)$$

$$I_v = \frac{m_{sat}-m_s}{m_{sat}-m_i} \times 100 \quad (5.12)$$

$$\rho_s = \rho_a \frac{m_s}{m_{sat}-m_i} \quad (5.13)$$

$$\rho_{sat} = \rho_a \frac{m_{sat}}{m_{sat}-m_i} \quad (5.14)$$

Onde:

m_s = massa seca;

m_{sat} = massa saturada;

m_i = massa imersa;

A = absorção de água por imersão;

I_v = índice de vazios;

ρ_s = massa específica seca;

ρ_{sat} = massa específica saturada;

ρ_a = massa específica da água ($1g/cm^3$)

5.3 Avaliação das propriedades após períodos de exposição a diferentes ambientes

A fim de avaliar a durabilidade e a eficácia dos revestimentos de sílica híbrida ao longo do tempo e sob diferentes condições de exposição, as amostras foram divididas em três grupos de exposição distintos: Grupo Intempéries, Grupo Umidade e Grupo Ambiente Fechado.

As amostras do grupo Intempéries foram expostas às condições ambientais externas, estando sujeitas às precipitações, ao vento, à insolação, às variações de temperatura e à umidade relativa do local e período no qual foram expostas; as amostras do grupo Umidade foram acondicionadas em uma câmara

úmida, com umidade constante de $(88,0 \pm 2)^\circ\text{C}$; e as amostras do grupo Ambiente Fechado foram envolvidas em plástico filme e plástico bolha, tendo sido acondicionadas em ambiente interno. No caso das pastas de cimento, o grupo Umidade foi substituído pelo grupo Condições Ambientes, no qual as amostras foram simplesmente deixadas em contato com o ar num ambiente interno e protegido das intempéries. As amostras com adição de sílica MTMS também foram avaliadas ao longo do tempo, porém, de modo simplificado, tendo sido expostas somente às Intempéries.

A exposição das amostras se deu em intervalos de 45 dias e algumas delas foram expostas por dois períodos, totalizando 90 dias de exposição. Após cada período de exposição (45 dias), as amostras foram secas em estufa, a 100°C , até que atingissem constância de massa (Figura 5.16), e novamente ensaiadas quanto à absorção de água por capilaridade e quanto ao ângulo de contato. As exposições e os testes foram realizados entre dezembro de 2021 e março de 2023, em diferentes épocas do ano, conforme detalhado a seguir.



Figura 5. 17 – Amostras de pasta de cimento colocadas para secar em estufa após os 45 dias de exposição, visando a repetição dos ensaios de absorção de água por capilaridade e de medida do ângulo de contato (Autora).

5.3.1 Pastas de cimento revestidas

As pastas de cimento revestidas com sílica híbrida MTMS e as pastas de referência foram expostas por 45 dias, entre dezembro de 2021 e janeiro de

2022, na cidade de Belém-PA. A Tabela 5.4 apresenta os dados das condições ambientais dos três grupos de amostras e a Figura 5.17 ilustra os três ambientes de exposição. Destaca-se que a umidade relativa média (UR média) das amostras submetidas ao Ambiente Fechado não foi medida, pois tal condição de exposição, por sua própria característica, não permitia tal medida.

Tabela 5. 4 – Condições ambientais de exposição das amostras de pasta de cimento (revestidas e de referência) por 45 dias, entre dezembro de 2021 e janeiro de 2022, em Belém-PA (Autora).

Grupo de Amostras	Localização	Período	Substrato	UR média (%)	V _{vento} média (m/s)	Insolação (h/dia)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	T _{média} (°C)	Precipitação em 30 dias (mm)
Intempéries	Belém – Brasil 1°26'24"S 48°26'24"E	Dezembro – Janeiro 2021/2022	Pasta de Cimento	86,5	0,9	4,19	23,2	32,1	27,7	216,5
Condições Ambientais				86,5	-	-	23,2	32,1	27,7	-
Ambiente Fechado				-	-	-	23,2	32,1	27,7	-



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 18 – Ambientes de exposição das pastas de cimento revestidas e de referência: (a) Intempéries (b) Condições Ambientais (c) Ambiente Fechado (Autora).

Decorridos os 45 dias de exposição, as pastas de cimento revestidas com sílica híbrida MTMS foram secas em estufa a 100°C, até que atingissem constância de massa, e novamente recobertas com uma nova camada de sílica híbrida via processo de imersão. Em seguida, foram mais uma vez ensaiadas quanto à absorção de água por capilaridade e quanto ao ângulo de contato.

5.3.2 Pasta de cimento com adição

As pastas de cimento com adição de 0%, 2%, 4% e 6% de sílica híbrida MTMS foram expostas às Intempéries por 45 dias, entre agosto e setembro de 2022, na cidade de Belo Horizonte-MG. A Tabela 5.5 apresenta os dados das condições ambientais às quais as amostras foram expostas e a Figura (5.19(a)) ilustra o ambiente de exposição.

Tabela 5. 5 – Condições ambientais de exposição das amostras com adição de 0%, 2%, 4% e 6% de sílica híbrida (Autora).

Grupo de Amostras	Localização	Período	Substrato	UR média (%)	V _{vento} média (m/s)	Insolação (h/dia)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	T _{média} (°C)	Precipitação em 30 dias (mm)
Intempéries	Belo Horizonte - Brasil 19°56'4"S 43°57'8"E	Agosto – Setembro 2022	Pasta de Cimento	47,8	1,4	7,87	15,8	27,2	21,5	2,7

5.3.3 Argamassas revestidas com sílica à base de MTMS

As argamassas revestidas com sílica híbrida à base de MTMS e as argamassas de referência foram expostas por 45 dias, entre maio e junho de 2022, na cidade de Belo Horizonte-MG, tendo sido separadas em três grupos de exposição, conforme detalhado anteriormente (Grupo Intempéries, Grupo Ambiente Fechado e Grupo Umidade). Após este período, as amostras dos grupos Intempéries e Ambiente Fechado foram, ainda, expostas por novo período de 45 dias, entre agosto e setembro de 2022, em Belo Horizonte-MG, totalizando 90 dias de exposição. As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam os dados das condições ambientais dos três grupos de amostras para 45 dias e 90 dias, respectivamente, e a Figura 5.19 ilustra os diferentes ambientes de exposição.

Tabela 5. 6 – Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre maio e junho de 2022, em Belo Horizonte-MG (Autora).

Grupo de Amostras	Localização	Período	Substrato	UR média (%)	V _{vento} média (m/s)	Insolação (h/dia)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	T _{média} (°C)	Precipitação em 30 dias (mm)
Intempéries	Belo Horizonte - Brasil 19°56'4"S 43°57'8"E	Maio- Junho 2022	Argamassa	57,1	1,09	7,08	16,2	25,6	20,9	38,2
Umidade				88,0 ±2	-	-	16,2	25,6	20,9	-
Ambiente Fechado				-	-	-	16,2	25,6	20,9	-

Tabela 5. 7– Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre agosto e setembro de 2022, em Belo Horizonte-MG (Autora).

Grupo de Amostras	Localização	Período	Substrato	UR média (%)	V _{vento} média (m/s)	Insolação (h/dia)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	T _{média} (°C)	Precipitação em 30 dias (mm)
Intempéries	Belo Horizonte - Brasil 19°56'4"S 43°57'8"E	Agosto – Setembro 2022	Argamassa	47,8	1,4	7,87	15,8	27,2	21,5	2,7
Ambiente Fechado				-	-	-	15,8	27,2	21,5	-

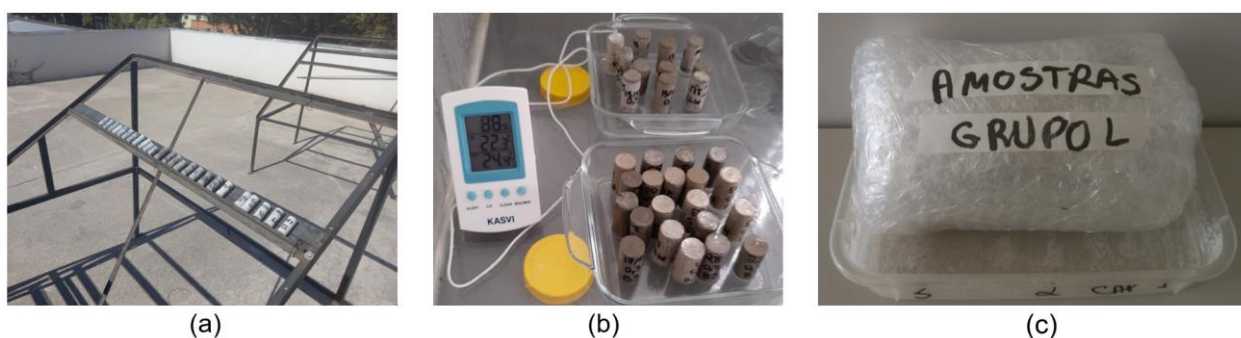


Figura 5. 19 – Ambientes de exposição das pastas de cimento revestidas e de referência: (a) Intempéries (b) Umidade (c) Ambiente Fechado (Autora).

5.3.4 Revestimentos em argamassa à base de diferentes sílicas sol-gel

Numa nova bateria de ensaios, preparou-se novas amostras de argamassa, as quais foram revestidas com diferentes tipos de sílica híbrida sol-gel, tendo como precursores base o MTMS, o IBTES e o OTES. Além destas, também se fabricou sílica sol-gel à base de TEOS. Tais amostras, juntamente com as de referência, foram então expostas por 45 dias, entre dezembro de 2022 e janeiro de 2023, na cidade de Belo Horizonte-MG. As amostras revestidas com sílica IBTES e sílica OTES foram, ainda, expostas por novo período de 45 dias, entre fevereiro e março de 2023, em Belo Horizonte-MG, totalizando 90 dias de exposição. As Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam os dados das condições ambientais dos três grupos de amostras para 45 dias e 90 dias, respectivamente, e a Figura 5.19 ilustra os três ambientes de exposição.

Tabela 5. 8 – Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre dezembro de 2022 e janeiro de 2023, em Belo Horizonte-MG (Autora).

Grupo de Amostras	Localização	Período	Substrato	UR média (%)	V _{vento} média (m/s)	Insolação (h/dia)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	T _{média} (°C)	Precipitação em 30 dias (mm)
Intempéries	Belo Horizonte - Brasil 19°56'4"S 43°57'8"E	Dezembro – Janeiro 2022/2023	Argamassa	74,9	1,03	3,73	19,4	27,3	23,2	437,5
Umidade				88,0 ±2	-	-	19,4	27,3	23,3	-
Ambiente Fechado				-	-	-	19,4	27,3	23,3	-

Tabela 5. 9 – Condições ambientais de exposição das amostras de argamassa (revestidas e de referência) por 45 dias, entre fevereiro e março de 2023, em Belo Horizonte-MG (Autora).

Grupo de Amostras	Localização	Período	Substrato	UR média (%)	V _{vento} média (m/s)	Insolação (h/dia)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	T _{média} (°C)	Precipitação em 30 dias (mm)
Intempéries	Belo Horizonte - Brasil 19°56'4"S 43°57'8"E	Fevereiro – Março 2023	Argamassa	61,1	1,23	6,94	21,0	29,8	25,4	136,2
Umidade				88,0 ±2	-	-	21,0	29,8	25,4	-
Ambiente Fechado				-	-	-	21,0	29,8	25,4	-

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados e a discussão da tese de doutorado. Ele se divide em subtópicos que tratam, cada qual, de um estudo desenvolvido a partir da metodologia apresentada no capítulo 5.

6.1 Durabilidade de pastas de cimento revestidas com sílica híbrida sol-gel à base de MTMS

6.1.1 Ensaios de absorção de água por capilaridade

A Figura 6.1 apresenta as curvas de absorção de água por capilaridade das amostras recém revestidas com sílica híbrida MTMS e das amostras de referência, com relação água/cimento de 0,3 (Figura 6.1(a)) e 0,5 (Figura 6.1(b)), e submetidas à cura submersa por 7 e 28 dias. Por sua vez, as Figuras 6.2 e 6.3 apresentam a absorção de água pelas mesmas amostras, porém, após o período de exposição de 45 dias (dezembro-janeiro de 2021/2022) diante das condições ambientais descritas na Tabela 5.4 do subtópico 5.3.1.

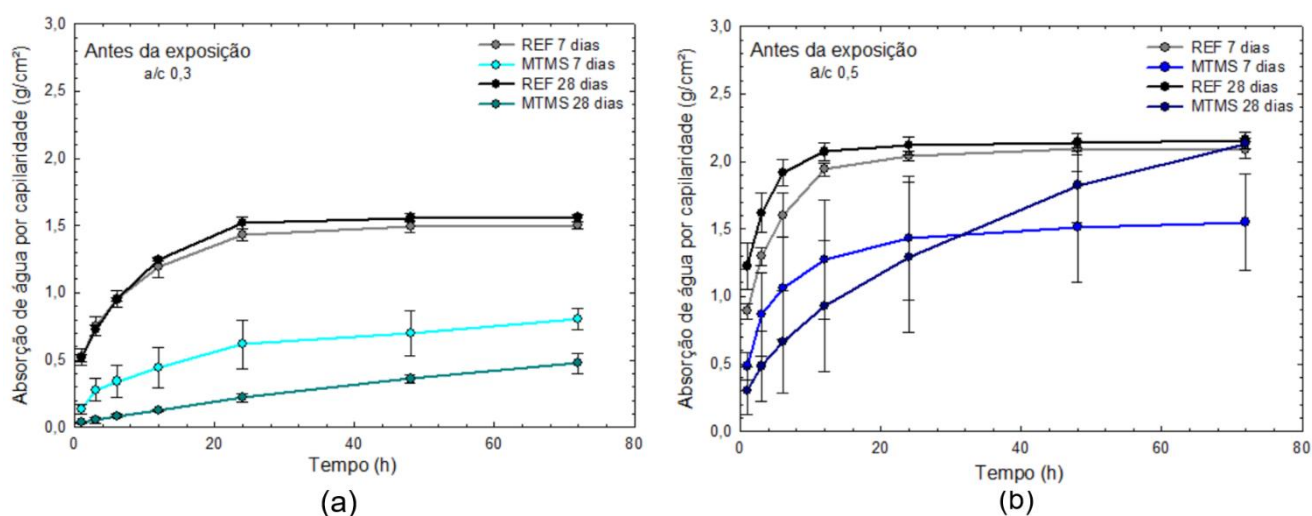


Figura 6. 1 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS e por aquelas de referência, com relação a/c de 0,3 (a) e 0,5 (b), curadas por 7 dias e por 28 dias (Autora).

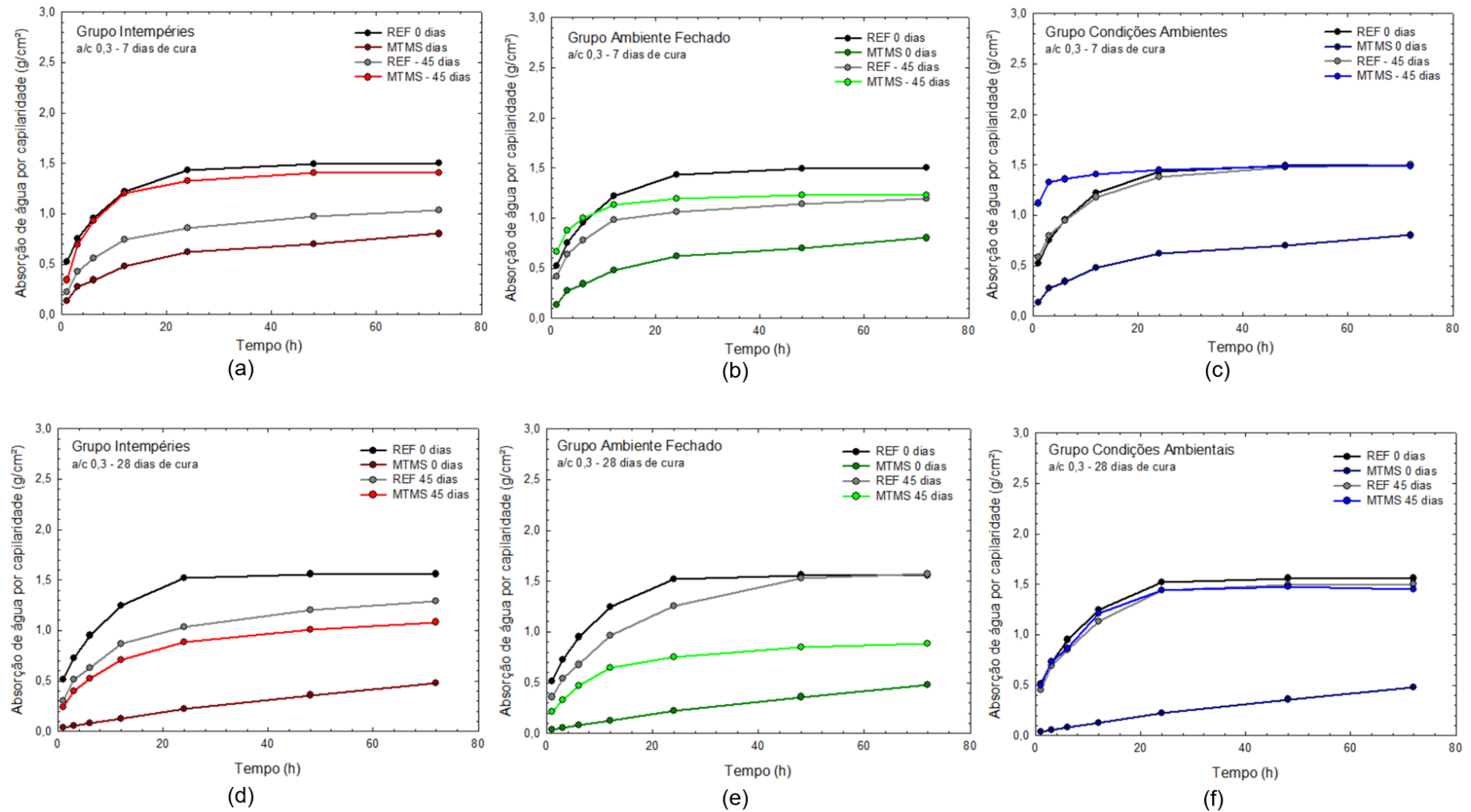


Figura 6. 2 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS e por aquelas de referência, com relação a/c de 0,3, curadas por 7 dias e por 28 dias antes da deposição (0 dias) e após 45 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries, 7 dias, (b) Grupo Ambiente Fechado, 7 dias e (c) Grupo Condições Ambientais, 7 dias; (d) Grupo Intempéries, 28 dias, (e) Grupo Ambiente Fechado, 28 dias e (f) Grupo Condições Ambientais, 28 dias (Autora).

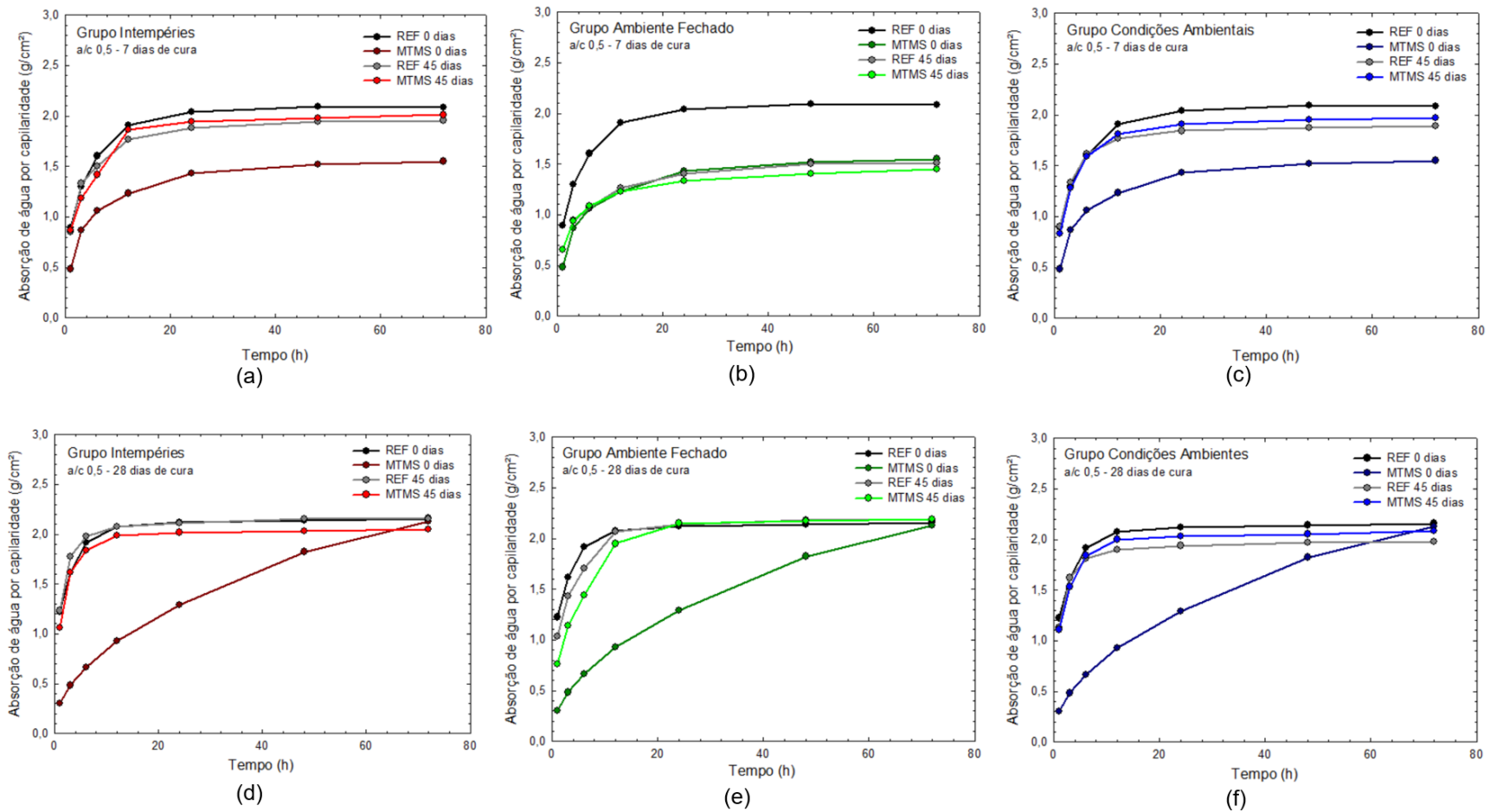


Figura 6. 3 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS e por aquelas de referência, com relação a/c de 0,5, curadas por 7 dias e por 28 dias após 45 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries, 7 dias, (b) Grupo Ambiente Fechado, 7 dias e (c) Grupo Condições Ambientais, 7 dias; (d) Grupo Intempéries, 28 dias, (e) Grupo Ambiente Fechado, 28 dias e (f) Grupo Condições Ambientais, 28 dias (Autora).

A análise da Figura 6.1 permite concluir que a presença do revestimento de sílica híbrida possibilitou a redução da absorção capilar nas amostras revestidas, se comparado às amostras de referência. Nota-se que, após 72h de ensaio, as pastas com a/c 0,3, curadas por 7 e 28 dias antes da deposição do revestimento, absorveram, em média, 46,6% e 69,4% menos água que as de referência, respectivamente. Por sua vez, para o mesmo período de teste, as pastas com a/c 0,5, curadas por 7 e 28 dias, absorveram, em média 25,7% e 1,2% menos água que as amostras de referência, respectivamente.

É provável que a variação na absorção capilar das pastas revestidas tenha relação com sua retração química. Isto porque, uma vez depositado, o revestimento de sílica híbrida se espalha pela área superficial acessível das amostras, secando logo em seguida. Deste modo, fissuras de retração que venham a ocorrer após a deposição do material estarão desprotegidas. A Figura 6.4 mostra a deposição de uma gota d'água sobre a região subsuperficial de uma pasta de cimento revestida com sílica híbrida MTMS, a 1,2 mm da superfície revestida hidrofóbica. A pasta pertence ao grupo Condições Ambientes, tendo sido exposta por 45 dias (relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias). Observa-se que, diferentemente do que ocorre na superfície, na região subsuperficial a gota é completamente absorvida pelo material cimentício. Isto indica que o revestimento hidrofóbico não é suficiente para repelir a água no interior da amostra quando se expõe uma parte fraturada do material cimentício.



Figura 6. 4 – Gota d'água depositada sobre região subsuperficial (1,2 mm abaixo da superfície) de pasta de cimento revestida com sílica híbrida à base de MTMS. Amostra exposta por 45 dias às Condições Ambientes (Grupo CA) (Autora).

Para as pastas com a/c 0,3, a maior eficácia das amostras de 28 dias com relação às de 7 dias, antes da exposição, pode estar relacionada ao maior grau

de hidratação e à maior estabilidade da pasta de 28 dias em termos de retração autógena e química, possibilitando um fechamento parcial dos poros capilares. Pela análise da Figura 6.1(a), nota-se que a diferença na absorção de água entre as pastas MTMS 7 dias e MTMS 28 dias aumenta nas primeiras 24h e segue paralela ao longo do tempo, tendendo a t_{7dias} e t_{28dias} , sendo t o tempo no qual cada amostra absorverá a mesma quantidade de água da respectiva referência, de modo que $t_{7dias} < t_{28dias}$. Nota-se, também, pela altura das barras de erro, que as medidas de absorção dos corpos-de-prova de 28 dias são mais homogêneas, o que confirma sua maior estabilidade.

No caso das amostras com relação a/c de 0,5 e 7 dias de idade, a menor eficácia com relação às pastas de a/c 0,3 pode ser explicada devido à maior porosidade e maior retração química observada nas pastas de a/c 0,5, uma vez que a quantidade de água evaporada para o meio externo, neste caso, é maior (SINGH *et al.*, 2015; PIASTA e ZARZYCKI, 2017). Conforme apontam Li *et al.* (2019b), a retração química de pastas de cimento aumenta com o aumento da relação a/c para o mesmo tempo de hidratação. O aumento desta retração é evidenciado pelo aumento das barras de erro das amostras revestidas e com a/c 0,5, as quais apontam uma maior variação nas medidas de absorção para um mesmo registro no tempo.

Quanto às pastas de a/c 0,5, curadas por 28 dias, a Figura 6.1(b) indica que sua absorção capilar ultrapassou a absorção das pastas de 7 dias, tendo sido quase a mesma das pastas de referência ao final do ensaio. Porém, tal como as pastas de 7 dias, nota-se que as medidas de absorção dos corpos-de-prova variaram bastante em cada ponto registrado, o que é um forte indício de que a retração química ocorreu de maneira significativamente não-homogênea, tendo sido mais expressiva em alguns CPs e menos em outros.

Deste modo, observa-se que, para pastas de cimento, a retração química (e a retração autógena no caso das pastas de a/c 0,3) prejudicam a atuação do revestimento de sílica híbrida à base de MTMS, sendo tal dano mais expressivo quanto maior for a relação a/c da pasta.

A análise das Figuras 6.2 e 6.3 permite avaliar a absorção de água pelas pastas de cimento revestidas com sílica híbrida MTMS após 45 dias de

exposição a diferentes condições ambientais. A Figura 6.2 mostra que o revestimento das amostras com relação a/c 0,3 e curadas por 7 dias perdeu totalmente sua eficácia após o período de exposição. Isto foi observado nos três grupos, isto é, Intempéries, Ambiente Fechado e Condições Ambientais. É possível notar que, no grupo Intempéries, a absorção das amostras revestidas foi mesmo superior à das amostras de referência, o que pode ter ocorrido devido a uma maior retração durante o tempo de exposição e a uma maior presença de fissuras.

No caso das amostras com 28 dias de cura, os grupos Intempéries e Ambiente Fechado absorveram, em média, 15,9% e 43,8% menos água que suas respectivas referências ao final do ensaio. A maior eficácia das amostras revestidas e mantidas sob Ambiente Fechado pode estar ligada ao menor grau de retração destas, uma vez que seu acondicionamento as preservou de variações higrotérmicas, o que reduziu a abertura de microfissuras não-protegidas pelo revestimento. Por sua vez, as amostras do grupo Intempéries apresentaram uma absorção capilar levemente inferior à das amostras de referência, o que indica que, sob condições ambientais de temperatura média igual a 27,7°C e precipitação total de 324,7 mm, o revestimento de sílica à base de MTMS ainda conseguiu atuar na repelência da água capilar, porém de maneira não mais eficaz como anteriormente à exposição.

A Figura 6.3 indica que nenhuma das amostras revestidas com sílica híbrida com relação a/c de 0,5 conseguiu repelir a água capilar após os 45 dias de exposição, independentemente do ambiente ao qual foram expostas. A falta de eficácia do revestimento utilizado nas amostras de a/c 0,5 é explicada pela expressiva retração química e, agora, também de origem higrotérmica, observadas, sobretudo, nas amostras dos grupos Intempéries e Condições Ambientais. A Figura 6.5 evidencia tal fato, revelando as numerosas fissuras observadas nas amostras dos grupos I e CA após os 45 dias de exposição. Nelas, é possível notar como as gotas d'água penetram as fissuras.

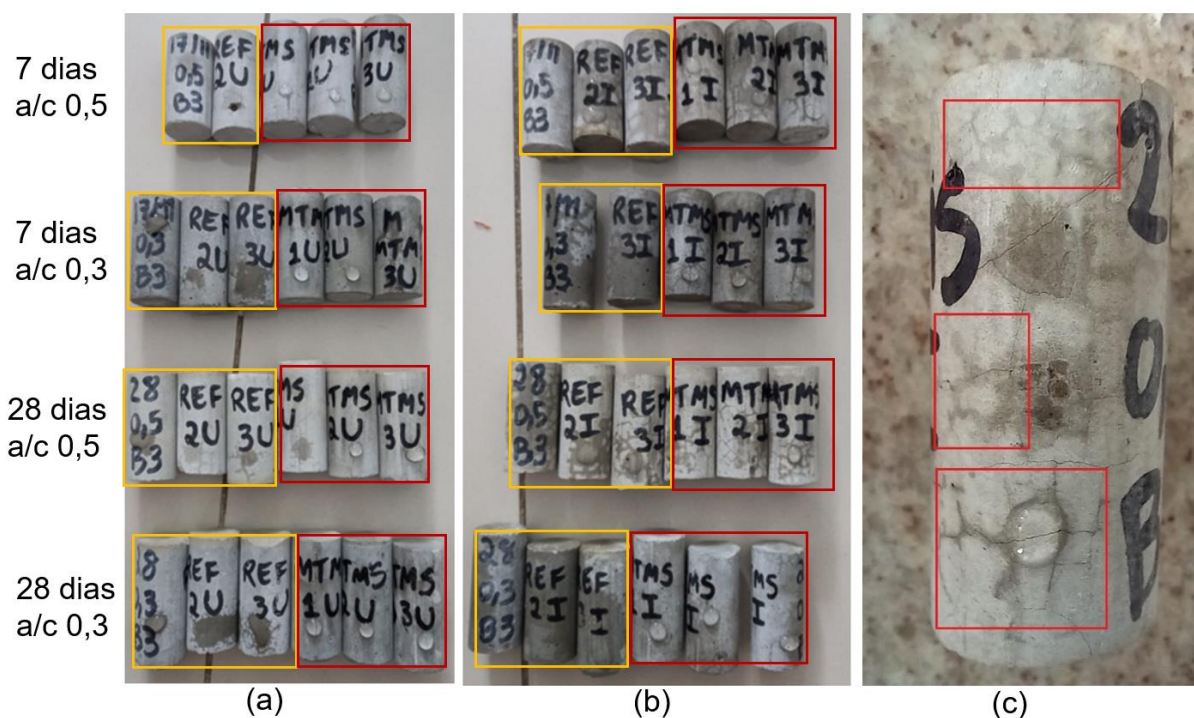


Figura 6. 5— Pastas de cimento: referência (REF-amarelo) e revestidas (MTMS-vermelho), expostas a (a) Condições Ambientes e (b) Intempéries por 45 dias. Relações a/c de 0,3 e 0,5, curadas por 7 e 28 dias. (c) Fissuras em uma das amostras revestidas, expostas às Intempéries (a/c 0,5, curada por 28 dias) (Autora).

6.1.2 Reaplicação do revestimento de sílica híbrida após o período de exposição das amostras

Transcorridos os 45 dias de exposição, as amostras revestidas foram novamente recobertas a partir de nova imersão em solução recém preparada de sílica híbrida sol-gel, por 90s. As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 trazem os resultados de absorção de água por capilaridade pelas amostras dos grupos Intempéries, Ambiente Fechado e Condições Ambientes, respectivamente, recobertas uma segunda vez.

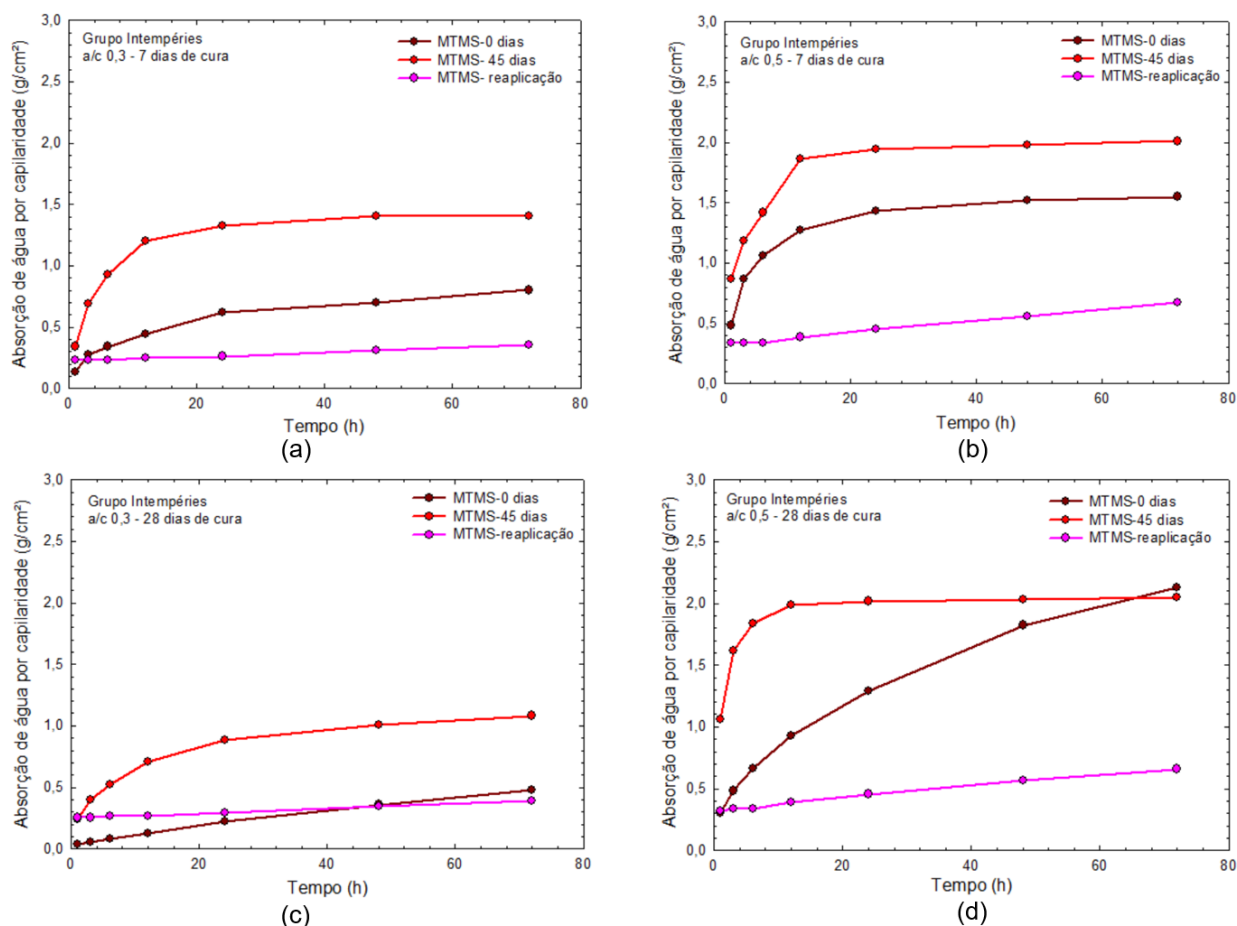
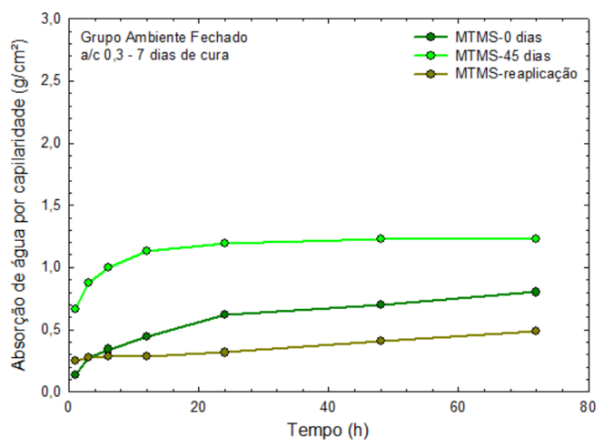
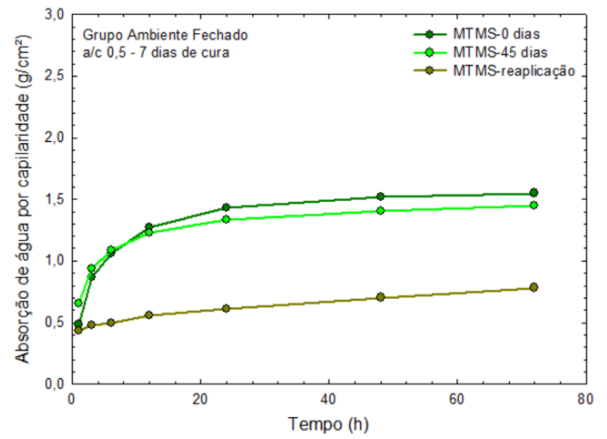


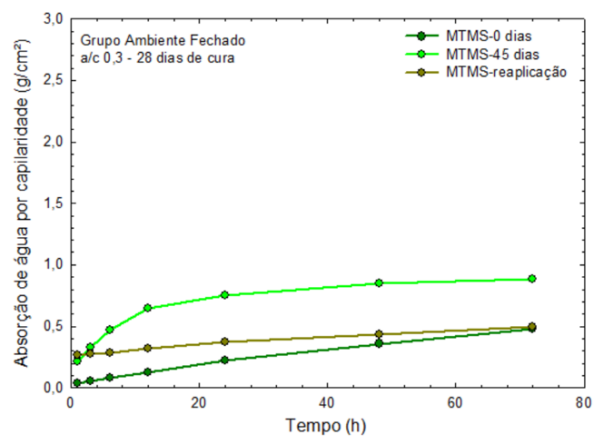
Figura 6. 6 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS antes da exposição, após 45 dias de exposição às Intempéries e após novo recobrimento. (a) a/c de 0,3 – 7 dias de cura submersa; (b) a/c de 0,5 – 7 dias de cura submersa; (c) a/c de 0,3 – 28 dias de cura; e (d) a/c de 0,5 – 28 dias de cura (Autora).



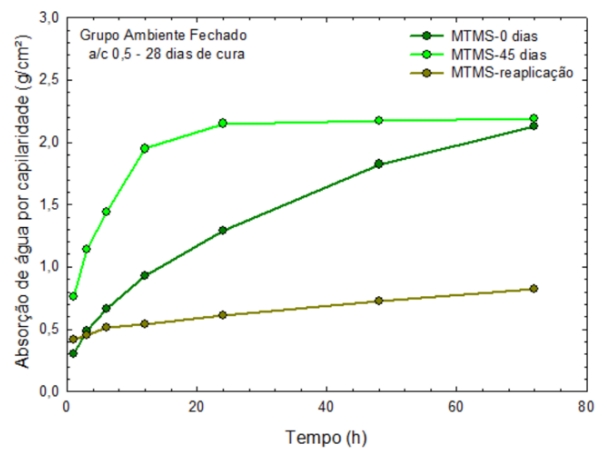
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6. 7 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS antes da exposição, após 45 dias de exposição a um Ambiente Fechado e após novo recobrimento. (a) a/c de 0,3 – 7 dias de cura submersa; (b) a/c de 0,5 – 7 dias de cura submersa; (c) a/c de 0,3 – 28 dias de cura; e (d) a/c de 0,5 – 28 dias de cura (Autora).

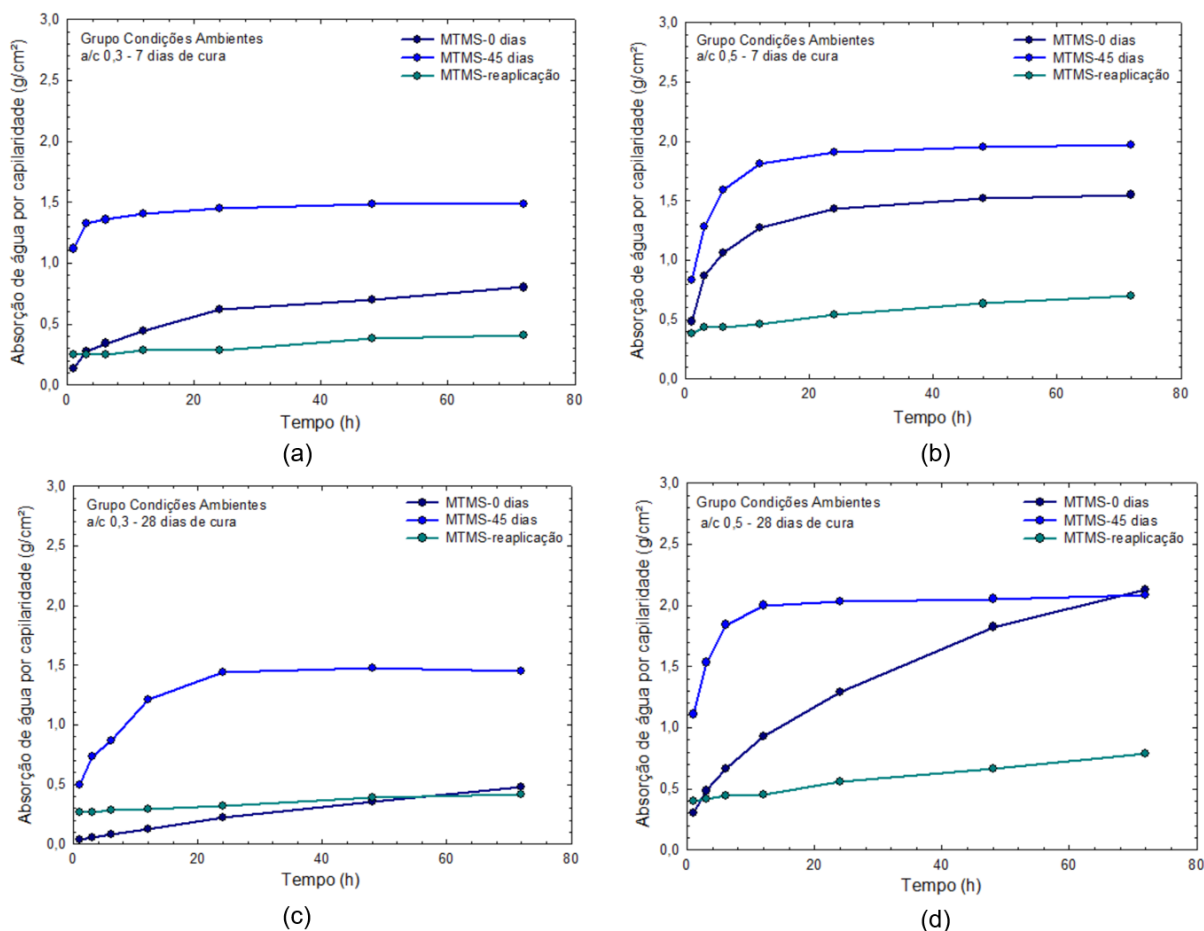


Figura 6. 8 – Absorção de água por capilaridade pelas pastas revestidas com sílica MTMS antes da exposição, após 45 dias de exposição às Condições Ambientais e após novo recobrimento. (a) a/c de 0,3 – 7 dias de cura submersa; (b) a/c de 0,5 – 7 dias de cura submersa; (c) a/c de 0,3 – 28 dias de cura; e (d) a/c de 0,5 – 28 dias de cura (Autora).

A partir da análise das Figuras 6.6, 6.7 e 6.8, observa-se que um novo recobrimento das amostras já revestidas com sílica híbrida MTMS reduziu significativamente a absorção capilar de todas elas, independentemente do grupo de exposição ao qual pertenciam (Intempéries, Ambiente Fechado ou Condições Ambientais), da relação a/c (0,3 ou 0,5) ou do tempo de cura (7 ou 28 dias). É provável que, neste caso, a nova camada de sílica hidrofóbica tenha penetrado nas fissuras e microfissuras abertas devido às retrações química e às variações higrotérmicas, de modo que as novas amostras foram capazes de repelir água capilar desde o interior da pasta, o que elevou sua capacidade hidrofóbica.

No caso das amostras com relação a/c 0,5, a absorção de água após 72h de ensaio variou na faixa de 0,658-0,823 g/cm². No caso das amostras com relação a/c 0,3, este valor ficou entre 0,357 e 0,495 g/cm². Nota-se que os

menores valores de absorção capilar foram registrados nas amostras expostas às Intempéries, justamente aquelas que apresentaram a maior retração e fissuração ao final do período de exposição.

De acordo com Ran *et al.*, (2019) e Zhao *et al.*, (2022), a diferença entre os revestimentos hidrofóbicos à base de silanos e os impermeabilizantes tradicionais é que a maioria dos silanos possui uma estrutura molecular reduzida. Por isso, é mais fácil para estes materiais adentrarem em fissuras ou poros capilares e cobrirem a superfície com uma camada hidrofóbica, a qual reduz a possibilidade da água de entrar na matriz cimentícia por meio da força capilar das fissuras. Isto corrobora com a tese de que o revestimento híbrido tenha impermeabilizado as fissuras desde o seu interior. Neste sentido, poderia se pensar que a eficácia destes revestimentos seria potencializada em edificações antigas, com a presença de fissuras mais estáveis e de longa data (ZARZUELA *et al.*, 2023).

A tese de que a segunda camada de revestimento hidrofóbico tenha penetrado no interior das fissuras de retração também encontra respaldo na melhoria da eficácia do revestimento com relação ao período anterior à exposição. Nota-se que, para os três grupos de exposição, a segunda camada de recobrimento reduziu a absorção de água de maneira mais expressiva nas amostras com relação a/c 0,5, cujo grau de fissuração era maior que as de a/c 0,3. No caso das amostras de a/c 0,3, houve uma maior redução de absorção capilar nas amostras curadas por 7 dias, enquanto as amostras curadas por 28 dias foram as únicas nas quais a segunda camada de revestimento somente recuperou a eficácia da amostra no tempo 0 dias (antes da exposição). Isto pode estar atrelado ao fato de que estas eram mais estáveis em termos de retração química na idade de 0 dias.

6.1.3 Medida do ângulo de contato

A Figura 6.9 mostra os ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS antes e após 45 dias de exposição em ambiente fechado. Além deles, a Figura mostra ainda os ângulos de contato das mesmas amostras, obtidos após a reaplicação da sílica

híbrida MTMS. Os valores foram determinados a partir da metodologia descrita no subtópico 5.1.4.

A Figura 6.10 apresenta o aspecto das gotas d'água sobre a superfície das amostras revestidas e de referência após 45 dias de acondicionamento em ambiente fechado. Notou-se que todas as gotas depositadas sobre as amostras de referência foram adsorvidas, não sendo possível medir seu ângulo de contato. Neste caso, fica caracterizado o comportamento hidrofílico das pastas de referência, de modo que o modelo de Bico é adequado para explicá-lo (Figura 4.3(b)). Nestas pastas, os poros superficiais absorveram 100% do volume de água das gotas depositadas, de modo que a elevada energia superficial favoreceu tal absorção.

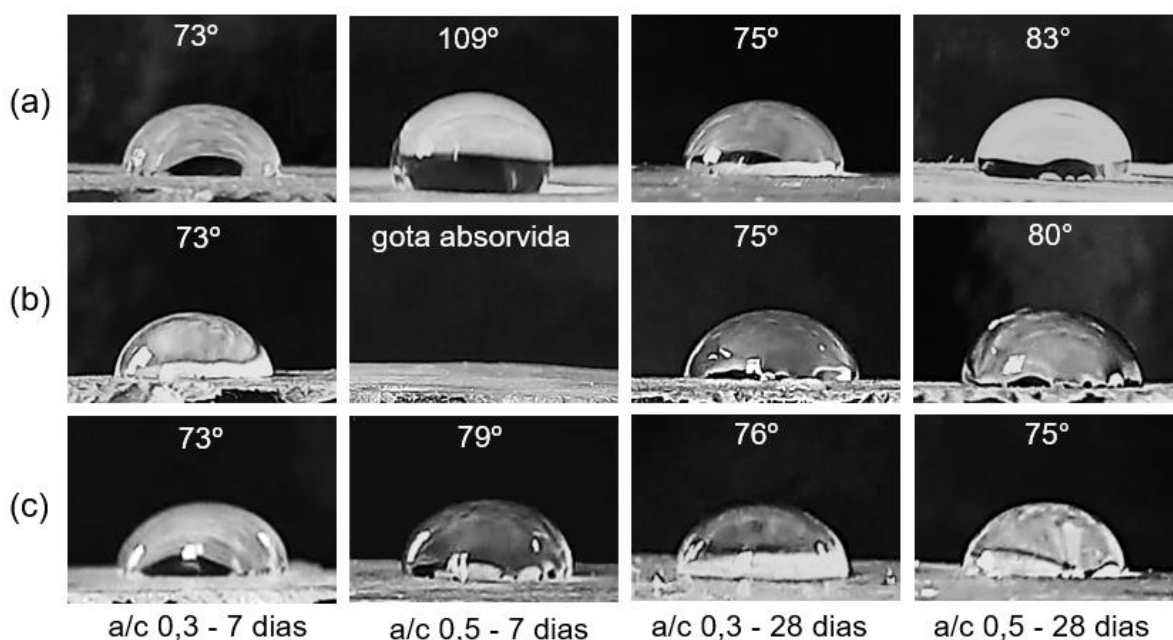


Figura 6. 9– Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS (a) antes da exposição, (b) depois da exposição em Ambiente Fechado, e (c) após a reaplicação da sílica MTMS. Relações a/c de 0,3 e 0,5 e dura submersa por 7 dias e 28 dias (Autora).

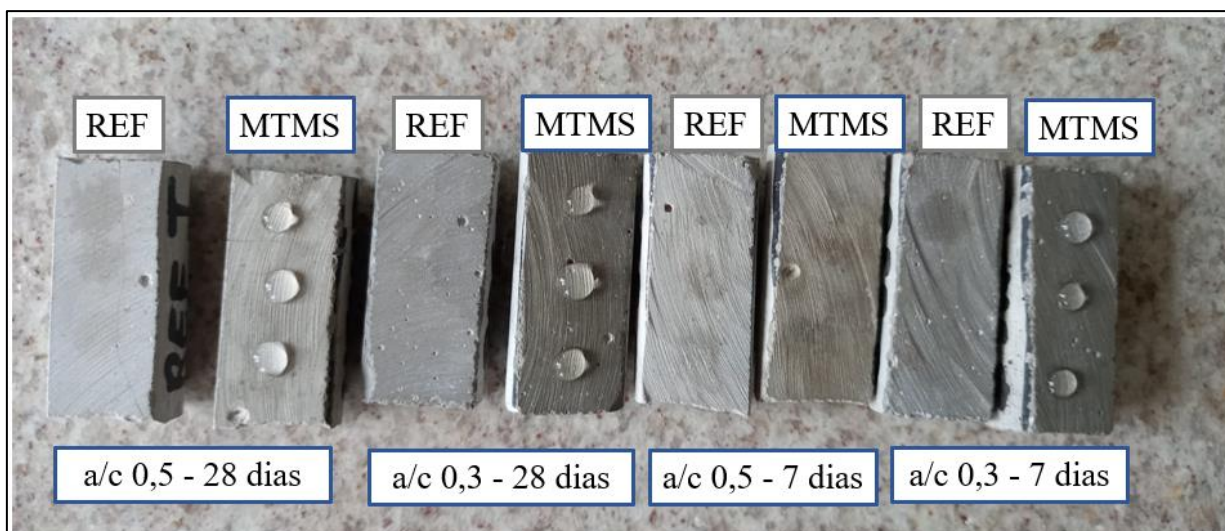


Figura 6. 10 – Aspecto das gotas d'água depositadas sobre a superfície das amostras do grupo Ambiente Fechado após 45 dias de exposição. Relações a/c de 0,3 e 0,5 e dura submersa por 7 dias e 28 dias (Autora).

A Figura 6.9 indica que, em termos de ângulo de contato, a única amostra revestida que apresentou ângulo de contato $\geq 90^\circ$ foi a de relação a/c 0,5, curada por 7 dias. As demais, apesar de terem sido revestidas por um filme hidrofóbico de sílica MTMS, apresentaram um comportamento intermediário entre o modelo de Bico e o modelo de Cassie-Baxter modificado para superfícies hidrofóbicas, no sentido de que certo volume de água poderia ter adentrado os poros superficiais e a baixa energia superficial do revestimento hidrofóbico poderia ter impedido esta absorção somente de modo parcial. Por outro lado, ao se analisar os ângulos de contato após o período de 45 dias de acondicionamento em Ambiente Fechado, a única amostra cujas gotas foram absorvidas foi, precisamente, aquela com relação a/c 0,5 e 7 dias de cura. Neste caso, conforme ilustra a Figura 6.10, tal amostra se comportou como as amostras de referência. Tal como no caso da absorção capilar, isto pode ter tido a ver com a maior retração desta amostra, em específico, de modo que, quando ela foi revestida uma segunda vez, o ângulo de contato foi restaurado, apesar de apresentar um valor inferior ao ângulo inicial.

Com exceção da amostra a/c 0,5, 7 dias, as demais não tiveram seus ângulos de contato modificados após 45 dias de exposição. Isto provavelmente se deve ao fato destas amostras terem sido acondicionadas em Ambiente Fechado, tendo sido preservadas dos efeitos das Intempéries e da Umidade Relativa local, a exemplo do que ocorreu com as amostras dos demais grupos.

Os baixos valores de ângulo de contato ($< 90^\circ$) podem ser explicados pelo maior tamanho e quantidade de poros superficiais das amostras de pasta de cimento, em comparação a argamassas, as quais, mesmo revestidas por um material hidrofóbico, poderiam absorver uma parte do volume de água das gotas depositadas. Tal estado de molhabilidade superficial poderia ser melhorado a partir do desenvolvimento de uma microestrutura superficial otimizada, como aquela fabricada por She *et al.* (2018). Em seu trabalho, os autores utilizaram o processo sol-gel para combinar uma solução de nanopartículas de sílica com um precursor de baixa energia superficial (PMHS), este último contendo um único grupo metil ($-\text{CH}_3$), tal como o MTMS. Neste caso, foi possível alcançar ângulos de contato de $\sim 120^\circ$ em superfícies de concreto. Além de nanosílica, outros materiais como sílica ativa (SA), metacaulim (MK), cinza de casca de arroz e fibras podem ser utilizados para alcançar a microrugosidade hierárquica em materiais cimentícios (FLORES-VIVIAN *et al.*, 2013; MUZENSKI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2018a).

Nota-se que, no caso das amostras de pastas de cimento revestidas com sílica MTMS, o ângulo de contato entre as gotas d'água e a superfície não pareceu ser influenciado pela relação água/cimento nem pelo tempo de cura das amostras, estando mais ligado ao material de baixa energia superficial utilizado e à porosidade superficial.

6.1.4 Considerações finais

O presente capítulo apresentou um estudo acerca de pastas de cimento com relações a/c 0,3 e 0,5 e cura submersa por 7 e 28 dias, as quais foram revestidas com sílica híbrida fabricada à base de MTMS. Observou-se que, com exceção da amostra de a/c 0,5 e cura de 7 dias, a simples deposição do revestimento de sílica MTMS em pastas de cimento não foi capaz de criar uma superfície hidrofóbica, sendo necessário desenvolver uma microrugosidade superficial na pasta, o que poderia ser feito a partir da combinação do revestimento hidrofóbico com um nanomaterial, por exemplo.

Verificou-se, também, que a abertura de fissuras posteriores à aplicação do revestimento compromete significativamente sua eficácia, uma vez que sua ação se limita à superfície da amostra. Por se tratar de materiais frágeis e porosos, que sofrem variações volumétricas ao longo de sua vida e fissuram, os

materiais cimentícios diferem sensivelmente de outros tantos explorados pela literatura e tornados hidrofóbicos a partir de métodos similares.

Por outro lado, devido à sua estrutura molecular reduzida, os revestimentos hidrofóbicos à base de silanos são capazes de penetrar fissuras e poros capilares de maneira mais eficaz do que os impermeabilizantes tradicionais. Com isto, tais materiais representam uma boa alternativa para a impermeabilização de estruturas de concreto antigas, com valor patrimonial e cultural.

Para estruturas novas, porém, devido à maior retração das pastas de cimento nas primeiras idades e à consequente abertura precoce de fissuras, outros meios de impermeabilização devem ser explorados. Um deles seria tornar o material intrinsecamente hidrofóbico, fazendo-o repelir a água desde o seu interior. Isso poderia ser feito a partir da adição de materiais hidrofóbicos durante o preparo do material cimentício. Este estudo será apresentado no subtópico 6.2, a seguir.

Na linha dos revestimentos, esta tese procurou investigar o comportamento da sílica hidrofóbica depositada em argamassas cimentícias para dar continuidade ao estudo. Com isto, objetivou-se contornar os problemas relacionados a retração e química, comumente verificados em pastas de cimento, conforme detalhadamente explorado neste capítulo. Os estudos com substratos cimentícios de argamassas são apresentados nos subcapítulos 6.3 e 6.4 desta tese.

6.2 Avaliação das propriedades de pastas de cimento com adição de sílica híbrida sol-gel à base de MTMS

6.2.1 Caracterização dos materiais

A densidade do cimento Portland CP-V ARI foi determinada por picnometria a gás Hélio e apresentou o valor de 3,154 g/cm³. Tal valor representa a média de 10 medidas, cujo desvio padrão foi de 0,004 e o coeficiente de variação, de 0,1127%. A Tabela 6.1 apresenta a composição química do cimento, determinada por fluorescência de raios-X, e a Figura 6.11 mostra a curva granulométrica do cimento, determinada por meio de granulômetro a laser, por via úmida. A Tabela 6.2 apresenta os resultados de área superficial

específica (BET) e tamanho médio e volume de poros (DFT) dos materiais, enquanto a Figura 6.12 mostra as isotermas de adsorção e dessorção do CP-V ARI e da sílica MTMS. A Figura 6.13 mostra a espectroscopia por FTIR da sílica híbrida MTMS. Por fim, a Figura 6.14 traz a estrutura cristalina da sílica híbrida MTMS, determinada por meio da difração de raios-X.

Tabela 6. 1 – Composição química do cimento Portland do tipo CP-V ARI utilizado na presente pesquisa (Autora).

Óxidos (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Perda ao fogo
	18,11	4,55	3,28	62,53	0,6	2,88	0,14	0,6	5,82

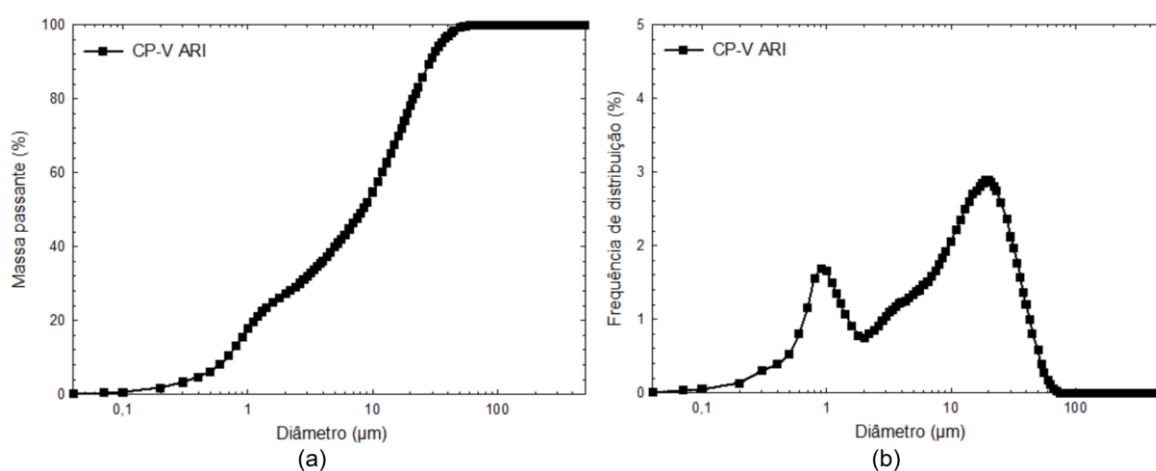


Figura 6.11 – Curvas de distribuição granulométrica (a) (massa passante x diâmetro) e (b) (frequência de distribuição x diâmetro) do cimento CP-V ARI (Autora).

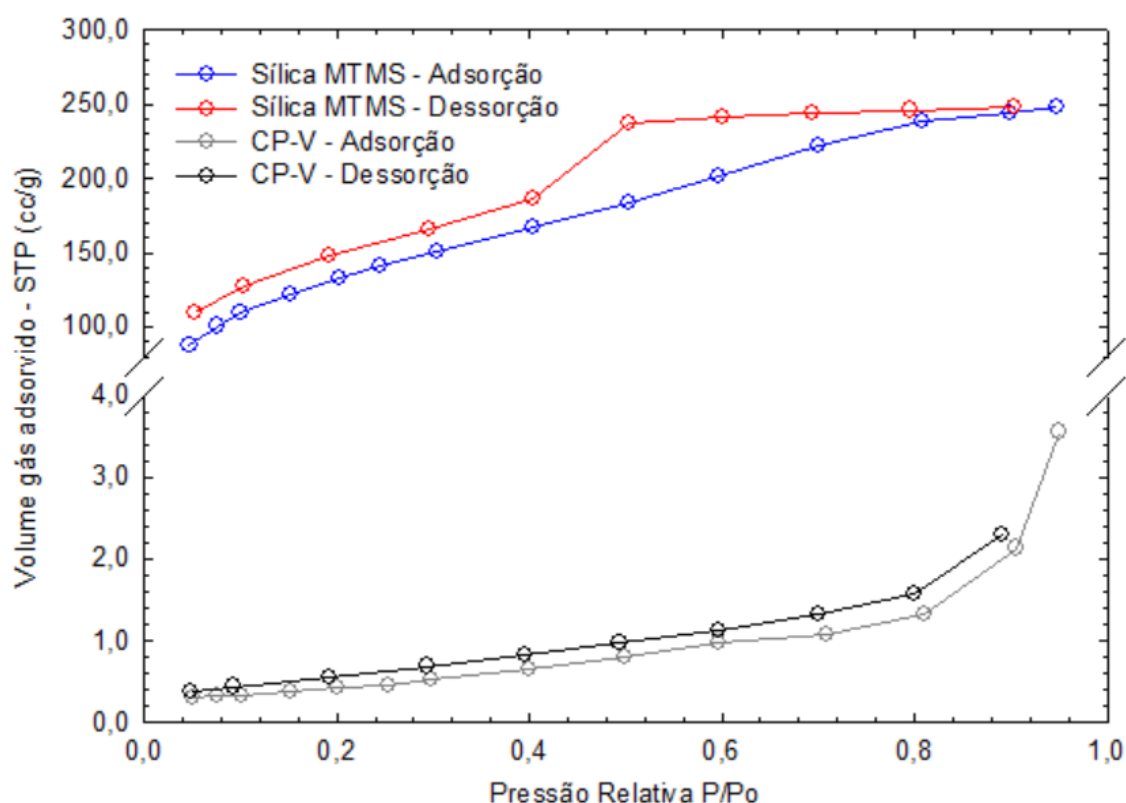


Figura 6. 12– Isotermas de adsorção e dessorção do cimento CP-V ARI e da sílica híbrida à base de MTMS (Autora).

Tabela 6. 2 – Área superficial específica, tamanho médio de poros e volume de poros específico do cimento CP-V ARI e da sílica híbrida MTMS utilizados nesta pesquisa (Autora).

Material	Área Superficial Específica (m ² /g)	Tamanho médio de poros (Å)	Volume de poros (cc/g)
CP-V ARI	1,6	13,85	0,0033
Sílica MTMS	476,8	8,44	0,3536

Os valores de área superficial específica por BET, tamanho de poros e volume de poros específico da sílica híbrida MTMS confirmam a natureza nanoestruturada do material, cuja área superficial é quase 300x a área das partículas de cimento. Tal natureza advém do próprio processo de síntese do material (processo sol-gel), durante o qual há a formação de uma rede tridimensional hierárquica (etapa de gelificação). Nesta etapa, os átomos de silício se ligam aos de oxigênio, formando esta rede tridimensional, de modo que as moléculas de água e álcool (solvente) que participaram do processo de hidrólise ficam presas nos interstícios do material sólido recém-formado. Posteriormente, quando tais líquidos evaporam, formam-se micro e mesoporos residuais, os quais aumentam a área superficial do material e lhe conferem a

característica nanoestruturada e porosa (CARNEIRO *et al.*, 2022). No presente trabalho, tal fenômeno é confirmado pelo tamanho médio e volume de poros da sílica formada, e pelo formato da isoterma de adsorção e dessorção.

A microestrutura porosa teve impacto direto sobre as propriedades no estado fresco e endurecido das pastas de cimento modificadas, o que será aprofundado nos tópicos subsequentes. Por sua vez, o formato da isoterma do cimento CP-V ARI confirmou a presença de mesoporos e macroporos no material anidro, conforme era esperado.

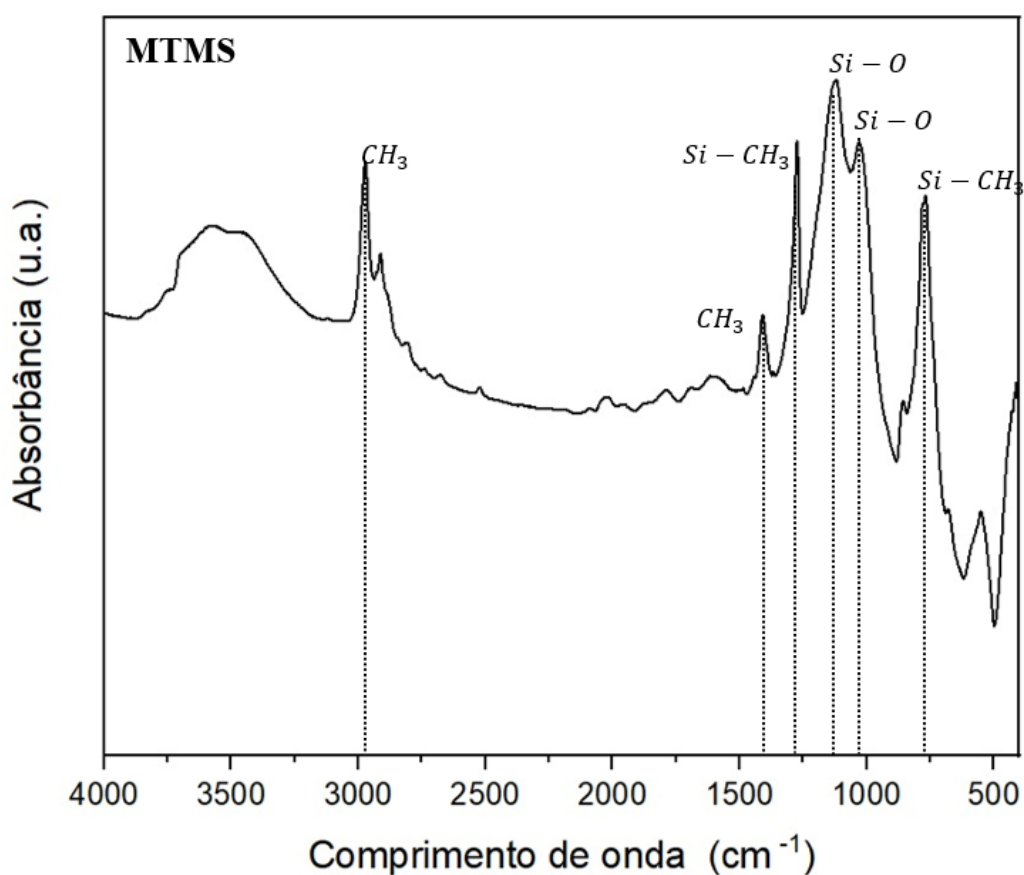


Figura 6. 13 – Espectro por FTIR da sílica híbrida à base de MTMS (Autora).

O espectro por FTIR da sílica MTMS revela suas ligações características, dentre as quais destaca-se a ligação entre o silício e o oxigênio ($Si - O - Si - O$), que pode ser observada vibrando nas bandas 1037 cm^{-1} e 1132 cm^{-1} (LI *et al.*, 2018b) e forma a cadeia inorgânica; e o grupo metil (CH_3), que vibra nas bandas de 1409 cm^{-1} e 2976 cm^{-1} , assim como a ligação $Si - CH_3$ (bandas 781

cm^{-1} e 1273 cm^{-1}) (LI *et al.*, 2018b). Estes representam o grupo orgânico da sílica, isto é, sua parte hidrofóbica.

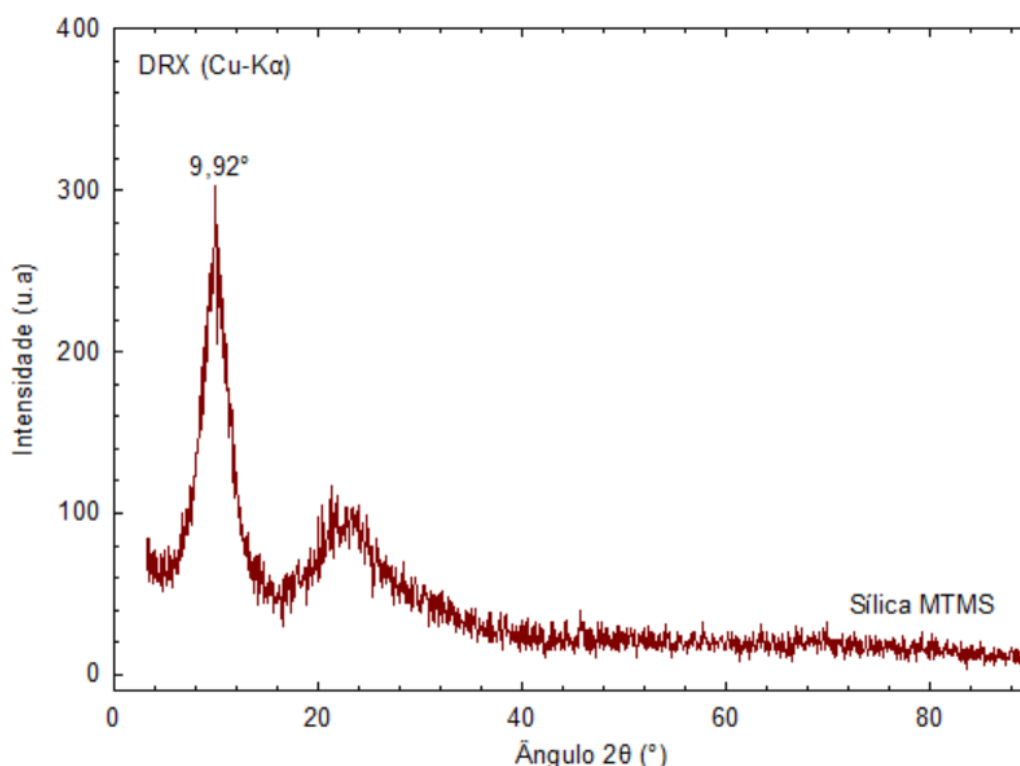


Figura 6. 14 – Difratogramas de raios-X da sílica híbrida à base de MTMS. (Autora).

O difratograma apresentado na Figura 6.13 mostra um pico de difração aos $9,92^\circ$ e um halo amorfo entre 20° e 26° . O halo na região dos 20° , com 2θ máximo em 23° é característico da sílica amorfa, confirmando que o material utilizado é amorfo. Por sua vez, o pico aos $9,92^\circ$ está associado ao espaço, em Ângströms (Å), entre os átomos de silício e os grupos metil do trimetóximetilsilano (MTMS), confirmando a presença deste grupo orgânico no material sintetizado (LANA e SEDDON, 1998).

6.2.2. Ensaio de abatimento por mini-slump

A consistência das pastas foi obtida com o auxílio de uma régua e seus valores são apresentados na Tabela 6.3. Observa-se que a adição de sílica híbrida aumentou a demanda por água e diminuiu a consistência da pasta, conforme era esperado em função de sua microestrutura microporosa e da elevada área superficial específica da sílica híbrida. Isto favoreceu o surgimento de vazios de ar no interior da mistura, o que, posteriormente, culminou no

aumento da porosidade e da permeabilidade da pasta endurecida e no comprometimento das propriedades mecânicas e de durabilidade. A perda de consistência também está relacionada a um inadequado empacotamento das partículas de sílica híbrida com as de cimento, devido, justamente, à aglomeração da sílica. A Figura 6.15 mostra o ensaio de mini-slump realizado na pasta com adição de 2% de sílica híbrida MTMS.

Tabela 6. 3 – Consistência das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição hidrofóbica determinados por meio do ensaio de mini-slump (Autora).

Amostra	REF	SH 2%	SH 4%	SH 6%
Consistência (mm)	55,0	40,0	38,1	38,1



Figura 6. 15 – Ensaio de mini-slump realizado na pasta com 2% de adição de sílica híbrida MTMS (Autora).

6.2.3. Ensaios de resistência à compressão

O gráfico da Figura 6.16 apresenta os resultados de resistência à compressão das amostras com diferentes teores de sílica híbrida à base de MTMS. As amostras foram rompidas aos 7 dias de idade.

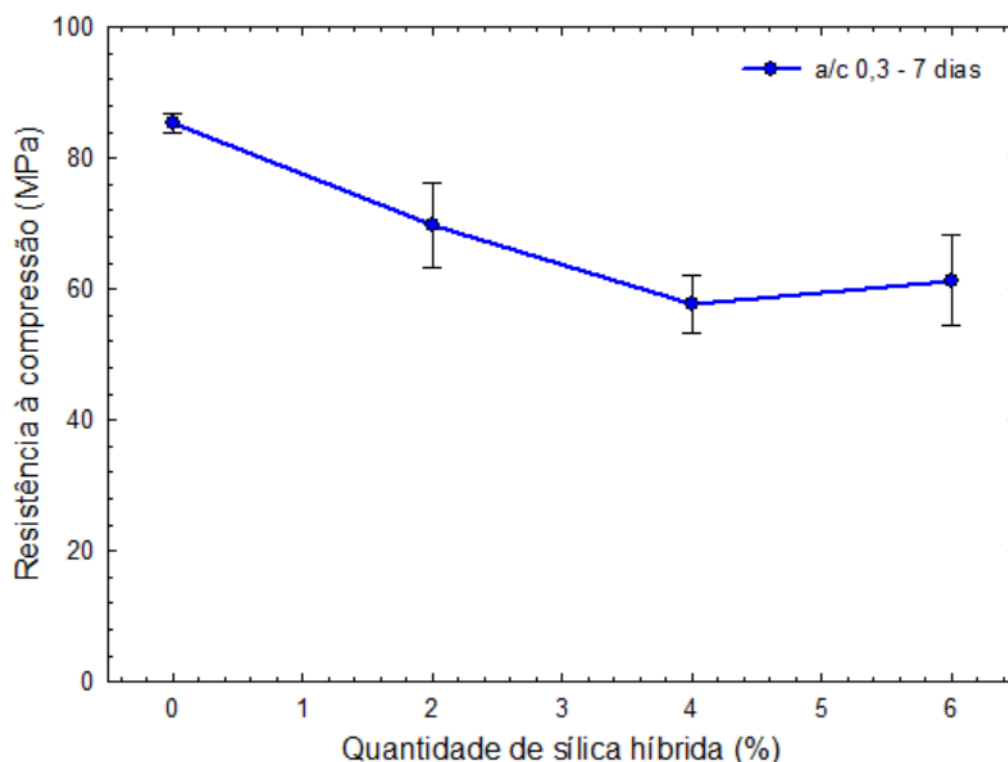


Figura 6. 16 – Resistência à compressão das amostras com diferentes quantidades de sílica híbrida MTMS (SH), aos 7 dias de idade (Autora).

Observa-se que, aos 7 dias de idade, a adição de sílica híbrida MTMS provocou uma redução na resistência à compressão das pastas de cimento, de modo que os valores apresentados pelas pastas com 2%, 4% e 6% de sílica foram de 69,82, 57,66 e 61,31 MPa, respectivamente, contra 85,34 MPa das pastas sem adição. É provável que esta redução tenha tido duas causas: uma de natureza física e outra de natureza química.

O aspecto físico está relacionado à microestrutura nanoestruturada e microporosa da sílica MTMS, a qual resulta na aglomeração do material e num inadequado empacotamento junto às partículas de cimento na matriz cimentícia. Neste caso, os vazios deixados pela sílica e pela falha no empacotamento no estado fresco aumentaram a porosidade da pasta endurecida, o que reduziu a resistência mecânica. Tal fenômeno também foi observado por Feng *et al.* (2016), e a solução encontrada por eles foi adicionar um agente antiespumante à pasta fresca, a fim de reduzir sua porosidade no estado fresco. Por sua vez, o aspecto químico diz respeito ao próprio efeito hidrofóbico da sílica híbrida, cuja cadeia orgânica impede o acesso da água às partículas de cimento anidro. A

discussão sobre este efeito é aprofundada mais a frente, nos resultados de difração de TGA/DTG.

Os resultados de resistência à compressão das amostras expostas às intempéries por 45 dias não são apresentados nesta tese, pois observou-se, nestas amostras, elevado grau de retração e grande presença de microfissuras, tanto nas amostras de referência como naquelas com adição. Deste modo, os valores de resistência foram comprometidos, não sendo possível estabelecer uma análise clara, representativa e fidedigna, neste caso.

6.2.4. Ensaios de absorção de água por capilaridade

A Figura 6.17 expõe as curvas de absorção de água por capilaridade das amostras de pasta de cimento com adição de diferentes quantidades de sílica híbrida à base de MTMS: 0%, 2%, 4% e 6% em relação à massa de cimento. As curvas se referem à absorção capilar registrada antes e depois de 45 dias de exposição às intempéries (de agosto a setembro de 2022) sob as condições descritas na Tabela 5.5 do subtópico 5.3.2. A Figura 6.18 mostra o efeito da dosagem de sílica híbrida MTMS sobre a absorção de água após 24h de ensaio. Por fim, o gráfico da Figura 6.19 expõe a redução relativa da absorção capilar das amostras com 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida, se comparadas à amostra de referência (0% de adição).

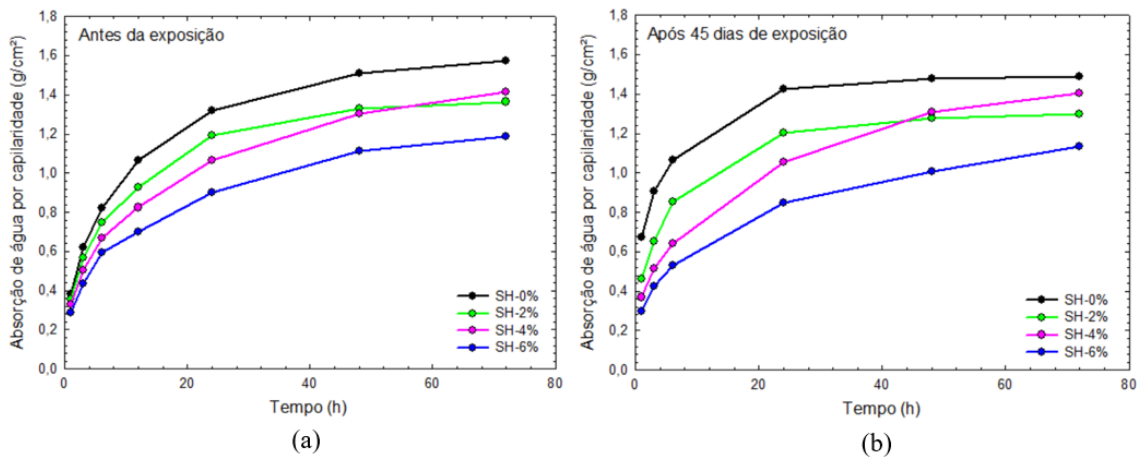


Figura 6. 17 – Curvas de absorção capilar das amostras de pasta de cimento com sílica híbrida MTMS (SH) antes (a) e depois (b) da exposição às intempéries por 45 dias. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).

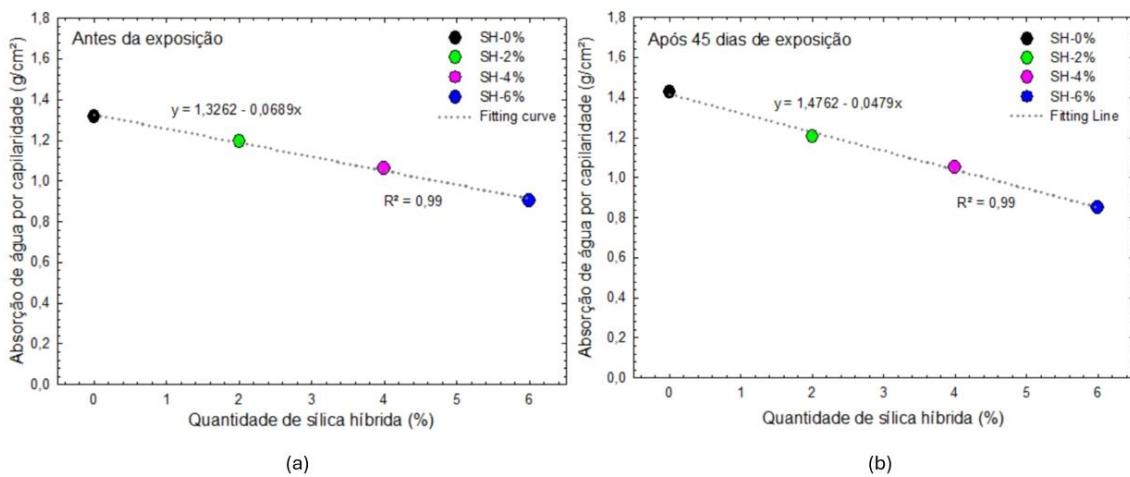


Figura 6. 18 – Efeito da dosagem de sílica híbrida MTMS a absorção de água após 24h de ensaio. Valores registrados antes (a) e após (b) a exposição das amostras às intempéries por 45 dias. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).

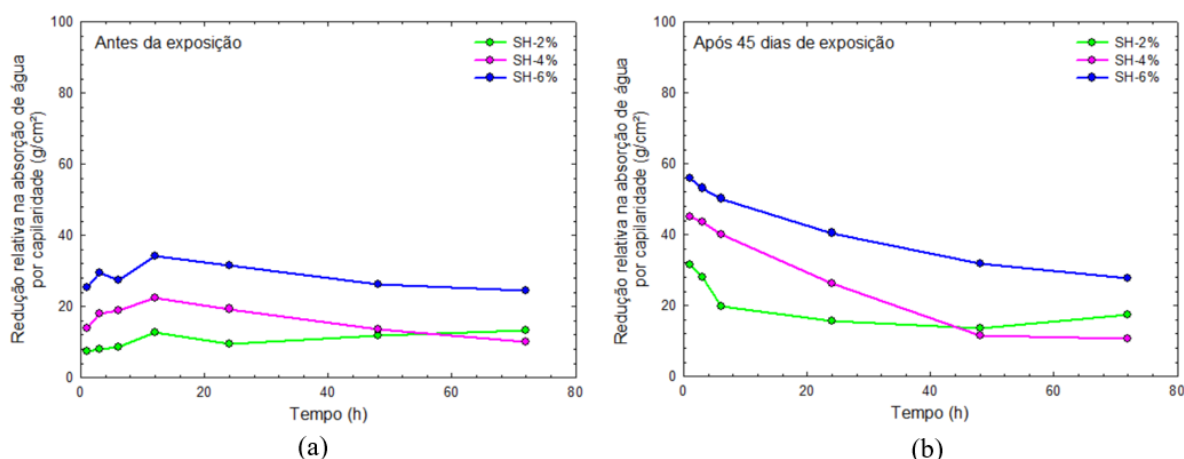


Figura 6. 19 – Redução relativa da absorção de água por capilaridade das amostras com adição de 2%, 4% e 6% de sílica híbrida MTMS (SH), se comparadas à amostra de referência (0% de adição de sílica): (a) antes da exposição e (b) após 45 dias de exposição às Intempéries. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).

A partir da análise das Figuras 6.17, 6.18 e 6.19, é possível notar que a incorporação de sílica híbrida MTMS em pastas de cimento reduziu a absorção capilar por estes substratos. Percebe-se que a redução na absorção de água foi maior à medida em que se aumentou a quantidade de sílica incorporada, de modo que, após 24h de ensaio as amostras com 6% de sílica absorveram 31,6% menos água que as amostras de referência, contra 19,3% e 9,4% por parte das amostras com 4% e 2%, respectivamente, conforme mostra a Figura 6.18(a). Tal comportamento também foi observado nas amostras após os 45 dias de exposição às intempéries, de modo que, para o mesmo período (24h), as amostras com 6% de sílica absorveram 40,5% menos água que as amostras de referência, contra 26,1% e 15,6% por parte das amostras com 4% e 2%, respectivamente, (Figura 6.18(b)).

Nos ensaios de absorção de água por capilaridade, com exceção da parte submersa das amostras (5 mm, conforme Figura 5.7), a qual está submetida ao empuxo da água e à força capilar, o resto da amostra sofre a ação exclusiva dos capilares. Neste contexto, a sílica hidrofóbica incorporada é capaz de repelir tanto mais água quanto maior for sua concentração e dispersão na mistura cimentícia e quanto menor for o tamanho dos poros da pasta endurecida. Esta hidrofobicidade da sílica é intrínseca, e não foi afetada pelas intempéries, ao menos no intervalo de tempo estudado (45 dias).

Os resultados apresentados se encontram de acordo com a literatura. Em seu trabalho, Chen *et al.* (2018) utilizaram partículas de nanosilica superhidrofóbica, constituídas por um grupo orgânico metil ($-\text{CH}_3$), como o estudo desenvolvido aqui, e as adicionaram nas proporções de 1%, 2% e 4% (massa de cimento) em pastas de cimento. Os resultados de absorção de água por capilaridade são apresentados na Figura 6.20. Apesar da unidade de medida de absorção diferir daquela utilizada no presente trabalho, é possível verificar a mesma tendência de redução na absorção capilar à medida em que se eleva o percentual de adição de sílica hidrofóbica na matriz cimentícia.

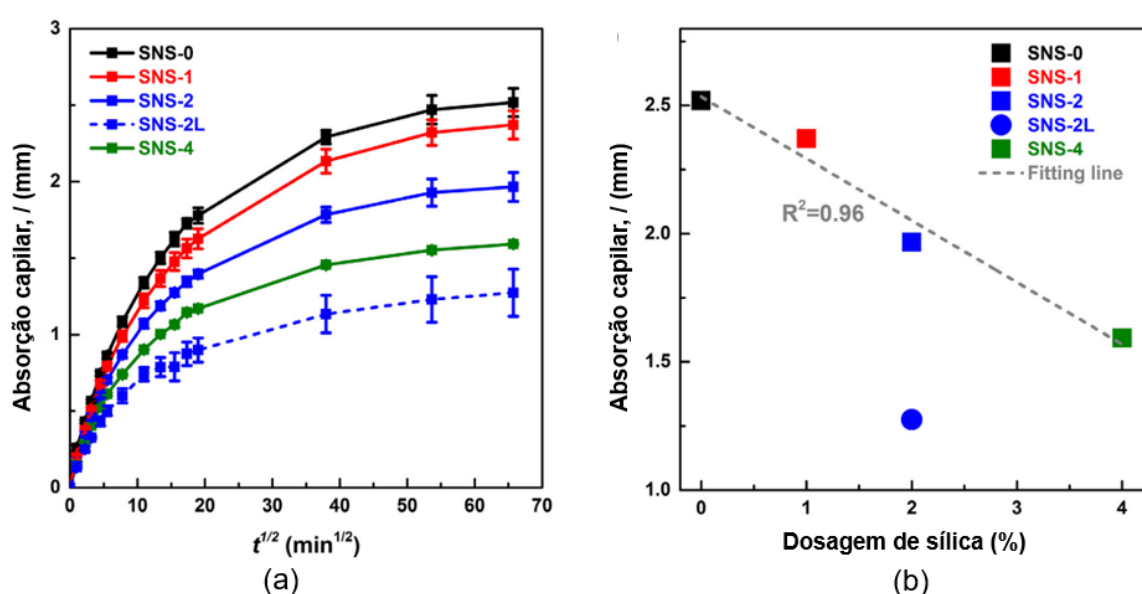


Figura 6. 20 (a) Absorção de água por capilaridade pelas pastas de cimento como uma função da raiz quadrada do tempo de imersão e (b) efeito da dosagem de nanosilica superhidrofóbica sobre a absorção total de água após 3 dias de ensaio (adaptado de CHEN et al., 2018).

Nesta tese, após 72h de ensaio observa-se que a amostra com 4% de adição apresentou uma absorção de água capilar superior à amostra com 2% de sílica incorporada. Esta variação provavelmente se deve a um ineficaz adensamento das amostras com 4% de adição, o que aumentou a porosidade da pasta e provocou uma maior absorção de água. Tal comportamento está de acordo com os resultados de resistência à compressão, nos quais a amostra com 4% de adição também apresentou os piores resultados.

Quanto à redução relativa na absorção capilar, nota-se que, após 45 dias de exposição às intempéries, tal valor foi maior nas primeiras horas de ensaio, se comparado àquele das amostras antes da exposição. Isto pode estar

relacionado à evolução da hidratação da pasta de cimento em idades mais tardias, apesar da presença da sílica híbrida MTMS. Com isto, teria ocorrido um refinamento da rede de poros, com a redução de seu tamanho médio. Neste novo cenário, o efeito hidrofóbico da sílica híbrida MTMS pode ter sido mais relevante, uma vez que sua eficiência é influenciada pelo tamanho médio da abertura dos poros, sendo dependente de sua área e de seu perímetro.

6.2.5. Ensaio de absorção de água por imersão e determinação do índice de vazios e da massa específica

As Figuras 6.21, 6.22 e 6.23 apresentam as curvas de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica seca e saturada, determinados a partir do que preconiza a NBR 9778, com adaptações para o presente trabalho, tendo sido feitas seis medidas ao longo das 72h de ensaio.

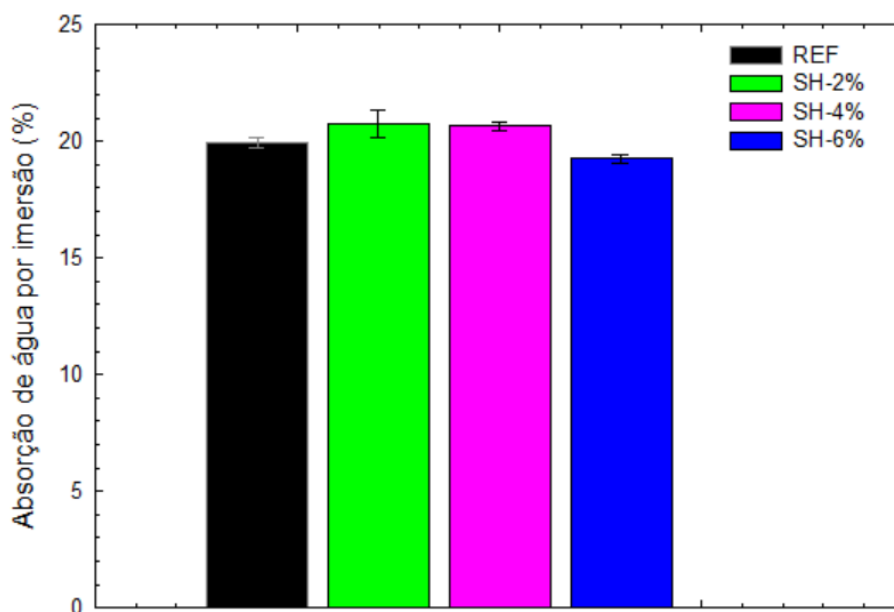


Figura 6. 21 – Absorção de água por imersão pelas pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).

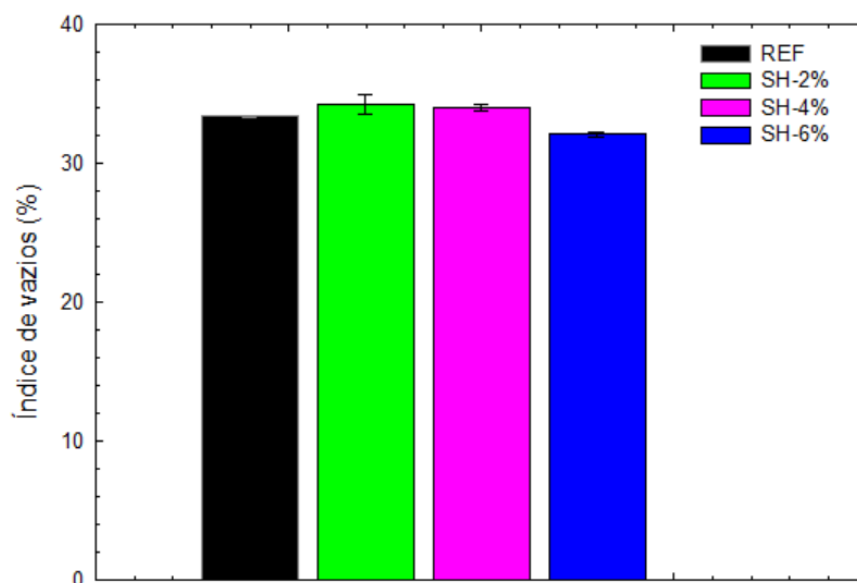


Figura 6. 22 – Índice de vazios das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).

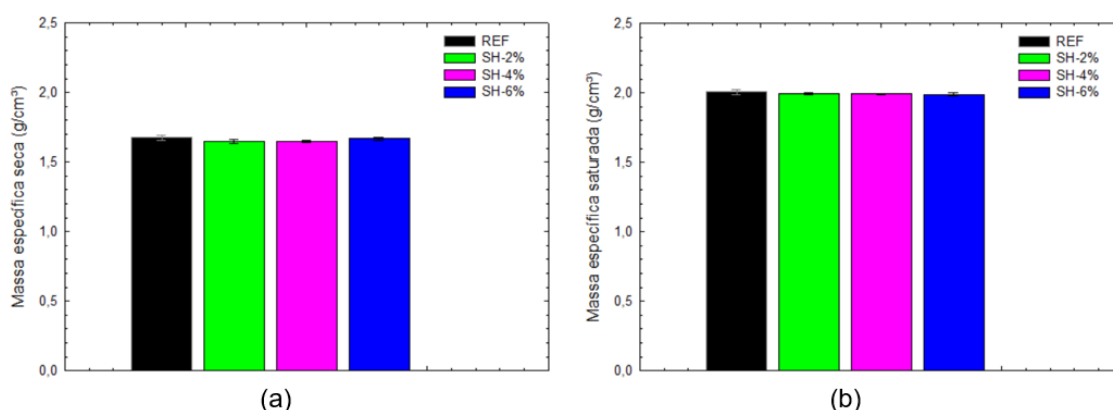


Figura 6. 23 – Massa específica seca (a) e saturada (b) das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).

A partir da análise das Figura 6.21 e 6.22, observa-se que, após 72h de ensaio, tanto a absorção de água por imersão como o índice de vazios das amostras com adição tiveram valores semelhantes aos da amostra de referência, apresentando uma irrisória variação percentual em relação a ela. Isto provavelmente se deve ao modo como as medidas de massa saturada foram realizadas no ensaio de Arquimedes, isto é, sob o efeito do vácuo. Devido ao vácuo, criou-se uma “força externa”, que forçou a entrada de água nos poros abertos das amostras, preenchendo-os. Por este motivo, o efeito hidrofóbico da sílica híbrida foi sobreposto pela força externa criada pelo vácuo. Isto não ocorreu no ensaio de absorção por capilaridade, de modo que, naquele cenário, a força capilar exercida pelos poros capilares da amostra teve dificuldade de

sugar a água para dentro da amostra devido à presença do revestimento hidrofóbico superficial. Por este motivo, no ensaio de absorção por imersão, o efeito hidrofóbico não foi tão evidente como no ensaio de absorção por capilaridade.

A Figura 6.23 indica que as massas específicas seca e saturada das amostras com adição são semelhantes às da amostra de referência. Neste caso, compensou a hidrofobicidade das amostras com adição pela aplicação do vácuo, o que se fez necessário para garantir o preenchimento dos poros pelo fluido e então uma medida fidedigna das densidades seca e saturada. Uma pequena diferença é notada na amostra com 6% de adição, na qual o efeito hidrofóbico da sílica híbrida pode ter sido responsável por uma ligeira redução dos valores de densidade. Mas, de modo geral, pode-se dizer que tanto a densidade seca como a saturada das amostras com adição são semelhantes às da amostra de referência.

6.2.6. Comparação entre a absorção de água por capilaridade e por imersão

O gráfico da Figura 6.24 compara os resultados de absorção de água por capilaridade e por imersão das amostras com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida MTMS, em termos de massa (g) por unidade de volume (cm³).

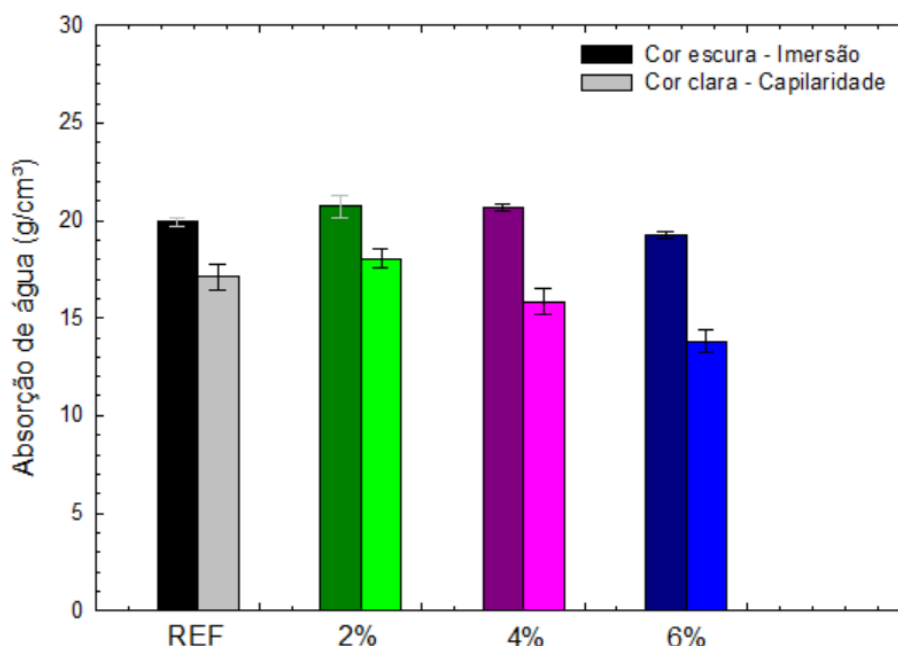


Figura 6. 24 – Absorção de água por capilaridade e por imersão (g/cm³) pelas amostras com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida MTMS. Relação a/c de 0,3 e cura submersa por 7 dias (Autora).

Percebe-se que o efeito hidrofóbico da sílica híbrida MTMS é mais significativo nos poros capilares e em situações nas quais não há ação do vácuo que force a água a adentrar o interior dos poros. Deste modo, é provável que o efeito hidrofóbico não seja aparente quando as estruturas forem submersas e submetidas ao vácuo.

6.2.7. Caracterização das pastas com adição

A Figura 6.25 apresenta os difratogramas das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de sílica híbrida após 7 dias de cura. É possível constatar que os difratogramas das pastas com adição são semelhantes ao da pasta de referência, o que sugere que a hidratação das pastas com adição aos 7 dias foi semelhante à de referência.

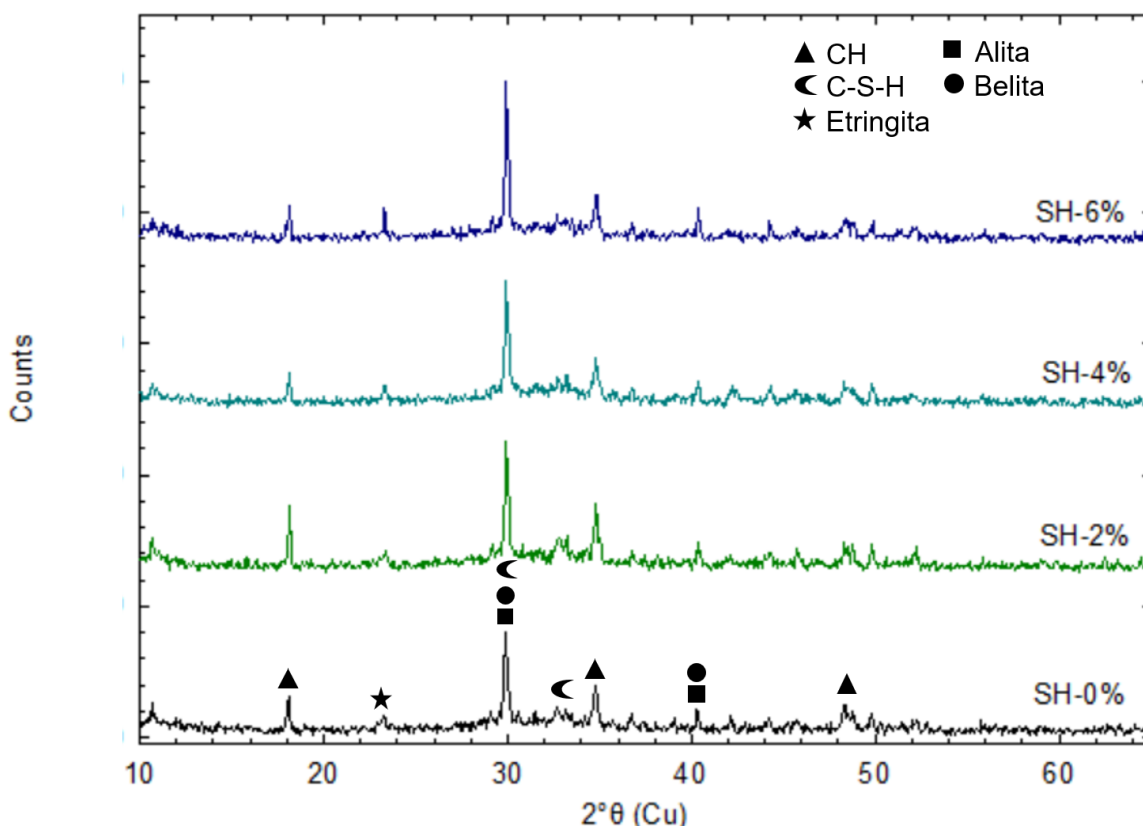


Figura 6. 25 – Difrátogramas das pastas de cimento com 0%, 2%, 4% e 6% de adição de sílica híbrida MTMS aos 7 dias de cura. Relação a/c de 0,3 (Autora).

As Figuras 6.26 e 6.27 apresentam os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para cada uma das amostras com adição: 0% (REF), 2%, 4% e 6% aos 7 dias de idade. Observa-se que a quantidade de C-S-H + água livre presente nas amostras com adição foi menor que nas amostras de referência, tendo sido de 9,73% nas amostras com 6%, 11,47% e 11,68% nas amostras com 2% e 4%, respectivamente e 12,68% nas amostras de referência. Destaca-se que a quantidade de água livre isolada foi de 2,8% para cada uma das amostras. De maneira semelhante, a quantidade de Ca(OH)_2 também foi menor nas pastas com adição. Isto pode ratificar os resultados de resistência à compressão e indica que, de fato, a adição da sílica híbrida na mistura cimentícia retardou o desenvolvimento dos produtos de hidratação nestes substratos, provavelmente devido à ação hidrofóbica do grupo orgânico presente na sílica MTMS ($-\text{CH}_3$).

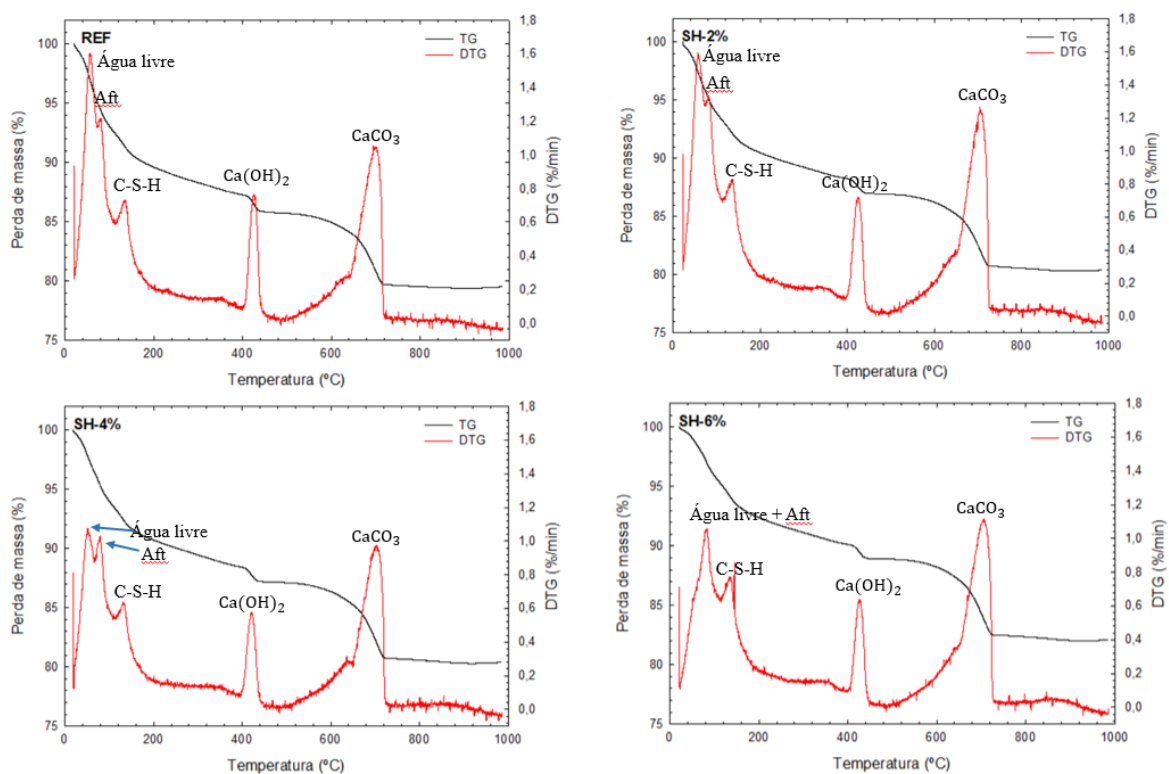


Figura 6. 26 – Análise de termogravimetria (TGA) e derivada (DTG) das pastas de cimento com adição de 0%, 2%, 4% e 6% de sílica híbrida MTMS aos 7 dias de cura. Relação a/c de 0,3 (Autora).

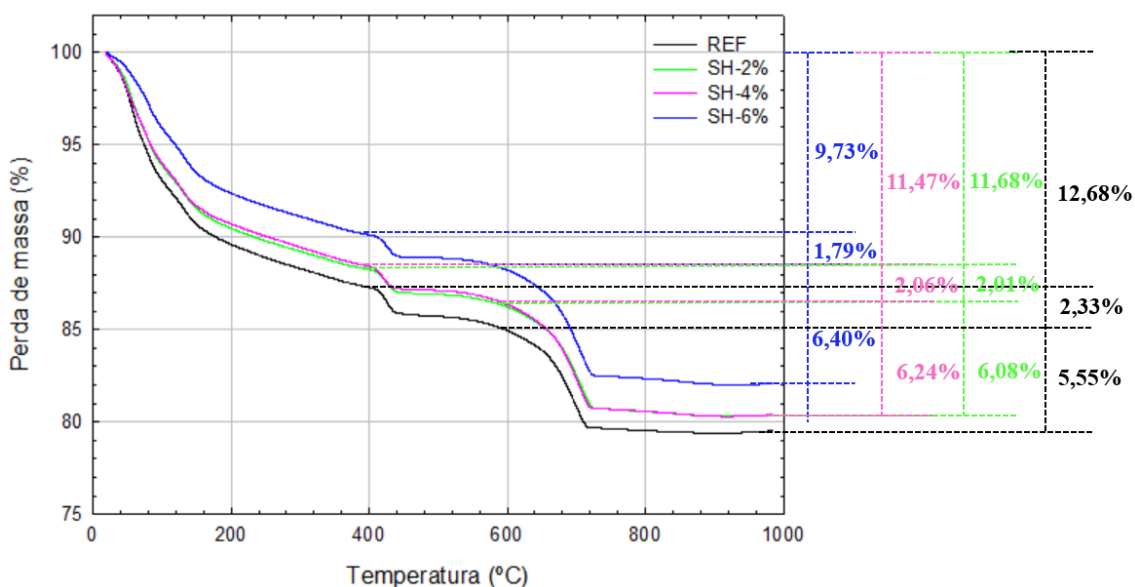


Figura 6. 27 – Percentual de massa perdida pelas amostras com adição e amostra de referência aos 7 dias de cura. Relação a/c de 0,3 (Autora).

6.2.8. Considerações finais

O presente capítulo apresentou um estudo acerca da adição de diferentes percentuais de sílica híbrida à base de MTMS em pastas de cimento com relação a/c 0,3 e cura submersa por 7 dias. Devido ao seu processo de síntese e formação sol-gel, a sílica híbrida apresenta microestrutura final caracteristicamente porosa, com a presença de micro e mesoporos e elevada área superficial interna. Isto pode comprometer o empacotamento desse material junto à mistura cimentícia. Neste trabalho, verificou-se que tanto as propriedades no estado fresco como endurecido das pastas com adição dependem de um adequado empacotamento das partículas de cimento e sílica híbrida. Como solução, a literatura sugere a utilização de um aditivo antiespumante quando da mistura dos materiais com água.

Além do empacotamento, a hidrofobicidade da sílica híbrida também influencia as propriedades das pastas de cimento modificadas. Observou-se que a adição de sílica híbrida foi capaz de reduzir a absorção de água por capilaridade, o que comprova sua eficácia frente à ação de forças capilares. Por outro lado, a resistência à compressão destas amostras foi comprometida, em parte devido ao inadequado empacotamento de partículas, em parte devido à hidrofobicidade intrínseca do material.

Conclui-se, portanto, que a utilização de adições hidrofóbicas sol-gel em materiais cimentícios é altamente dependente da microestrutura porosa da sílica, do empacotamento entre as partículas de sílica e cimento e da hidrofobicidade intrínseca do material, o que pode afetar as propriedades da pasta no estado fresco e endurecido. Para trabalhos futuros, sugere-se investigar o uso de dispersantes, a fim de melhorar o empacotamento das partículas da mistura fresca, assim como explorar o comportamento das pastas com adição em idades mais tardias (acima de 28 dias).

6.3 Durabilidade de argamassas revestidas com sílica híbrida sol-gel a base de MTMS

6.3.1 Caracterização dos materiais

O revestimento hidrofóbico foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para fins de comparação, caracterizou-se também a superfície da amostra de referência. Os espectros de absorbância são apresentados na Figura 6.28 a seguir.

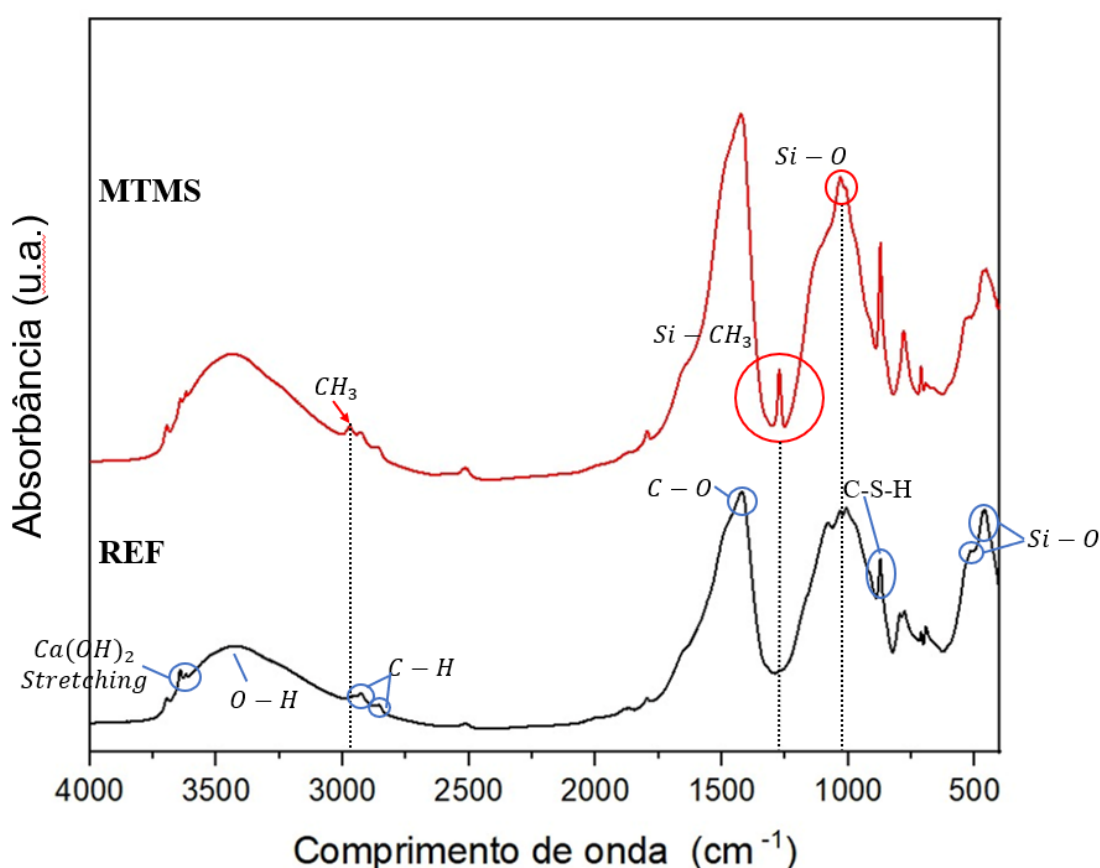


Figura 6. 28 – Espectro de FTIR do revestimento de MTMS aplicado sobre o substrato cimentício e o substrato cimentício de referência (Autora).

No espectro do CP-V + Sílica MTMS (MTMS), percebe-se, claramente, a presença do grupo $Si - CH_3$, cuja banda característica vibra a 1265cm^{-1} e se refere à cadeia orgânica do MTMS presente na sílica híbrida (DONG *et al.*, 2019; HOUMARD *et al.*, 2009; SAN MIGUEL *et al.*, 2008). A presença do grupo $-CH_3$ também é evidenciada por sua vibração à cerca de 2960cm^{-1} (RAO *et al.*, 2003;

AL-OWEINI, 2008; SAN MIGUEL *et al.*, 2008). Deste modo, confirma-se que o revestimento de sílica MTMS foi efetivamente fixado à superfície da argamassa.

A fixação do revestimento de sílica se deu da seguinte maneira: durante o processo sol-gel, os grupos siloxanos presentes no MTMS hidrolisaram com a água da solução preparada, formando grupos silanóis (Si–OH). Estes reagiram com os grupos hidroxila (–OH) presentes nos produtos cimentícios superficiais, tais como silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e etringita, formando um filme auto-organizado, com uma extremidade orgânica hidrofóbica, neste caso um grupo metil (–CH₃). Um esquema deste mecanismo de fixação pode ser encontrado nos trabalhos de Feng *et al.*, (2016) (Figura 4.7), She *et al.*, (2018) e Gao *et al.*, (2018) e Chen *et al.*, (2020) (Figura 4.8).

6.3.2 Ensaios de absorção de água por capilaridade

A Figura 6.29 mostra as curvas de absorção de água por capilaridade das amostras de argamassa revestidas com sílica híbrida sol-gel fabricada a partir de MTMS, tais como as curvas das amostras de referência. As curvas se referem à absorção capilar registrada antes e depois do período de 45 dias de exposição, sob as condições descritas na Tabela 5.6 do subtópico 5.3.3. A Figura 6.30 traz a redução relativa na absorção de água por capilaridade das amostras revestidas quando comparadas às amostras de referência antes e após o período de exposição.

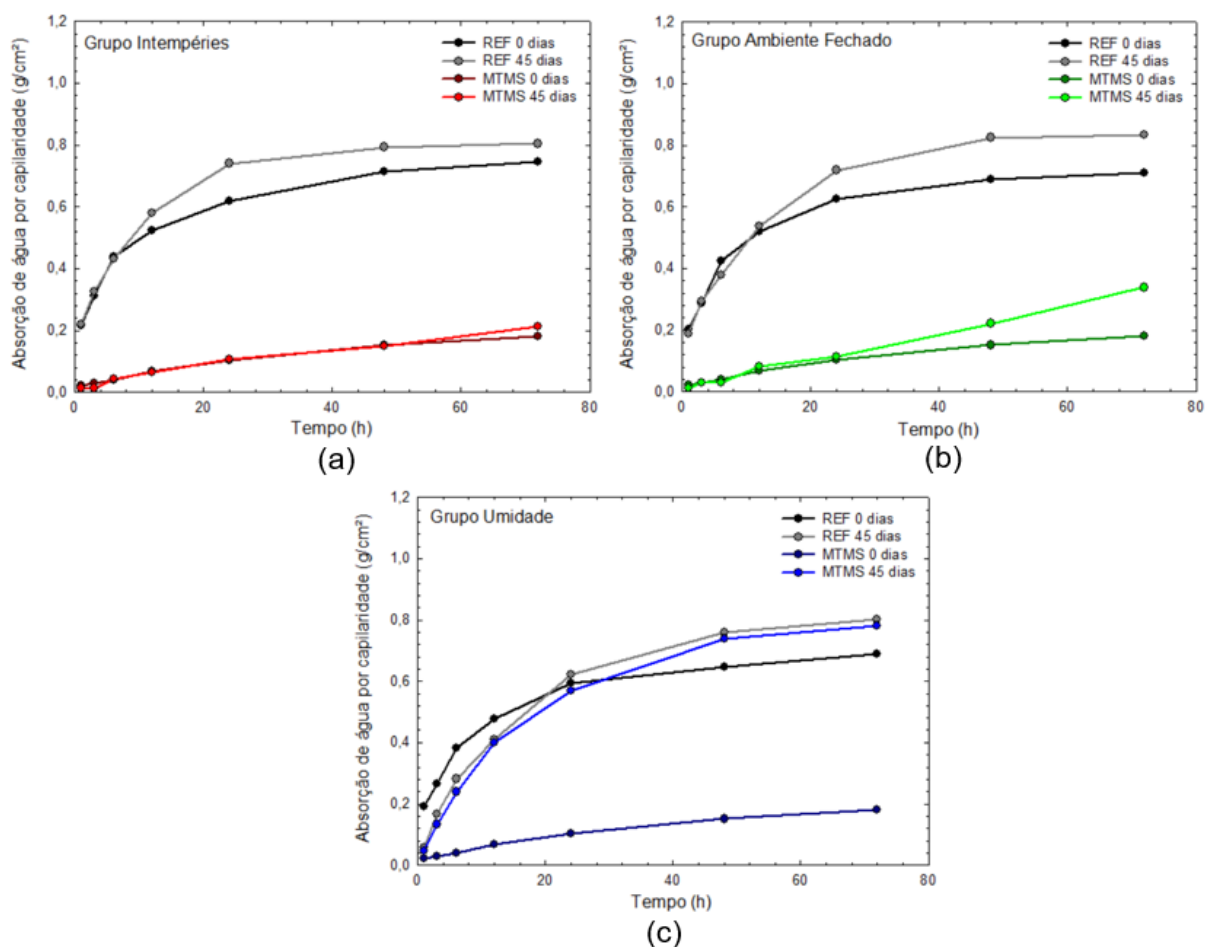


Figura 6. 29 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa de referência e daquelas revestidas com sílica híbrida MTMS, antes da exposição (0 dias) e após a exposição (45 dias): (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado; (c) Grupo Umidade. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

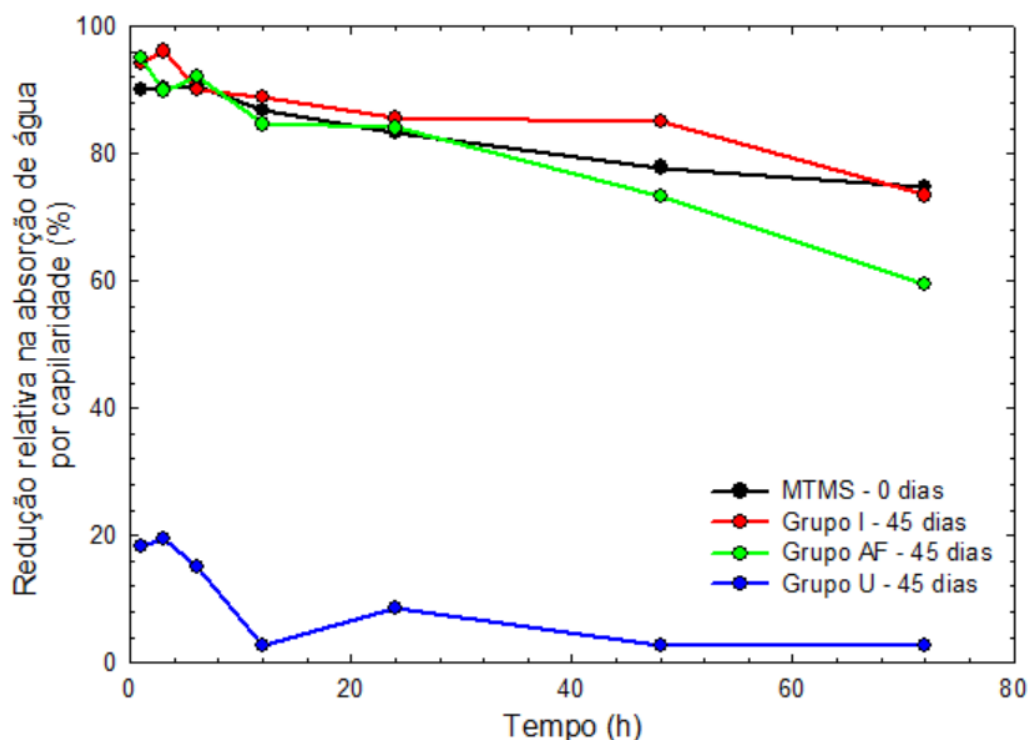


Figura 6. 30 – Redução relativa na absorção de água capilar pelas amostras revestidas com sílica híbrida MTMS antes e após o período de 45 dias de exposição. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

A partir da análise das Figuras 6.29 e 6.30, verifica-se que o revestimento de sílica híbrida MTMS possibilitou a redução da absorção de água capilar em argamassas com relação a/c 0,5, curadas por 7 dias. Nota-se que, antes do período de exposição, as amostras revestidas absorveram, em média, 0,180 g/cm² após 72h de ensaio, quase 4 vezes menos água que as amostras de referência, cuja absorção média foi de 0,716 g/cm² para o mesmo período. Esta redução foi bem mais expressiva do que aquela verificada quando o mesmo revestimento foi aplicado em pastas de cimento, para a mesma relação a/c e o mesmo tempo de cura, conforme apresentado no tópico 6.1 deste capítulo. A Figura 6.31 compara a absorção de água por capilaridade pelas pastas de cimento e pelas argamassas, ambas com relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias. Ambos os substratos foram revestidos com o mesmo tipo de sílica híbrida sol-gel, fabricada a partir de trimetóximetilsilano (MTMS), conforme apresentado no subtópico 5.1.1.

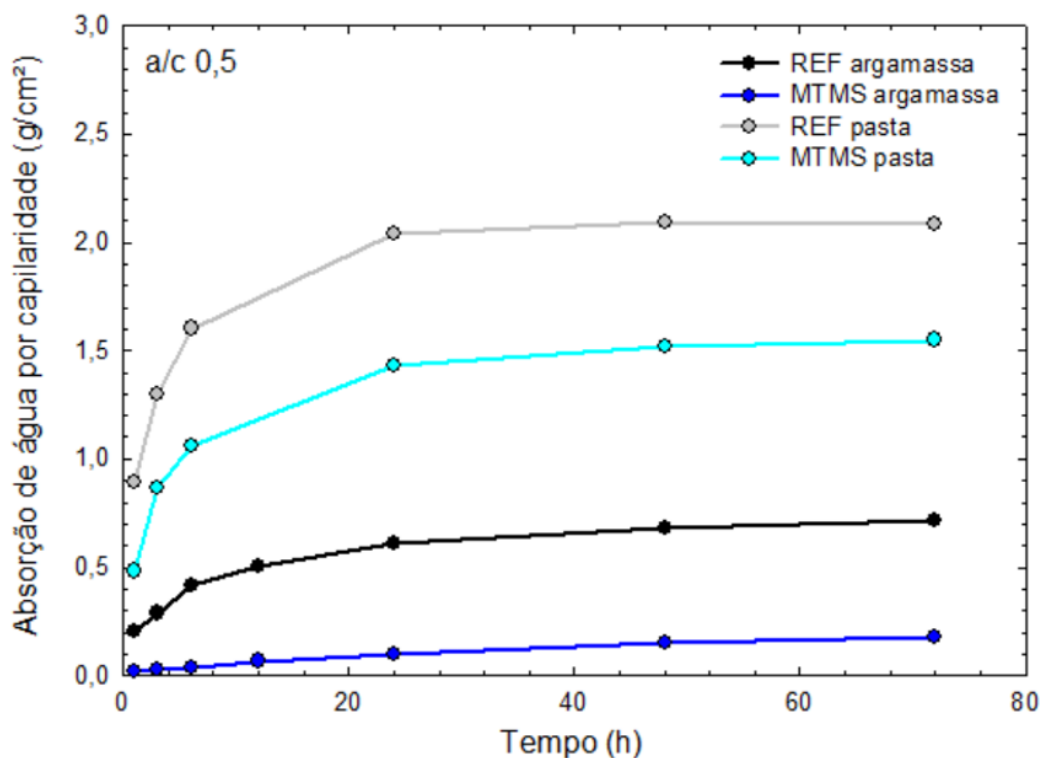


Figura 6. 31 – Curvas de absorção de água por capilaridade das amostras de referência e daquelas revestidas com sílica híbrida MTMS antes do período de exposição (0 dias). Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

Verifica-se que, após 72h de ensaio, as pastas de cimento revestidas absorveram 1,551 g/cm² de água contra 2,084 g/cm² das pastas de referência, o que representa uma redução de 25,6% na absorção capilar. O melhor desempenho das argamassas pode estar relacionado ao fato destas possuírem menor quantidade e tamanho de poros superficiais, se comparado a um mesmo volume de pasta de mesma relação a/c e mesmo tempo de cura. Neste sentido, a água dispõe de um menor número de caminhos para adentrar o substrato, o que faz com que o efeito hidrofóbico do revestimento seja potencializado, sobretudo na presença de poros de menor diâmetro. Pelo fato de conterem menor quantidade de pasta para um mesmo volume de material, as argamassas retraem menos do que as pastas de cimento, evitando, assim, a abertura de microfissuras e fazendo com que a eficácia do revestimento de sílica híbrida seja mantida por mais tempo.

Após 45 dias de exposição, observa-se que as amostras expostas às Intempéries foram capazes de manter sua eficácia em termos de absorção capilar. Ao final do período de ensaio, isto é, após 72h, verifica-se que tais

amostras absorveram 0,213 g/cm², o que representa 18% a mais do que sua absorção a 0 dias (antes da exposição). Após 48h de ensaio, a absorção foi exatamente a mesma, indicando que a exposição das amostras às Intempéries por 45 dias e sob as condições descritas na Tabela 5.6 não afetou de maneira relevante sua eficácia quanto à absorção capilar.

No caso das amostras mantidas em Ambiente Fechado, verifica-se que estas foram capazes de manter certa eficácia com relação às amostras de referência após o período de exposição. Neste caso, após 72h de ensaio, as amostras revestidas absorveram 0,388 g/cm² de água, 2,5 vezes menos que as amostras de referência expostas sob as mesmas condições.

Por sua vez, as amostras armazenadas por 45 dias em câmara úmida perderam sua eficácia quanto à absorção capilar. É possível notar, pela Figura 6.29(c), que após o período de exposição as amostras revestidas absorveram praticamente a mesma quantidade de água que as amostras de referência: 0,780 g/cm² e 0,801 g/cm², respectivamente.

O fato de as amostras expostas às intempéries e mantidas em ambiente fechado terem apresentado resultados de absorção melhores do que as amostras armazenadas em câmara úmida tem relação com a umidade relativa (UR) dos ambientes e com o total de precipitação registrada no período de exposição mencionado. A partir da análise da Tabela 5.6, percebe-se que a UR do grupo intempéries foi próxima a 60%, enquanto a UR% do grupo umidade, superior a 85%. Além disso, a precipitação total do período analisado foi relativamente baixa, de apenas 57,3 mm (38,2 mm/mês). Segundo Nomeir *et al.*, (2023), um dos obstáculos à aplicação de revestimentos (super)hidrofóbicos é a umidade. Demonstrou-se que, quando o revestimento é exposto a um ambiente de elevada umidade relativa, a condensação das moléculas de $H_2O_{(g)}$ ocorre mais facilmente sobre a estrutura microrugosa da superfície da amostra, formando microgotas nucleadas, as quais aumentam a força de adesão das gotas d'água à superfície. Por este motivo, a eficácia do revestimento de sílica a base de MTMS foi mantida em ambientes com UR inferior a 60% e com baixa ocorrência de precipitação, mas foi comprometida em ambientes com umidade elevada (>85%). Deste modo, apesar de apresentarem boa repelência capilar

quando aplicados em substrato de argamassa, os revestimentos à base de sílica híbrida MTMS não se mostram muito duráveis em ambientes de elevada umidade relativa.

Uma outra questão importante acerca das amostras expostas em ambientes de elevada umidade relativa diz respeito ao maior grau de hidratação do substrato cimentício nestes ambientes. Neste caso, a formação de novos produtos de hidratação geraria maiores tensões internas, o que poderia resultar na abertura de fissuras e na consequente perda de eficácia do revestimento hidrofóbico. Tal hipótese encontra respaldo nos resultados de absorção das pastas de referência, as quais também absorveram mais água capilar no ambiente de câmara úmida do que perante as intempéries ou em ambiente fechado.

A fim de continuar investigando a durabilidade dos revestimentos expostos às intempéries (Grupo I) e a ambientes fechados (Grupo AF), os quais apresentaram resultados satisfatórios após 45 dias de exposição, realizou-se uma nova exposição das amostras, por um novo período de 45 dias, cujas condições são mostradas na Tabela 5.7 do subtópico 5.3.3. Deste modo, a exposição total de tais amostras foi de 90 dias, divididos em dois intervalos de 45 dias. A Figura 6.32 mostra as curvas de absorção de água por capilaridade das amostras revestidas e de referência pertencentes ao Grupo I e ao Grupo AF após o referido período de 90 dias.

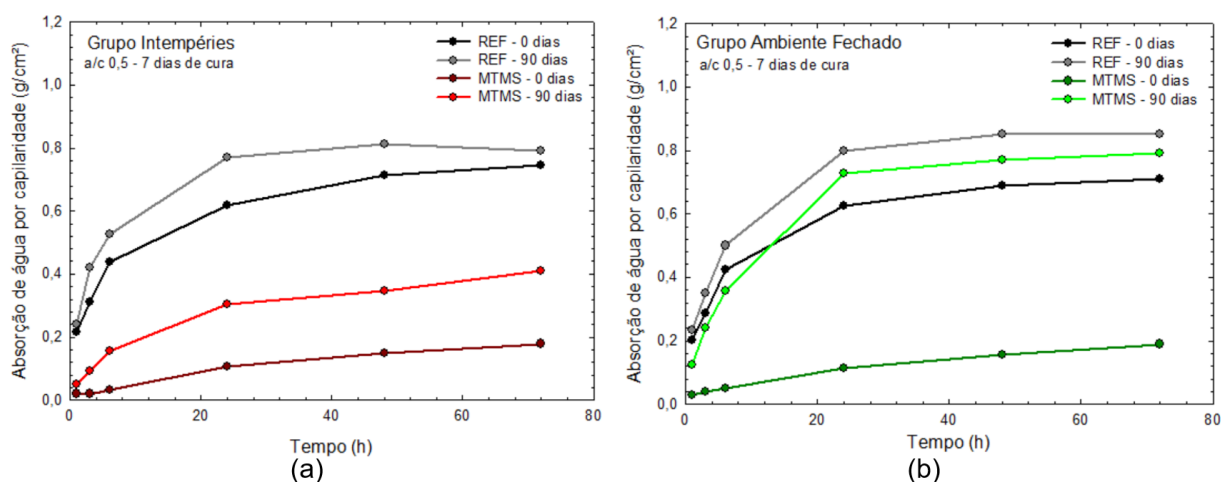


Figura 6. 32 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa de referência e das revestidas com sílica híbrida MTMS, antes da exposição (0 dias) e após a exposição (90 dias): (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

A Figura 6.33 compara a redução relativa na absorção de água capilar das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS dos grupos Intempéries e Ambiente Fechado antes de serem expostas (0 dias), após 45 dias e após 90 dias de exposição.

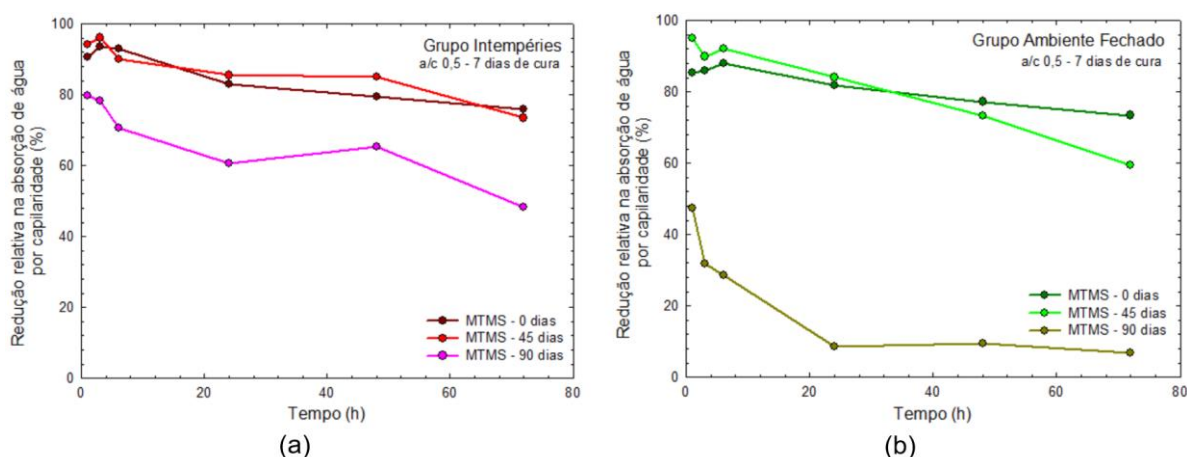


Figura 6. 33 – Redução relativa na absorção de água por capilaridade das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS antes da exposição (0 dias), após 45 dias e após 90 dias de exposição: (a) Grupo Intempéries; (b) Grupo Ambiente Fechado. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

Ao final deste novo período de exposição, é possível notar que as amostras revestidas do grupo Ambiente Fechado não resistiram mais ao tempo, tendo perdido sua eficácia em termos de absorção capilar, absorvendo 0,792 g/cm² de água ao final do ensaio de capilaridade (72h) contra 0,850 g/cm² das amostras de referência (Figura 6.32(b)). A Figura 6.33(b) revela que, a partir de 24h de ensaio, a eficácia da amostra armazenada em ambiente fechado não chega a 10%. Por outro lado, apesar de haverem perdido parte de sua eficácia, as amostras expostas às intempéries ainda mostraram boa capacidade de repelir água capilar, se comparadas às amostras de referência. Após 72h de ensaio, elas absorveram 0,410 g/cm² contra 0,792 g/cm² das de referência, o que representa uma absorção quase 2 vezes menor (Figura 6.29(a)). Destaca-se, entretanto, que independentemente do tipo de exposição ao qual as amostras são submetidas, a tendência das amostras revestidas com sílica MTMS é a mesma: à medida em que o tempo passa, sua eficácia hidrofóbica diminui, provavelmente pelas mesmas razões anteriormente mencionadas para as amostras expostas a ambiente úmido.

6.3.3 Medida do ângulo de contato

As Figuras 6.34(a) e 6.35(a) trazem as medidas de ângulo de contato das amostras de argamassa revestidas com sílica híbrida MTMS e daquelas de referência antes e após o período de 45 e 90 dias de exposição, sob as condições determinadas nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente. A Figura 6.34(b) e 6.35(b) trazem os mesmos valores de ângulo de contato, porém de maneira gráfica.

A Figura 6.36 mostra o aspecto macro das gotas d'água depositadas nas amostras de referência e revestidas antes dos primeiros 45 dias de exposição (tempo de 0 dias). A imagem foi registrada 30s após a deposição das gotas.

Pela análise da Figura 6.34, percebe-se que as amostras revestidas com sílica MTMS são hidrofóbicas ($AC \geq 90^\circ$), apresentando ângulo de contato médio entre as gotas d'água e a superfície de 124° . Este valor é significativamente superior ao do ângulo de contato das amostras referência (50°) o que demonstra a capacidade da sílica com um grupo orgânico metil ($-CH_3$) em conferir hidrofobicidade a uma argamassa de relação água/cimento 0,5, curada por 7 dias. Destaca-se, neste caso, que o maior ângulo de contato das argamassas revestidas, em comparação às pastas revestidas, se deve ao tamanho e quantidade de poros superficiais: as argamassas possuem poros menores que os das pastas, o que favorece a ação repelente da sílica hidrofóbica e pode ser explicado pelo modelo de Cassie-Baxter adaptado a superfícies com poros não preenchidos com líquidos.

A Figura 6.36 revela o aspecto das superfícies de argamassas comuns (a), (b) e (c) e de superfícies recém-revestidas com sílica MTMS (d), (e) e (f) quando da deposição de gotas d'água sobre elas. É possível perceber que as gotas d'água são absorvidas pelas superfícies comuns, as quais apresentam um aspecto “molhado”. Por outro lado, nas superfícies revestidas as gotas d'água parecem não penetrar, o que lhes confere um aspecto “seco”.

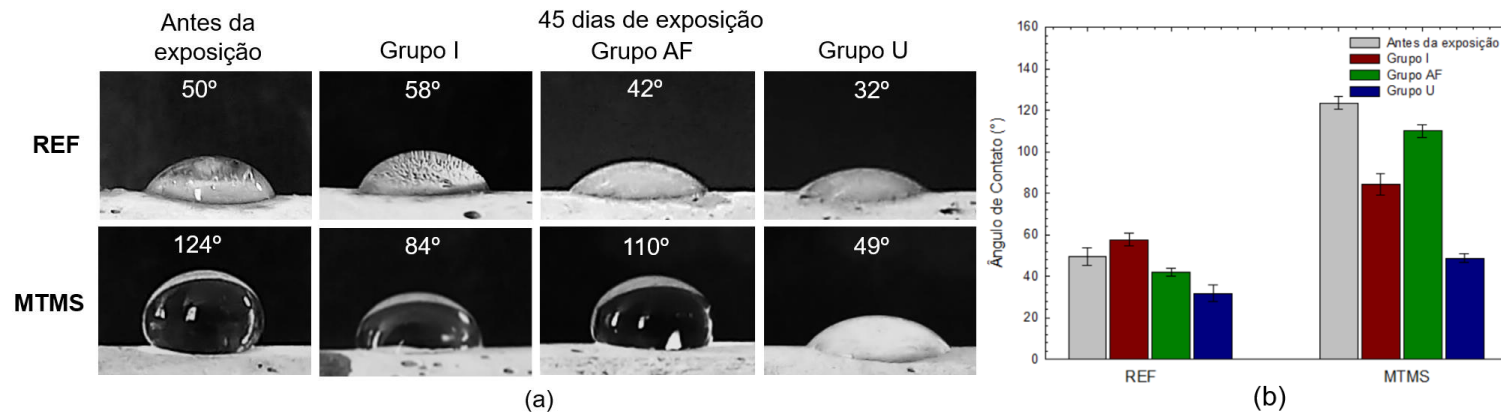


Figura 6. 35 – Ângulos de contato entre as gotas d’água e as superfícies das amostras revestidas e de referência, antes e após o período de exposição de 45 dias, para os três grupos de exposição: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U), apresentados (a) no formato de imagens e (b) graficamente. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

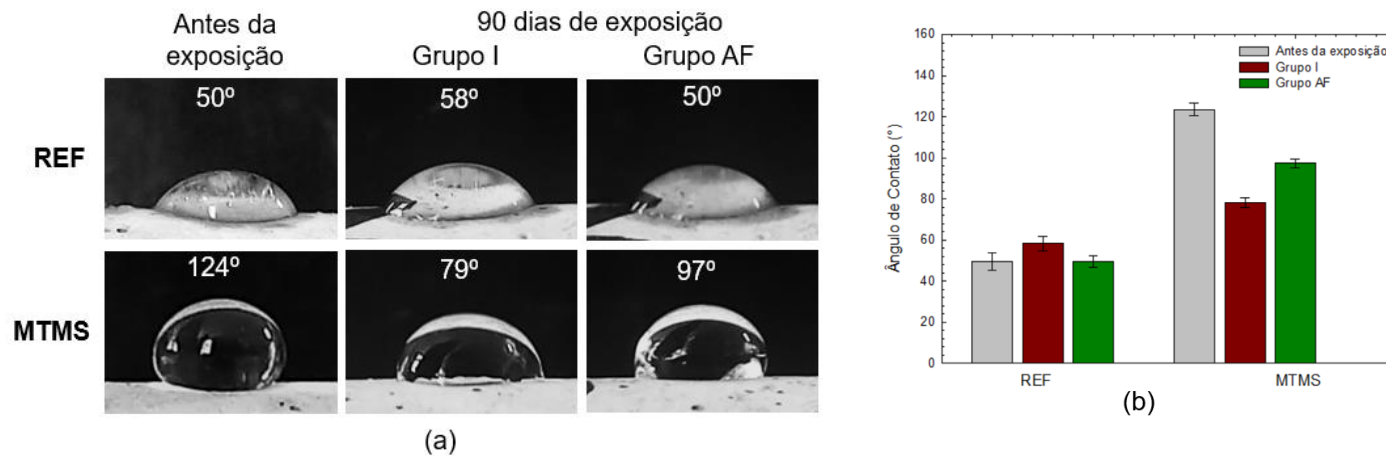


Figura 6. 34 – Ângulos de contato entre as gotas d’água e as superfícies das amostras revestidas e de referência, antes e após o período de exposição de 90 dias, para os três grupos de exposição: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U), apresentados (a) no formato de imagens e (b) graficamente. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

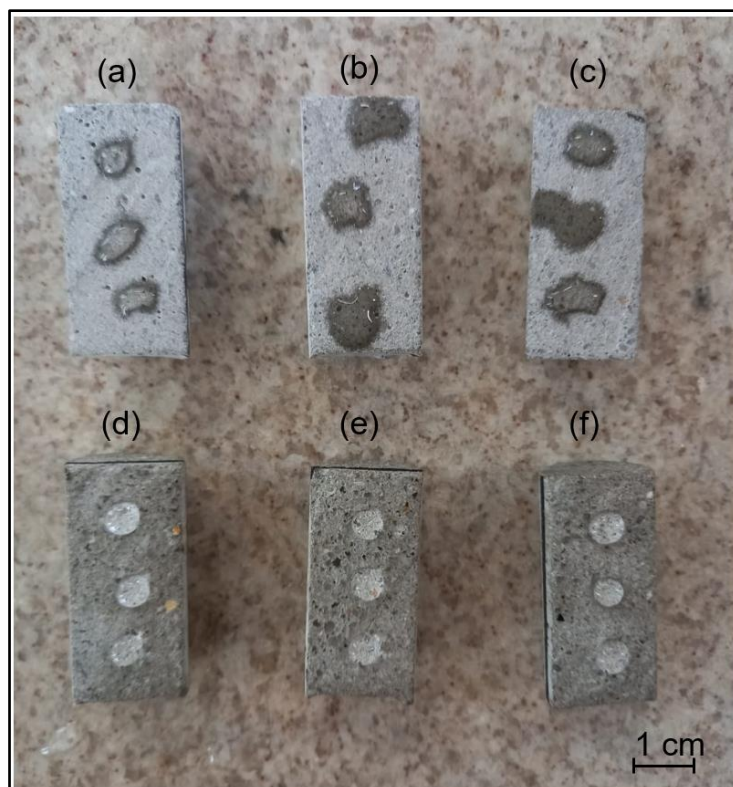


Figura 6. 36 – Aspecto das gotas d’água depositadas na superfície das amostras de referência (a), (b) e (c) e das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS (d), (e) e (f), antes do período de exposição. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

Com o passar do tempo e a depender do tipo de exposição das amostras, nota-se que o ângulo de contato reduziu em maior ou menor grau. Após 45 dias, os valores foram 32%, 11% e 60% menores para as amostras revestidas expostas às intempéries, mantidas em ambiente fechado e armazenadas em câmara úmida, respectivamente, se comparado ao período anterior à exposição (tempo de 0 dias). Nota-se que os maiores ângulos de contato foram observados nas amostras mantidas em ambiente fechado (Grupo AF – 110°), enquanto os menores valores foram registrados nas amostras armazenadas em câmara úmida (Grupo U – 49°), cujo valor médio é menos da metade da média do Grupo AF. A amostra do Grupo Intempéries, por sua vez, apresentou um valor de ângulo intermediário (Grupo I – 84°)

Em seu trabalho, Kavale *et al.* (2011) prepararam um revestimento hidrofóbico à base de sílica MTMS via processo sol-gel, e o utilizaram para revestir substratos de vidro. Tais substratos foram expostos à umidade de 90% e à temperatura de 30°C por 45 dias. Os autores verificaram que, após o período de exposição, o ângulo de contato reduziu de 116° para 104°. De acordo com

eles, a capacidade dos revestimentos hidrofóbicos em repelir água é degradada gradualmente ao longo do tempo de exposição às intempéries, devido às condições de umidade e temperatura, e devido ao acúmulo de contaminantes na superfície. Para os autores, a redução do ângulo de contato tem a ver com a absorção de umidade da atmosfera pelas ligações $-OH$ presentes no revestimento de sílica. No presente estudo, é provável que isto tenha ocorrido com as amostras expostas à Umidade e às Intempéries e que o menor ângulo apresentado pelas amostras revestidas do Grupo Umidade pode ter tido relação com a elevada umidade relativa do meio ($88,0 \pm 2\%$).

No caso das amostras de referência, os maiores valores de ângulo de contato foram registrados nas amostras do Grupo I, seguidas pelo Grupo AF e Grupo U, respectivamente. O maior ângulo de contato dos espécimes do Grupo I pode estar ligado à carbonatação das amostras. Os produtos formados reduzem os poros superficiais das amostras, dificultando a entrada da água nos vazios da estrutura.

As amostras revestidas expostas por 90 dias seguiram a mesma tendência das amostras revestidas de 45 dias: o Grupo Ambiente Fechado apresentou o maior ângulo de contato (Grupo AF – 97°), seguido pelo Grupo Intempéries (Grupo I – 79°). Neste caso, houve nova redução do ângulo de contato destes grupos: para o Grupo I, os valores foram 36% menores do que no momento anterior à exposição (tempo de 0 dias) e 6% menores que a 45 dias de exposição. Para o Grupo AF, houve uma redução de 22% com relação a 0 dias e 12% com relação a 45 dias.

Do ponto de vista de classificação, as únicas amostras revestidas que mantiveram os parâmetros de hidrofobicidade, isto é, que apresentaram ângulo de contato acima de 90° foram as do Grupo Ambiente Fechado (110° após 45 dias e 97° após 90 dias). Isto sugere que, apesar de tornarem a superfície de argamassas hidrofóbica, os revestimentos de sílica híbrida MTMS perdem sua eficácia ao longo de um certo período, quando expostos às intempéries ou a ambientes de elevada umidade relativa, conforme já discutido em parágrafos anteriores.

6.3.4 Medida da profundidade de carbonatação

A Figura 6.37 mostra as amostras de referência e aquelas revestidas com sílica híbrida MTMS após 45 dias de exposição sob as condições descritas na Tabela 5.6, as quais foram rompidas longitudinalmente e tiveram sua superfície interna imediatamente borrifada com solução de fenolftaleína a 1% (RILEM, 1988). As imagens foram registradas após 30s da aspersão de fenolftaleína. Também são apresentados os valores de profundidade de carbonatação de cada amostra (X_d), aferidos por meio de um software AutoCAD.

As amostras do Grupo Intempéries também tiveram sua profundidade de carbonatação medida após 90 dias de exposição, sob as condições descritas nas Tabelas 5.6 e 5.7 e são apresentadas na Figura 6.38. Neste contexto, as amostras de referência representam o comportamento de argamassas comuns frente à ação do gás carbônico (CO_2) presente no meio externo.

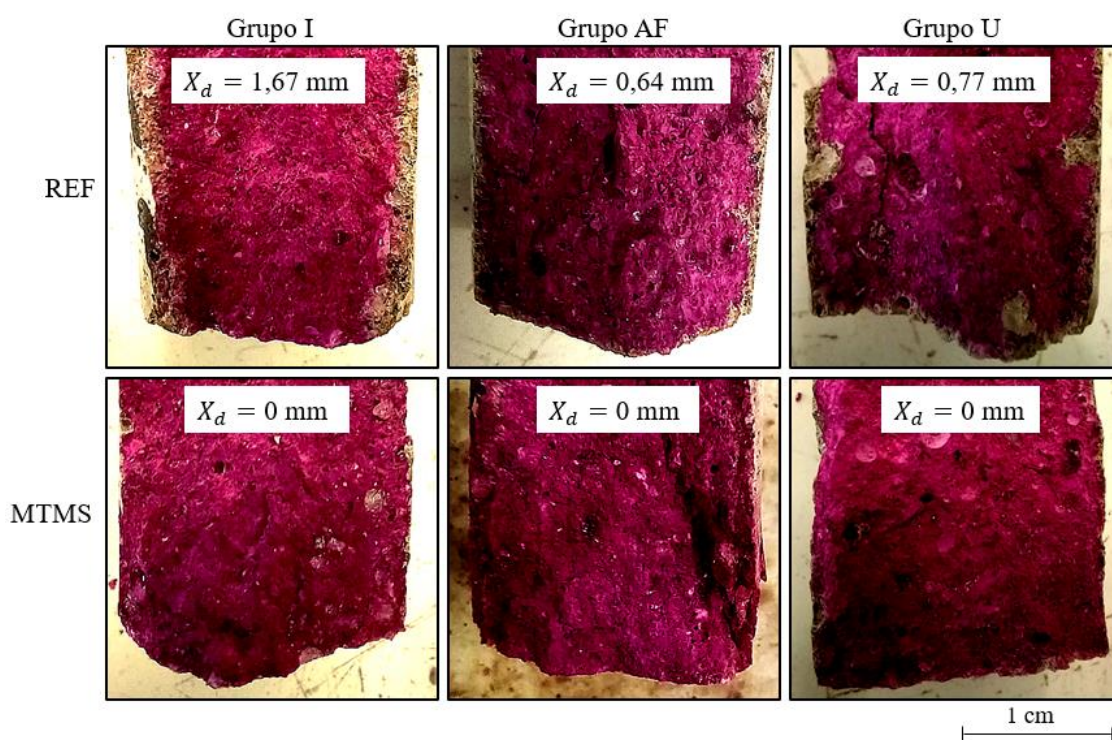


Figura 6. 37 – Profundidade de carbonatação das amostras de referência e daquelas revestidas com sílica MTMS após 45 dias de exposição, borrifadas com solução de fenolftaleína a 1%: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U) (Autora).

A análise da Figura 6.37 revela que, após o período de 45 dias, as amostras revestidas com sílica MTMS não apresentaram carbonatação, independentemente da condição de exposição à qual foram submetidas. Neste

sentido, elas diferem das amostras de referência, as quais carbonataram em diferentes graus, em função do ambiente em que se encontravam.

Como era de se esperar, para o período considerado, as amostras de referência expostas às Intempéries sofreram uma maior carbonatação, com uma profundidade 117% e 161%% maior que as verificadas nas amostras dos Grupos Umidade e Ambiente Fechado. Isto se deve às condições externas naquele determinado período, no qual a umidade relativa (UR%) foi de 57%, o que favoreceu a ocorrência da carbonatação, conforme reportado na literatura (LEEMANN e MORO, 2016, ELSALAMAWY *et al.*, 2019). Em segundo lugar, têm-se as amostras do Grupo Umidade, as quais dispuseram de um ambiente de elevada umidade, o qual favoreceu a dissolução do CO₂ em ácido carbônico (H₂CO₃⁻) e a posterior formação do carbonato de cálcio (CaCO₃). Neste caso, a menor profundidade de carbonatação se deve à menor concentração de gás carbônico no interior da câmara úmida, se comparado ao meio externo. A menor profundidade de carbonatação foi verificada nas amostras do Grupo Ambiente Fechado, as quais dispunham de menor quantidade de água e CO₂ em relação às dos demais grupos.

Por outro lado, a ausência de carbonatação das amostras de sílica MTMS indica que o revestimento hidrofóbico reduziu o ingresso de umidade nos poros capilares, o que diminuiu a reação entre o CO₂ e a água e, conseqüentemente, o restante do processo de carbonatação. Esta discussão será mais aprofundada no subtópico 6.4.3 do tópico 6.4. na sequência.

De acordo com Ho e Lewis (1988), a eficácia γ de um revestimento anti-carbonatação num instante t pode ser escrita de acordo com a Equação 6.1 a seguir:

$$\gamma = 1 - \frac{x_t}{x_u} \quad (6.1)$$

Onde x_t : profundidade de carbonatação do concreto revestido;

x_u : profundidade de carbonatação do concreto não-revestido;

Para $\gamma = 1$, o revestimento seria considerado eficaz;

Para $\gamma = 0$, o revestimento é ineficaz.

Deste modo, considerando-se a profundidade de carbonatação nula das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS após 45 dias de exposição e nas diferentes condições, pode-se dizer que o revestimento foi 100% eficaz.

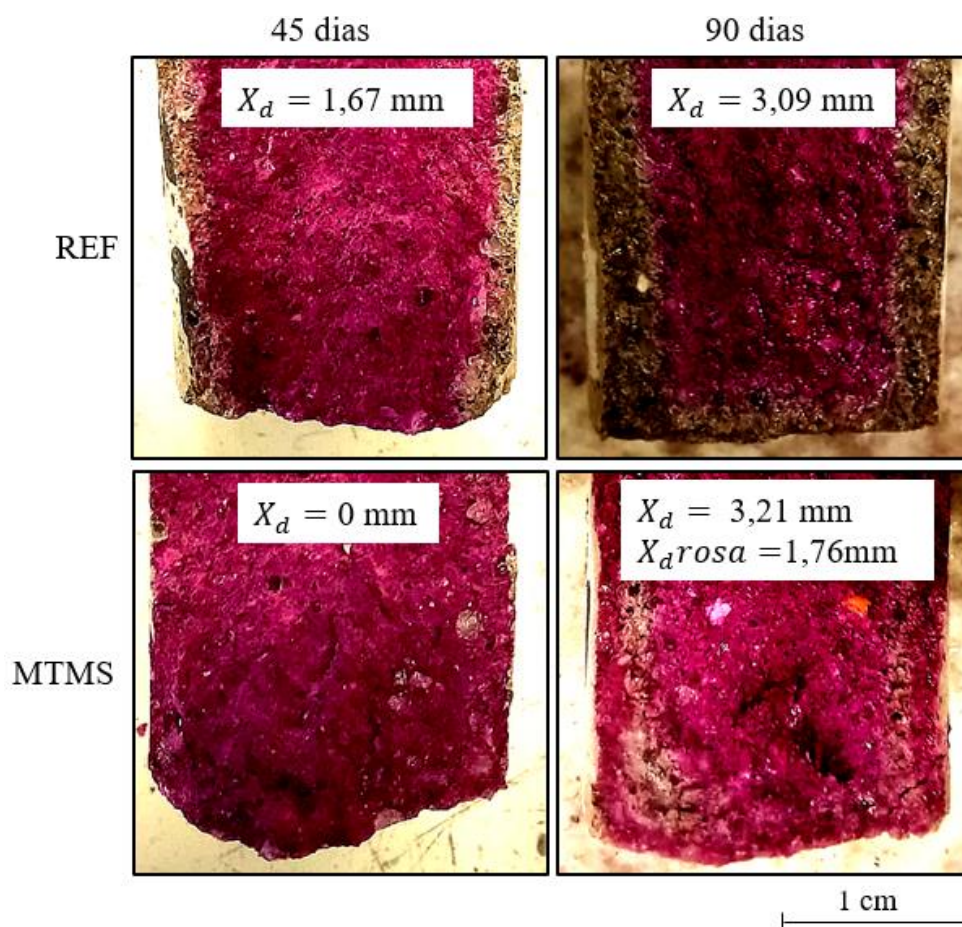


Figura 6. 38 – Frente de carbonatação das amostras do Grupo Intempéries após 45 dias e 90 dias de exposição. Amostras borrifadas com solução de fenolftaleína a 1% (Autora).

Após 90 dias de exposição, nota-se que a profundidade de carbonatação das amostras de referência alcançou um valor médio de 3,09 mm, o que representa um aumento de 85% em relação ao período anterior de 45 dias. No caso das amostras revestidas, observa-se um fenômeno curioso: nota-se a presença da frente de carbonatação, a qual avança 3,21 mm a partir da superfície em direção ao interior, porém, verifica-se, também, a existência de uma camada com elevado valor de pH, com cerca de 1,76 mm de espessura, próxima à superfície da amostra, contornando-a. Supõe-se que, nesta área, haja uma presença mais relevante do revestimento de sílica híbrida MTMS.

Neste caso, é provável que o vapor d'água atmosférico tenha adentrado os poros da amostra, juntamente com o gás carbônico (CO_2). Porém, este vapor

provavelmente não se condensou na presença do revestimento hidrofóbico, o que inviabilizou a formação de ácido carbônico e, conseqüentemente, de carbonato de cálcio (CaCO_3). Mas isto não impediu a difusão do vapor d'água e do CO_2 para o interior da amostra a partir da rede de poros, de modo que, após atravessar a barreira hidrofóbica, o vapor pôde se condensar nas paredes dos poros e a reação de carbonatação pôde ocorrer normalmente.

6.3.5 Considerações finais

O presente capítulo apresentou um estudo acerca de argamassas cimentícias com relação a/c 0,5 e cura submersa por 7 dias, as quais foram revestidas com sílica híbrida à base de MTMS. Verificou-se que a combinação do revestimento de sílica MTMS com o substrato de argamassa possibilitou a obtenção de uma superfície hidrofóbica, com ângulo de contato entre as gotas d'água e a superfície de 124° . O revestimento hidrofóbico também reduziu a absorção de água por capilaridade em quase 300% se comparado à amostra de referência.

Notou-se, também, que a menor porosidade apresentada pelo substrato de argamassa favoreceu as medidas de ângulo de contato, uma vez que deve ter limitado a infiltração das gotas d'água para seu interior, reduzindo, também, sua absorção capilar. Deste modo, a porosidade do substrato foi decisiva no desempenho do revestimento hidrofóbico: observou-se que, para o mesmo revestimento de sílica híbrida à base de MTMS, a argamassa cimentícia apresentou ângulo de contato maior e absorção capilar menor que a pasta de cimento. Além disso, o menor grau de retração da argamassa também favoreceu a performance do revestimento.

A eficácia do revestimento hidrofóbico é reduzida ao longo do tempo e em função do ambiente no qual se encontra, sendo fortemente afetada por ambientes com elevada umidade relativa ($\text{UR} > 80\%$). Neste caso, visando-se a durabilidade da impermeabilização, sugere-se a utilização de silanos com um maior número de carbonos na cadeia orgânica, os quais conduzirão a uma repelência mais intensa da água pelo revestimento depositado.

O uso de revestimentos hidrofóbicos também retarda o processo de carbonatação dos materiais cimentícios, uma vez que inibe a condensação do

vapor de água nos poros superficiais do material, o que impossibilita a reação da água com o CO₂ e a formação do ácido carbônico. Verifica-se, entretanto, que tais revestimentos não são impermeáveis ao vapor, de modo que, uma vez que adentra no interior do material, o vapor consegue, então, se condensar e prosseguir à reação de carbonatação.

Conclui-se que o revestimento com sílica híbrida à base de MTMS nas argamassas confere propriedades hidrofóbicas instantâneas ao material. Entretanto, a eficácia deste revestimento é visivelmente comprometida com o passar do tempo, de modo que, após 45 dias de exposição a ambientes de elevada umidade relativa, a eficácia é significativamente reduzida. Deste modo, faz-se necessário explorar outros tipos de revestimento, fabricados com outros precursores silanos, que possuam, de preferência, maiores cadeias orgânicas, a fim de se alcançar uma maior hidrofobicidade e uma eficácia duradoura. É o que será discutido no tópico seguinte, a partir de estudos realizados com os precursores IBTES (cadeia orgânica com quatro carbonos) e OTES (cadeia orgânica com oito carbonos).

6.4 Durabilidade de argamassas revestidas com sílica híbrida sol-gel à base de diferentes precursores silanos

6.4.1 Caracterização dos materiais

As superfícies de argamassas com revestimentos hidrofóbicos à base de sílica MTMS, sílica IBTES e sílica OTES, tal como o revestimento à base de sílica TEOS foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para fins de comparação, caracterizou-se também a superfície da amostra de referência. Os espectros de absorbância são apresentados na Figura 6.39.

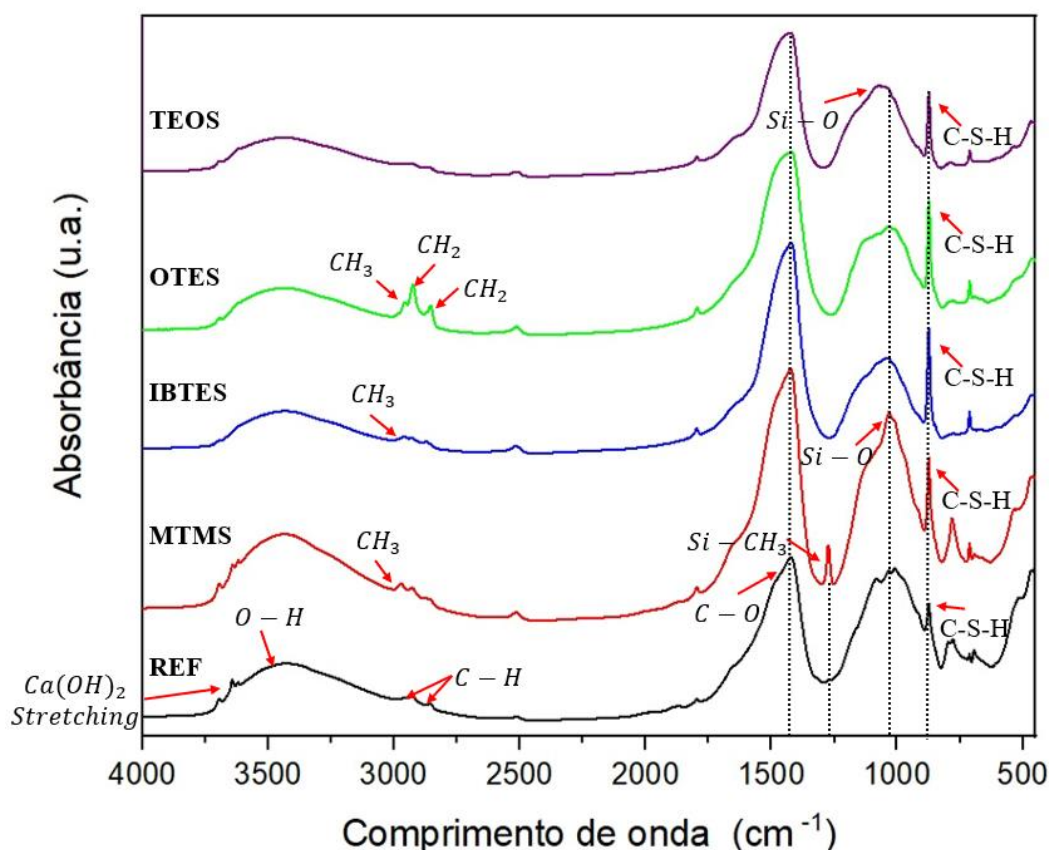


Figura 6. 39 – Espectro de FTIR das superfícies de argamassas com os revestimentos de sílica MTMS, sílica IBTES, sílica OTES e sílica TEOS aplicados sobre o substrato cimentício e o substrato cimentício de referência (Autora).

Conforme discutido previamente no tópico 6.3, o espectro de sílica MTMS + CP-V revela a clara presença do grupo $Si - CH_3$, cuja banda característica vibra a 1265 cm^{-1} e se refere à cadeia orgânica do MTMS presente na sílica híbrida (DONG *et al.*, 2019; HOUMARD *et al.*, 2009; SAN MIGUEL *et al.*, 2008). A presença das ligações $C - H$ do grupo CH_3 das cadeias alquil também é evidenciada por sua vibração entre cerca de 2960 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} (RAO *et al.*, 2003; AL-OWEINI, 2008; SAN MIGUEL *et al.*, 2008, PURKAR *et al.*, 2012). Deste modo, confirma-se que o revestimento foi efetivamente fixado à superfície da pasta de cimento.

No espectro de sílica OTES + CP-V, é possível notar a presença significativa de grupos CH_3 , CH_2 *assimétrico* e CH_2 *simétrico*, os quais vibram nas bandas de 2960 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , respectivamente. (RAO *et al.*, 2003; AL-OWEINI, 2008; SAN MIGUEL *et al.*, 2008). Estes grupos se referem à cadeia orgânica do (octil)trietóxisilano (OTES), formada com 8 carbono: $CH_2(CH_2)_6CH_3$. A partir da comparação entre o espectro de OTES e os demais, observa-se que

a intensidade dos picos de CH_2 aumentou com o aumento do comprimento da ramificação orgânica nas sílicas híbridas (NAKANISHI *et al.*, 2007).

O espectro de sílica IBTES + CP-V, por sua vez, apresenta os mesmos grupos CH_3 , CH_2 *assimétrico* e CH_2 *simétrico*, os quais vibram no mesmo comprimento de onda, porém seus picos são consideravelmente menores que os da sílica OTES + CP-V. Isto pode ser devido ao processo de raspagem do material da superfície da amostra revestida. É possível que a quantidade de sílica IBTES presente na amostra analisada tenha sido pequena e, portanto, tenha gerado picos menores. Neste caso, sugere-se realizar nova raspagem e repetir o ensaio. Pode também ter uma camada depositada mais fina que usando os outros precursores induzindo de fato uma quantidade pequena dos grupos CH_3 na análise.

A intensidade das bandas de $Si - O - Si$ varia com o tipo de precursor utilizado na síntese sol-gel, e sugere que a reação de condensação tende a formar componentes cíclicos (PURKAR *et al.*, 2012). A condensação dos silanos híbridos, como é o caso do IBTES e OTES, é interrompida no estágio de pequenos oligômeros, de modo que não se dá completamente, mesmo após longos períodos. Isso provavelmente se deve aos efeitos estéricos provocados pelos grupos orgânicos, e é tanto maior quanto maior for o tamanho da ramificação orgânica. Isso fica evidente nos espectros de OTES e IBTES, os quais apresentam os menores picos na região de $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$, se comparados às demais amostras. O espectro da sílica TEOS +CP-V revela que o pico da banda de $Si - O - Si$ se encontra ligeiramente deslocado para a esquerda, à $\sim 1069\text{ cm}^{-1}$, e corresponde, portanto, ao alongamento (*stretching*) do siloxano (POST *et al.*, 2018)

Tal como explicado no tópico 6.3, a fixação dos revestimentos de sílica se deu da seguinte maneira: durante o processo sol-gel, os grupos siloxanos presentes no TEOS, MTMS, IBTES e OTES hidrolisaram com a água da solução preparada, formando grupos silanóis ($Si-OH$). Estes reagiram com os grupos hidroxila ($-OH$) presentes nos produtos cimentícios superficiais, tais como silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e etringita, formando um filme auto-organizado, com uma extremidade orgânica hidrofóbica, no caso do MTMS,

IBTES e OTES. Um esquema deste mecanismo de fixação pode ser encontrado nos trabalhos de Feng *et al.*, (2016) (Figura 4.5), She *et al.*, (2018) e Gao *et al.*, (2018) e Chen *et al.*, (2020) (Figura 4.6).

6.4.2 Ensaios de absorção de água por capilaridade

A Figura 6.40 apresenta as curvas de absorção de água por capilaridade das amostras revestidas com sílica TEOS, sílica MTMS, sílica IBTES e sílica OTES, além das amostras de referência antes do período de exposição (tempo de 0 dias).

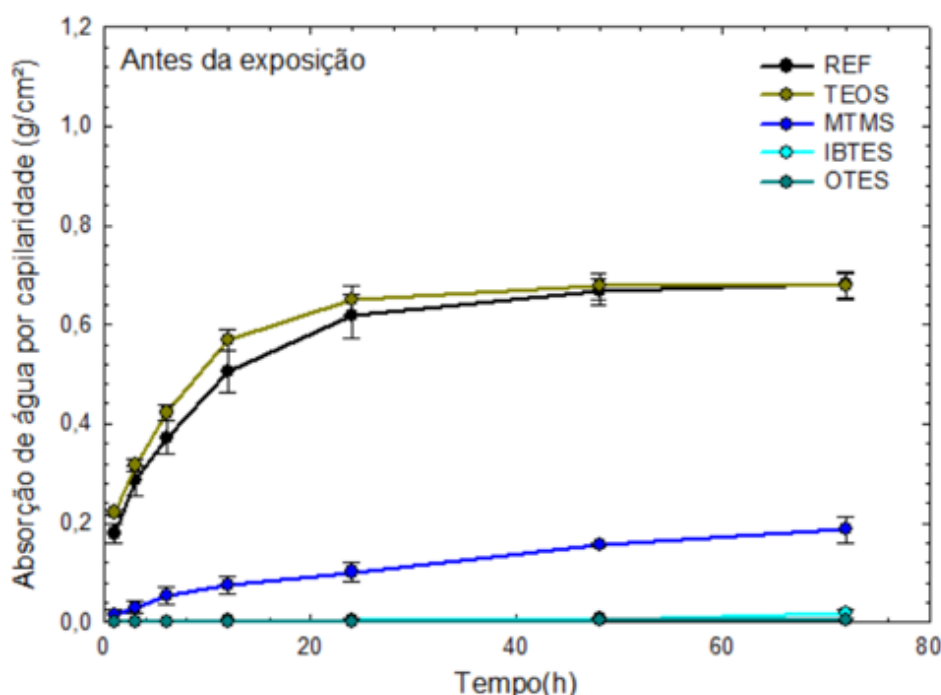


Figura 6. 40 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa revestidas com diferentes tipos de sílica híbrida sol-gel e sílica sol-gel à base de TEOS, além das amostras de referência antes da exposição. Relação a/c de 0,5 e cura submersa por 7 dias (Autora).

A análise da Figura 6.40 revela que as amostras revestidas com os diferentes tipos de sílica híbrida (MTMS, IBTES e OTES) apresentaram uma redução significativa na absorção capilar, se comparadas à amostra de referência. Entre elas, a amostra revestida com sílica OTES teve a menor absorção de todas, seguida pelas amostras com sílica IBTES e sílica MTMS, respectivamente. Após 72h de ensaio, as amostras revestidas com estas sílicas absorveram 0,005 g/cm², 0,017 g/cm² e 0,180 g/cm² de água por capilaridade, respectivamente, o que equivale a 136,2 vezes, 40 vezes, e 3,8 vezes menos

água que as amostras de referência, tendo estas últimas absorvido 0,681 g/cm² ao final do período de ensaio.

Nota-se que a redução na absorção, neste caso, está relacionada ao tamanho da cadeia alifática (grupo orgânico) de cada precursor híbrido, tendo sido tanto maior quanto maior a quantidade de carbonos existentes na ramificação orgânica de cada precursor. Tal comportamento é reportado em diversos trabalhos na literatura (PURCAR *et al.*, 2014; PURCAR *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2021; VERMA e RHEE, 2022), de modo que Spataru *et al.* (2013) pontuam que as propriedades das sílicas híbridas obtidas a partir do processo sol-gel são significativamente afetadas pelo tamanho da cadeia do precursor alquil utilizado. Assim, o revestimento à base de sílica OTES, cuja cadeia orgânica é composta por 8 carbonos, apresentou maior repelência à água capilar que os revestimentos com 4 carbonos (sílica IBTES), e 1 carbono (sílica MTMS), respectivamente.

No caso das amostras revestidas com sílica à base de TEOS, sua absorção capilar acompanhou a das amostras de referência. Isto se deve à natureza hidrofílica da sílica em questão, uma vez que a síntese sol-gel se deu com quantidades controladas de água, TEOS e catalizador (ácido clorídrico), de modo que o resultado foi a formação de uma rede interligada e hidrofílica de sílica (YANG *et al.*, 2016; LAKSHMI *et al.*, 2014), a qual se ligou à superfície dos substratos cimentícios a partir de grupos hidroxila ($-OH$) superficiais (FENG *et al.*, 2016, SHE *et al.*, 2018). Esta hidrofilia pode ser observada, de modo mais expressivo, nas primeiras horas de ensaio, nas quais a absorção capilar foi ainda maior que a das amostras de referência, confirmando que o TEOS atrai as moléculas de água para junto de si.

Conforme explicado na metodologia, o objetivo inicial de sintetizar um revestimento à base de TEOS era “verificar se a sílica produzida reagiria com os produtos de hidratação do cimento, sobretudo com o $Ca(OH)_2$ presente na superfície da amostra, por meio de reação pozolânica”. Entretanto, conforme se pode notar nos gráficos da Figura 6.41, após 45 dias de exposição a diferentes ambientes, as amostras revestidas com sílica TEOS apresentaram absorção capilar ligeiramente superior àquela de antes da exposição e àquela da amostra

de referência, indicando que não houve redução da absorção capilar, neste caso. É mais provável que os produtos intermediários, formados a partir da reação de hidrólise do TEOS ($Si - OH$) tenham se ligado aos produtos superficiais do cimento hidratado por meio de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas (FENG *et al.*, 2016, SHE *et al.*, 2018). Deve-se notar, também, que a deposição do referido filme sol-gel não afetou de maneira relevante a absorção capilar final do substrato, se comparado com a amostra de referência, o que sugere que o filme depositado foi, de fato, muito fino, não tendo preenchido ou tampado os poros da estrutura.

A Figura 6.41 mostra as curvas de absorção capilar das amostras revestidas e de referência após 45 dias de exposição sob as condições descritas na Tabela 5.8 do subtópico 5.3.4. Por sua vez, a Figura 6.42 traz as curvas de absorção capilar das amostras revestidas com as sílicas híbridas à base de IBTES e OTES, as quais foram expostas por dois períodos de 45 dias, cujas condições são apresentadas nas Tabelas 5.8 e 5.9, somando 90 dias de exposição no total. Tais amostras foram selecionadas para um segundo período de exposição de 45 dias devido aos resultados promissores que apresentaram após o primeiro período. Após 45 dias de exposição, verifica-se que as amostras revestidas com sílica MTMS dos grupos Intempéries e Umidade perderam parte de sua eficácia, tendo absorvido 130% e 179% mais água do que antes do período de exposição, respectivamente. Por sua vez, a absorção capilar das amostras MTMS do grupo Ambiente Fechado foi 44% superior ao período anterior à exposição, o que mostra que a eficiência destas amostras foi significativamente afetada pelas condições de exposição às quais elas foram submetidas. A mesma tendência foi observada nos ensaios realizados entre Maio e Junho de 2022, discutidos no subcapítulo 6.3.

Destaca-se a diferença na absorção capilar das amostras de sílica MTMS do grupo Intempéries, a qual foi maior naquelas expostas entre Dezembro de 2022 a Janeiro de 2023 (UR média de 74,9% e precipitação mensal de 437,5 mm) do que naquelas expostas entre Maio e Junho de 2022 (UR média de 57,1% e precipitação mensal de 38,2 mm). Nota-se, assim, que a eficácia dos revestimentos de sílica MTMS foi comprometida pela elevada umidade relativa

e pelo elevado grau de precipitação, o que está em consonância com os resultados apresentados no subcapítulo anterior.

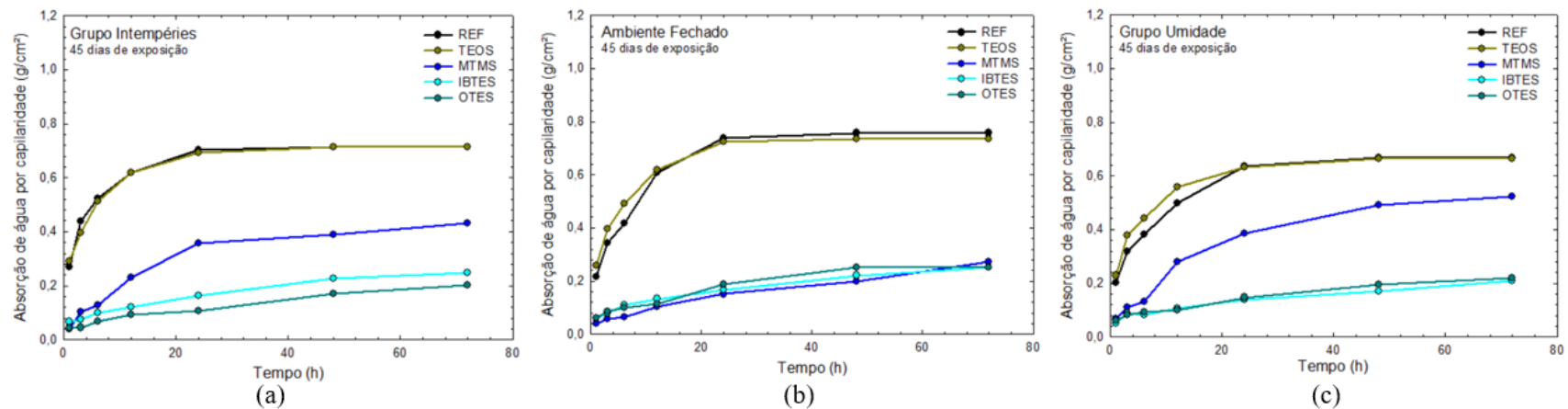


Figura 6. 41 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa revestidas com diferentes tipos de sílica híbrida sol-gel e sílica sol-gel à base de TEOS, além das amostras de referência após 45 dias de exposição: (a) Grupo Intermittentes; (b) Grupo Ambiente Fechado e (c) Grupo Umidade (Autora).

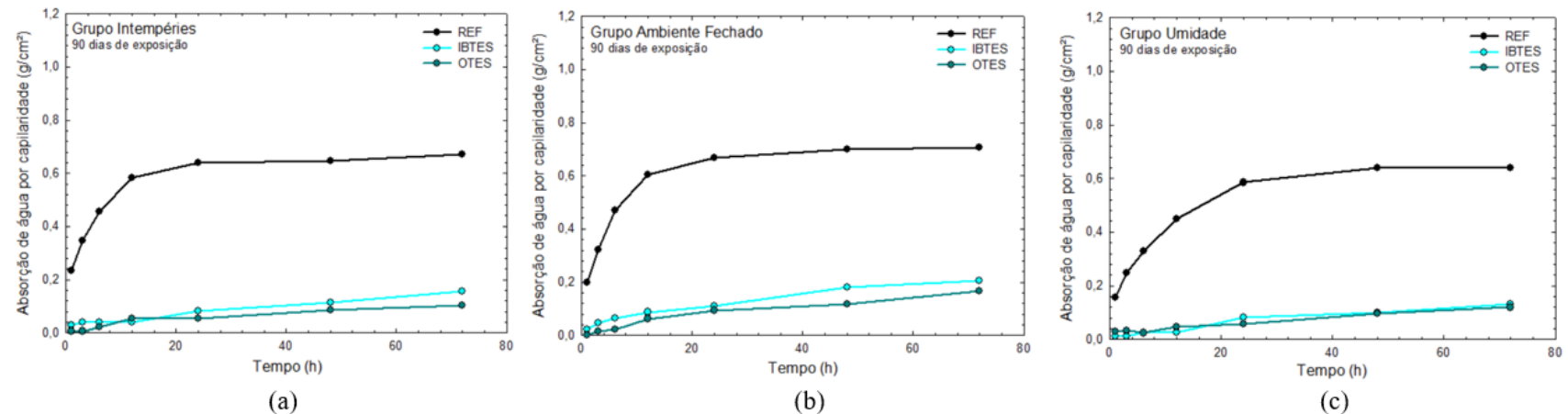


Figura 6. 42 – Curvas de absorção capilar das amostras de argamassa revestidas com sílica híbrida IBTES e sílica híbrida OTES, além das amostras de referência após 90 dias de exposição: (a) Grupo Intermittentes; (b) Grupo Ambiente Fechado e (c) Grupo Umidade. (Autora).

Por sua vez, diante das mesmas condições adversas (elevada umidade relativa e precipitação média), as amostras revestidas com sílica IBTES e OTES apresentaram notável eficiência, tendo absorvido, respectivamente, 65,1% e 71,7% menos água capilar que as amostras referência no Grupo Intempéries, 66,9% e 66,8% menos que as amostras referência no Grupo Ambiente Fechado e 67,2% e 68,6% menos que as amostras referência no Grupo Umidade.

O ótimo desempenho dos revestimentos de sílica à base de IBTES e OTES se deve ao tamanho de suas cadeias orgânicas, as quais contém, respectivamente, 4 e 8 carbonos cada, conforme discutido previamente. Neste caso, além de reduzirem a absorção de água por capilaridade, tais revestimentos conseguiram manter esta redução por um maior período. É provável que isso tenha ocorrido porque, diante das partículas de poeira do ambiente, das gotas de água da chuva e da radiação solar, tenha sido mais fácil degradar ou “esconder” uma cadeia orgânica com 1 carbono (MTMS) do que uma cadeia com 4 ou 8 carbonos (IBTES ou OTES). Nota-se que, no caso dos revestimentos de sílica IBTES e OTES, o ambiente de exposição não parece ter exercido influência individual sobre a perda da hidrofobicidade, de modo que a eficiência destes revestimentos após 45 dias de exposição foi reduzida de maneira quase uniforme, tendo sido praticamente a mesma nos três grupos de condições ambientais.

A absorção capilar das amostras revestidas com sílica IBTES e sílica OTES se manteve baixa mesmo após 90 dias de exposição, conforme se pode observar na Figura 6.42. Nota-se, inclusive, que a absorção aos 90 dias foi menor que aos 45 dias. É possível que, neste caso, a evolução natural da hidratação do substrato cimentício tenha densificado a matriz cimentícia, reduzindo o tamanho dos poros, o que otimizou ainda mais o efeito do revestimento hidrofóbico. Após 90 dias de exposição, as amostras revestidas com sílica IBTES e sílica OTES do grupo Intempéries absorveram, respectivamente, 76,9% e 84,8% menos água que a amostra referência; as do grupo Ambiente Fechado absorveram 70,9% e 76,6% menos água que a amostra de referência; e as do grupo Umidade, 79,7% e 81,4% menos água que a amostra de referência. Novamente, as condições de exposição ambientais não parecem ter afetado o desempenho dos revestimentos de sílica IBTES e sílica

OTES. Na realidade, pode-se mesmo dizer que o vapor d'água que adentrou as amostras expostas às Intempéries e à Umidade colaborou com a hidratação da matriz cimentícia, o que culminou no aumento da eficácia dos revestimentos hidrofóbicos.

Com isto, destaca-se o potencial destes revestimentos na redução de absorção capilar de substratos cimentícios e no consequente aumento de sua durabilidade. Reitera-se seu potencial de aplicação em estruturas antigas e de valor histórico e cultural.

6.4.3 Medida do ângulo de contato

A Figura 6.43 apresenta as medidas de ângulo de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com diferentes tipos de sílica híbrida e sílica a base de TEOS, além das amostras de referência. No caso da Figura 6.43(a), as medidas foram realizadas antes da exposição das amostras aos efeitos do tempo e do ambiente. Considera-se, portanto, o tempo sendo igual a 0 dias. Por sua vez, as Figuras 6.43(b), (c) e (d) trazem as medidas de ângulo de contato feitas após o período de 45 dias de exposição a diferentes condições: Grupo Intempéries, Grupo Ambiente Fechado e Grupo Umidade, respectivamente. A Figura 6.44 expõe as mesmas medidas de ângulo de contato, porém de maneira gráfica.

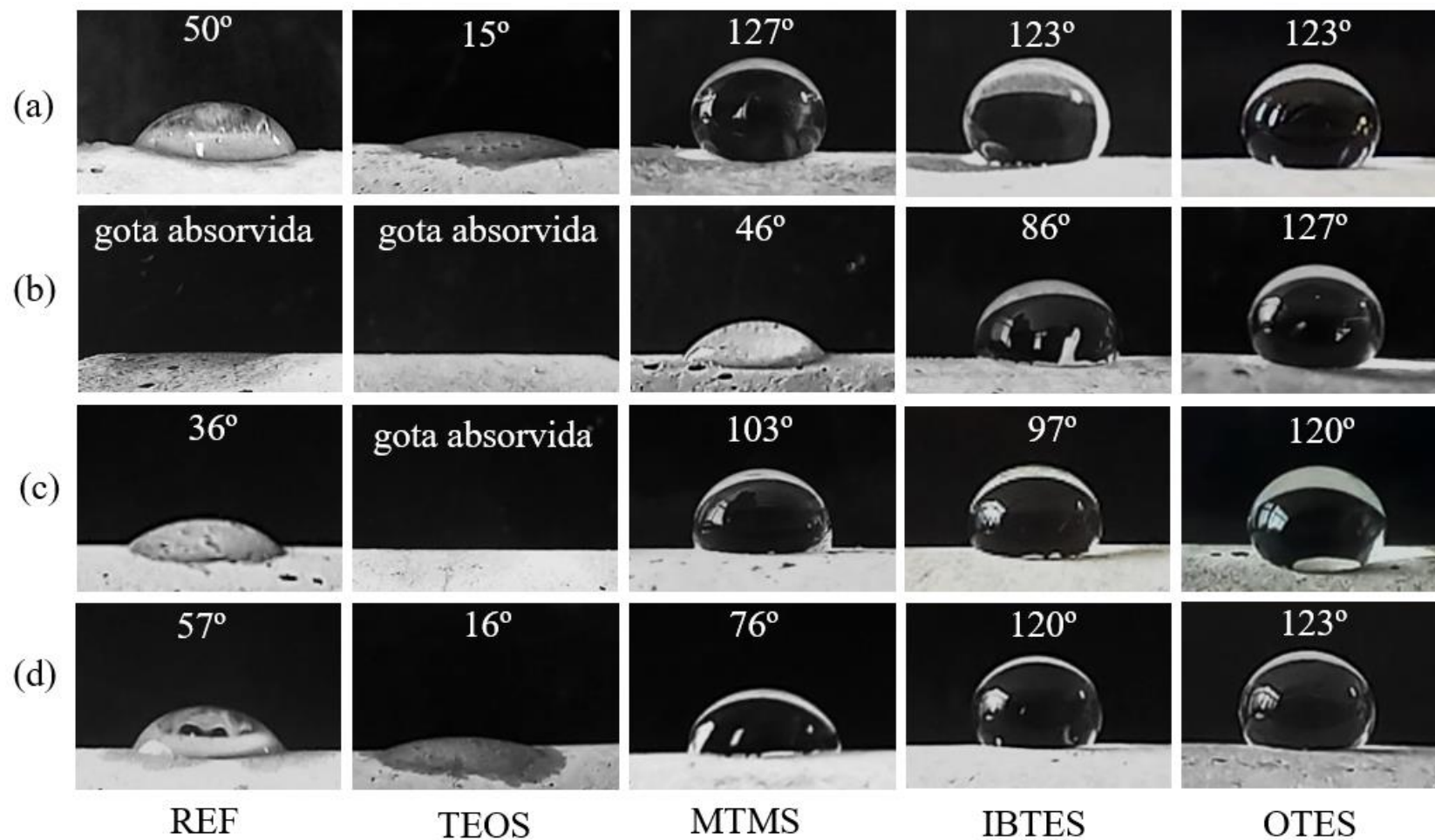


Figura 6. 43 – Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida, sílica à base de TEOS e amostra de referência antes e após 45 dias de exposição. Amostras (a) no tempo de exposição 0 dias, (b) expostas às intempéries (Grupo Intempéries), (c) envolvidas por papel filme e plástico bolha (Grupo Ambiente Fechado) e (d) mantidas em ambiente com umidade controlada (Grupo Umidade). (Autora).

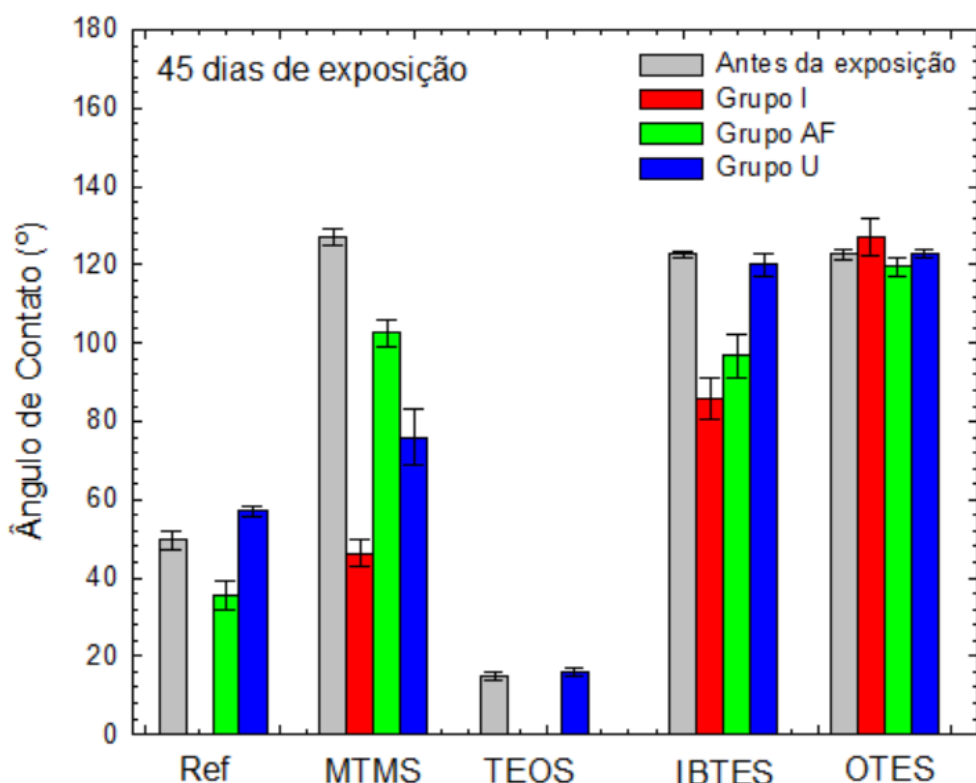


Figura 6.44 Ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida, sílica à base de TEOS e amostra de referência antes e após 45 dias de exposição. (Autora).

Nota-se que, antes da exposição, todas as amostras revestidas com sílica híbrida: MTMS, IBTES e OTES tiveram sua superfície modificada e tornada hidrofóbica, apresentando ângulos de contato entre 123° e 127°. Evidencia-se, deste modo, que além da sílica MTMS as sílicas híbridas à base de IBTES e OTES também foram capazes de conferir hidrofobicidade à superfície das argamassas com relação a/c 0,5.

Observa-se que o número de carbonos da ramificação orgânica de cada sílica não pareceu influenciar seu ângulo de contato, pelo menos não num primeiro momento, de modo que os valores de ângulo obtidos foram próximos uns dos outros. Num primeiro momento isto vai de encontro com a literatura, que diz que precursores com maiores cadeias alifáticas apresentam maior hidrofobicidade e, conseqüentemente, maiores ângulos de contato. Entretanto, é provável que, neste caso, a porosidade superficial do substrato de argamassa tenha nivelado o valor dos ângulos e que estes podem ser explicados pelo modelo de Cassie-Baxter adaptado para superfícies porosas hidrofóbicas.

Reitera-se que a obtenção de superfícies hidrofóbicas depende do tipo de material de baixa energia superficial utilizado e da microrugosidade superficial do substrato (ou, no caso dos substratos cimentícios, da porosidade superficial), tendo em mente que seus efeitos se somam. Neste trabalho, o efeito hidrofóbico da superfície de argamassa parece ser principalmente governado pela porosidade do substrato, de modo que sílicas híbridas de cadeias orgânicas maiores, como é o caso da sílica OTES, não conseguem elevar a hidrofobicidade do substrato para além de um ângulo de 127°. Neste caso, para alcançar a superhidrofobicidade, seria preciso aumentar a microrugosidade superficial, o que pode ser feito por meio do uso de nanopartículas modificadas por um material de baixa energia superficial, por exemplo (LI *et al.*, 2017).

Por outro lado, verifica-se que a argamassa revestida com sílica sol-gel à base de TEOS apresentou um ângulo de contato médio inferior ao da própria argamassa de referência. Tal comportamento era esperado, uma vez que, a sílica TEOS possui uma elevada área superficial, o que lhe confere a capacidade de agregar uma maior quantidade de poros capilares no substrato cimentício, favorecendo a absorção capilar.

Transcorridos os 45 dias de exposição, observa-se que os ângulos de contato sofreram variações, a depender do tipo de revestimento e do grupo de exposição considerado. Dentre as amostras revestidas com algum tipo de sílica híbrida, a única capaz de manter o ângulo de contato, ou um valor aproximado, após a exposição foi a amostra revestida com sílica OTES. Observa-se que o ângulo médio final ficou entre 120° (Grupo Ambiente Fechado) e 127° (Grupo Intempéries), o que representa valores próximos aos 123° iniciais.

Nos Grupos Intempéries e Umidade, depois da sílica OTES, os maiores ângulos foram verificados nas amostras revestidas com sílica IBTES e MTMS, respectivamente. Nestes casos, nota-se que o ângulo de contato foi tanto maior quanto maior a cadeia orgânica destes precursores, em termos de número de carbonos. Isto está de acordo com a literatura (PURCAR *et al.*, 2012; PURCAR *et al.*, 2017, CHEN *et al.*, 2021), de modo que é possível dizer que o tamanho da cadeia alifática influencia a hidrofobicidade da superfície ao longo do tempo e que revestimentos sintetizados com precursores com cadeias maiores são capazes de manter a hidrofobicidade por mais tempo. Adicionalmente, Rao *et al.*

(2009) pontuam que os revestimentos que mais se degradam perante um ambiente úmido são aqueles que possuem um menor número de carbonos na cadeia orgânica em sua superfície, o que corrobora com a tese apresentada acima. O comportamento descrito acima só não foi observado no Grupo Ambiente Fechado, no qual as amostras revestidas com sílica MTMS apresentaram um ângulo médio de 103° , ligeiramente superior ao da sílica IBTES, de 97° . Neste caso, a agressividade do ambiente foi menor, de modo que a amostra de sílica MTMS conseguiu manter um ângulo de contato proporcionalmente maior que o das amostras de sílica MTMS expostas às demais condições.

É importante destacar, também, a diferença entre os ângulos de contato das amostras revestidas com sílica híbrida MTMS neste estudo, realizado entre dezembro de 2022 e janeiro de 2023 e no estudo conduzido entre maio e junho de 2022. Percebe-se, a partir da análise das Figuras 6.25 e 6.33, que a amostra do Grupo Intempéries do estudo de maio/junho 2022 apresentou ângulo de contato de 84° após 45 dias de exposição contra 46° da amostra do mesmo Grupo, porém pertencente ao estudo de dezembro/janeiro 2022/2023. Esta diferença pode ser explicada pelas condições climáticas dos dois períodos considerados, uma vez que entre dezembro e janeiro de 2022/2023, a precipitação foi 11,5 vezes a do período entre maio e junho de 2022. Tal como explicado no subtópico 6.3.2, a maior umidade do meio faz com que mais moléculas de $H_2O_{(g)}$ se liguem à hidroxila ($-OH$) do revestimento de sílica, reduzindo a eficácia do revestimento hidrofóbico (KAHALE *et al.*, 2011).

A partir do exposto acima, é possível que a maior umidade absorvida pela amostra exposta no período mais chuvoso (dezembro/janeiro de 2022/23) tenha levado à maior redução do ângulo de contato, se comparada à amostra exposta entre maio e junho de 2022. Da mesma maneira, por não ter sido diretamente exposta à umidade, a amostra à base de sílica MTMS do Grupo Ambiente Fechado manteve um ângulo de contato maior que as dos demais grupos.

Após 45 dias, as amostras do Grupo Intempéries apresentaram os menores ângulos de contato dos três grupos de exposição, de modo que somente as amostras revestidas com sílica OTES conseguiram manter a

hidrofobicidade (ângulos maiores que 90°). Por sua vez, as amostras do Grupo Ambiente Fechado exibiram os maiores ângulos de contato, de modo que todas mantiveram sua hidrofobicidade ao longo período estudado. No Grupo Umidade, a amostra revestida com sílica MTMS perdeu sua característica hidrofóbica, enquanto aquelas revestidas com sílica IBTES e sílica OTES, mantiveram-na.

Observa-se que, além do tamanho da ramificação orgânica do precursor-base utilizado no revestimento, o ângulo de contato também é influenciado pelo ambiente no qual o material é exposto. A Tabela 6.4 ilustra a classificação dos revestimentos híbridos em termos de hidrofobicidade após 45 dias de exposição. Consideram-se hidrofóbicos os revestimentos cujo ângulo de contato entre a gota d'água e sua superfície se encontra acima de 90°. Conforme discutido nos parágrafos anteriores, isto se deve à adsorção da umidade ambiente pelos grupos hidroxila superficiais da sílica, à temperatura, ao acúmulo de contaminantes, dentre outros fatores.

Tabela 6. 4 – Hidrofobicidade dos revestimentos à base de sílica híbrida após 45 dias de exposição (Autora).

	Sílica MTMS	Sílica IBTES	Sílica OTES
Grupo I	Não Hidrofóbico	Hidrofóbico	
Grupo U			
Grupo AF			

Tal como observado antes do período de exposição, as amostras revestidas com sílica TEOS apresentaram ângulos de contato menores que os das amostras de referência, sendo que algumas delas chegaram a adsorver totalmente a gota d'água depositada. Conforme já mencionado anteriormente, isto se deve à sua característica hidrofílica e nanoestruturada, a qual lhe confere uma maior área superficial, aliada a uma maior mesoporosidade.

Pelo fato das amostras revestidas com sílica IBTES e sílica OTES terem apresentado os melhores resultados de absorção de água capilar e ângulo de contato, estas foram submetidas a um novo período de exposição de 45 dias (Tabela 5.9), somando-se 90 dias no total. A Figura 6.45 apresenta os ângulos de contato das amostras revestidas com as referidas sílicas híbridas e expostas a diferentes condições (Intempéries, Ambiente Fechado e Umidade) antes e

após 90 dias de exposição. A Figura 6.46 traz os mesmos valores de ângulo de contato, porém de maneira gráfica.

Observa-se que, após 90 dias, as amostras revestidas com sílica IBTES dos Grupos Intempéries e Umidade tiveram seus ângulos de contato reduzidos, mas as últimas ainda se mantiveram hidrofóbicas. Por sua vez, as amostras revestidas com sílica OTES apresentaram um bom desempenho frente às intempéries, tendo conservado sua hidrofobicidade inalterada ao longo de 90 dias, mesmo durante o período mais chuvoso do ano, com precipitações mensais de até 437,5 mm (Tabelas 5.8 e 5.9). Isto indica o potencial hidrofóbico dos revestimentos de sílica híbrida à base de OTES para substratos cimentícios. As amostras de sílica OTES do grupo Umidade apresentaram uma redução significativa em seu ângulo de contato, passando a ter 86°. Não foi encontrada uma explicação clara para tal comportamento, mas ele corrobora a ideia de que as amostras do grupo Umidade são as mais afetadas e tendem a perder sua eficácia em menos tempo, se comparadas às dos demais grupos.

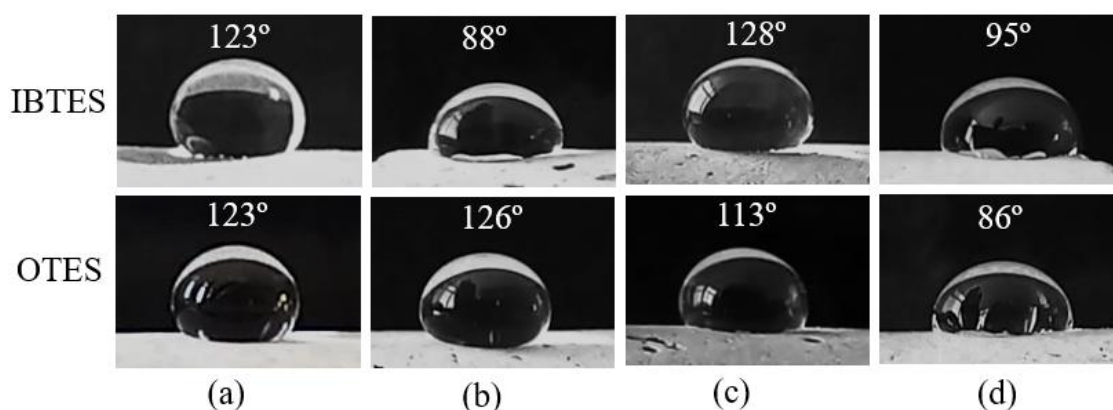


Figura 6. 45 – Ângulos de contato entre as gotas d’água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida à base de IBTES e OTES antes e após 90 dias de exposição. Amostras (a) no tempo de exposição 0 dias, (b) expostas às intempéries (Grupo Intempéries), (c) envolvidas por papel filme e plástico bolha (Grupo Ambiente Fechado) e (d) mantidas em ambiente com umidade controlada (Grupo Umidade) (Autora).

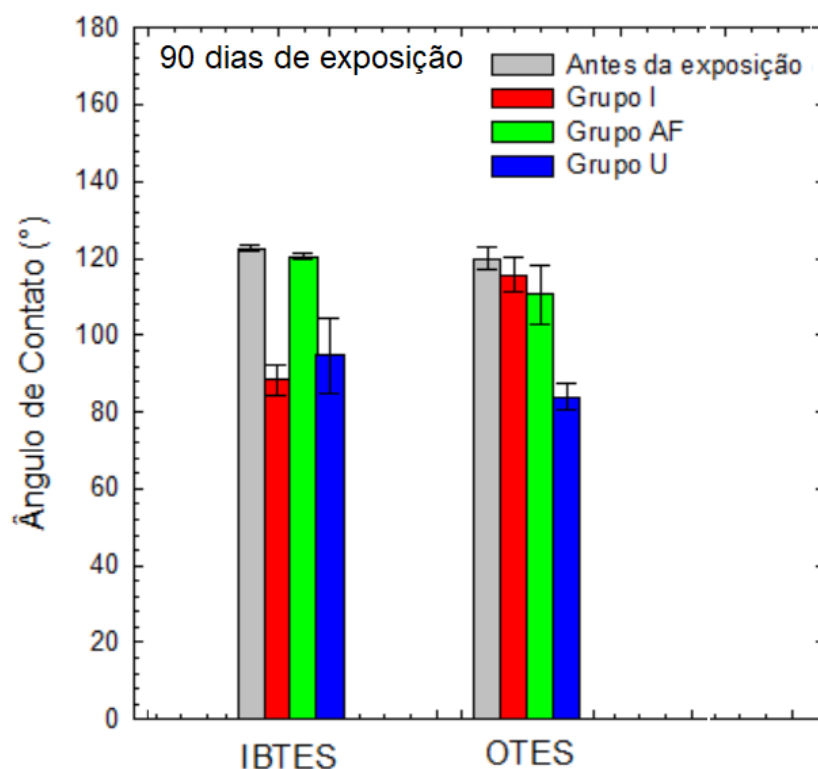


Figura 6. 46 – Ângulos de contato entre as gotas d’água e a superfície das amostras revestidas com sílica híbrida IBTES e sílica híbrida OTES antes e após 90 dias de exposição. (Autora).

6.4.4 Medida da profundidade de carbonatação

Devido aos satisfatórios resultados de absorção de água por capilaridade e ângulo de contato, as amostras revestidas com sílica IBTES e sílica OTES também foram avaliadas quanto à profundidade de carbonatação após nove meses de exposição a condições ambientes. A Figura 6.47 mostra a frente de carbonatação das amostras revestidas com sílica IBTES e sílica OTES após nove meses (270 dias) de exposição, as quais foram rompidas longitudinalmente e tiveram sua superfície interna imediatamente borrifada com solução de fenolftaleína a 1%. Também são apresentados os valores de profundidade de carbonatação de cada amostra (X_d), aferidos por meio de um software AutoCAD. A Figura 6.48 apresenta uma amostra de referência do Grupo Intempéries, exposta pelo mesmo período (270 dias), rompida longitudinalmente e borrifada com o mesmo indicador de pH.

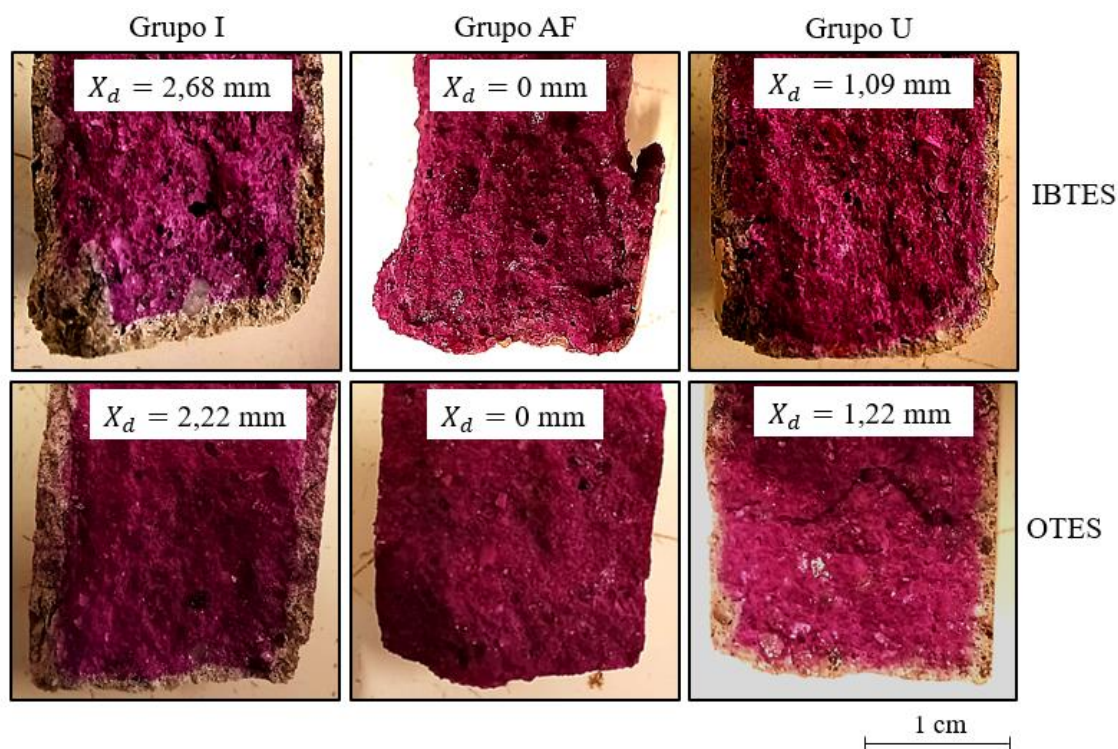


Figura 6. 47 – Frente de carbonatação das amostras revestidas com sílica híbrida à base de IBTES e OTES após 270 dias de exposição, borrifadas com solução de fenolftaleína a 1%: Grupo Intempéries (Grupo I), Grupo Ambiente Fechado (Grupo AF) e Grupo Umidade (Grupo U) (Autora).

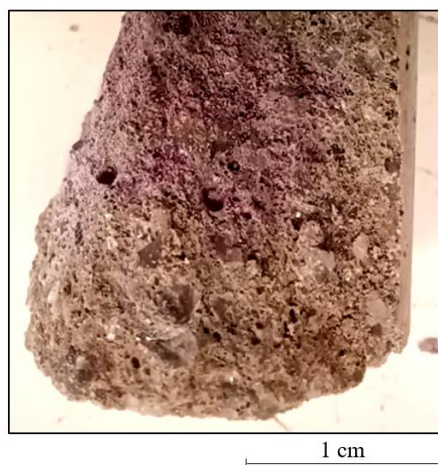


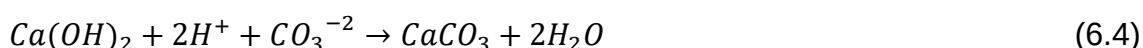
Figura 6. 48 Amostra de referência pertencente ao Grupo Intempéries, exposta por 270 dias, rompida longitudinalmente e borrifada com solução de fenolftaleína a 1% (Autora).

Ao se comparar a Figura 6.48 com as imagens do Grupo I da Figura 6.47, nota-se que o processo de carbonatação nas amostras revestidas foi significativamente retardado ao longo de nove meses. Nota-se que a amostra de referência, embora apresente uma área levemente lilás ao centro, foi majoritariamente carbonatada pelo CO_2 presente no ambiente, de modo que sua profundidade de carbonatação é difícil de ser determinada, mas pode ser

analisada de forma qualitativa. Por sua vez, as amostras revestidas do Grupo Intempéries apresentaram frentes de carbonatação inferiores à 3 mm, o que é inferior até mesmo ao valor registrado nas amostras de referência após um período de 90 dias, conforme apresentado na Figura 6.38 do subtópico 6.3. Isso indica que as amostras revestidas com sílica IBTES e sílica OTES carbonataram menos em nove meses do que as de referência em três.

Dentre as amostras revestidas, nota-se que aquelas pertencentes ao Grupo Intempéries apresentaram as maiores profundidades de carbonatação e que a amostra revestida com sílica IBTES teve o maior valor médio. As amostras do Grupo Ambiente Fechado praticamente não carbonataram, enquanto as amostras do grupo Umidade tiveram um comportamento intermediário.

A redução da taxa de carbonatação das amostras revestidas com os dois tipos de sílica híbrida se deve à hidrofobicidade superficial apresentada por estas amostras, uma vez que a carbonatação é um processo químico que depende da presença de água para ocorrer, conforme pode-se observar nas Equações 6.2, 6.3 e 6.4 a seguir (MERAH, 2020):



Ao ingressarem no meio poroso da matriz cimentícia, as moléculas de $H_2O(g)$ colidem entre si e com as paredes dos poros, condensando-se e formando um filme de água líquida naquele local (RUSHENG *et al.*, 2023). É nesta solução de poros que o CO_2 , advindo do meio externo e difuso pela rede de poros da argamassa, se dissolve e forma fases iônicas (CO_3^{2-} e HCO_3^-), as quais reagem, posteriormente, com os produtos de hidratação do cimento ($Ca(OH)_2$) e formam $CaCO_3$ (MERAH, 2020). No caso das amostras revestidas, a taxa de difusão das moléculas de água não acompanha a velocidade de difusão do CO_2 . Deste modo, há pouca água na solução de poros, de modo que a reação química com o CO_2 é reduzida e, conseqüentemente, a reação do ácido carbônico com o hidróxido de cálcio, também, culminando na diminuição da carbonatação. Tais resultados encontram suporte na literatura. Courard *et al.*,

(2021) atestam que há um claro efeito do tratamento hidrofóbico sobre a resistência à carbonatação, sobretudo em concretos com maiores relações água/cimento e com maior concentração do produto hidrofóbico. Deste modo, produtos hidrofóbicos podem ser utilizados para proteger estruturas de concreto de patrimônio cultural (COURARD *et al.*, 2021, ZARZUELA *et al.*, 2023).

Naturalmente, no caso dos três grupos de exposição analisados, pelo fato do ambiente exterior conter maior concentração de CO₂, a taxa de carbonatação será maior no Grupo Intempéries do que nos demais grupos. Porém, em comparação à amostra sem revestimento, é possível notar o grande ganho em termos de redução da carbonatação ao longo do tempo, o que, consequentemente, representa um aumento da durabilidade das estruturas revestidas, de modo especial daquelas com a presença de armaduras.

6.4.5 Considerações finais

O presente capítulo apresentou um estudo acerca de argamassas cimentícias com relação a/c 0,5 e cura submersa por 7 dias, as quais foram revestidas com sílicas híbridas à base de MTMS, IBTES e OTES, além de sílica sol-gel à base de TEOS. Verificou-se que os revestimentos de sílica híbrida são capazes de tornar a superfície das argamassas hidrofóbica, com ângulos de contato de até 127°. Com o passar do tempo, porém, tal hidrofobicidade é reduzida, e esta redução é tanto maior, quanto menor o número de carbonos presentes na ramificação orgânica do precursor base da sílica híbrida. O revestimento à base de sílica OTES se mostrou altamente eficiente frente às intempéries (umidade relativa de 74,9% e precipitação mensal média de 437,5 mm), tendo mantido o ângulo de contato de 126°, mesmo após 90 dias de exposição.

Os revestimentos de sílica híbrida também são capazes de reduzir a absorção de água por capilaridade e sua eficiência está atrelada ao tamanho da cadeia orgânica dos precursores silanos utilizados, o que é traduzido em número de carbonos. Apesar do bom desempenho quando recém-aplicado, o revestimento de sílica MTMS foi sensivelmente afetado pelas condições ambientais de exposição do substrato, de modo que não resistiu por muito tempo a ambientes com elevada umidade e precipitação. Por outro lado, após 90 dias de uso em ambientes com UR > 85% ou precipitações médias acima de 400 mm,

os revestimentos à base de sílica IBTES e sílica OTES ainda foram capazes de absorver até 79,7% e 81,4% menos água que o substrato desprotegido, respectivamente. Por este motivo, são os mais indicados para ambientes com elevada umidade relativa e precipitação média.

Por fim, os revestimentos de sílica híbrida à base de IBTES e OTES também se mostraram eficazes na redução da taxa de carbonatação da matriz cimentícia, o que representa um aumento da durabilidade do elemento revestido. Este trabalho verificou que, após 270 dias, a profundidade de carbonatação das amostras revestidas foi semelhante àquela apresentada pela amostra de referência após 90 dias.

7. CONCLUSÕES

A presente tese apresentou um estudo acerca de revestimentos e adições hidrofóbicas de sílica híbrida, fabricados a partir de precursores silanos via rota sol-gel, para a impermeabilização de substratos cimentícios, visando o aumento da vida útil e durabilidade das construções.

A adição de sílica híbrida à base de MTMS em pastas de cimento reduziu a absorção de água por capilaridade em até 40,5%, com 6% de adição. Por outro lado, a resistência à compressão também foi reduzida em, aproximadamente, 30%. A caracterização da sílica híbrida por sorção de gás nitrogênio (BET e DFT) revelou que o material adicionado possui natureza microporosa, o que aumenta sua demanda por água e reduz sua consistência. As técnicas de difração de raio-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA/DTG) mostraram que a quantidade de C-S-H formado nas pastas com adição após 7 dias de cura foi menor do que a quantidade encontrada na pasta de referência, o que indica que o processo de hidratação do cimento foi retardado na presença das sílicas híbridas. É possível que a natureza hidrofóbica da sílica híbrida MTMS tenha favorecido a durabilidade das pastas ao reduzir sua absorção capilar, mas, aliada à microporosidade do material, tenha comprometido a própria hidratação do cimento.

A deposição dos revestimentos de sílica híbrida ocorreu por *dip-coating*, 30 min depois da síntese via rota sol-gel. Os revestimentos foram efetivamente aderidos à superfície, conforme pôde ser confirmado pela técnica de FTIR.

Verificou-se que, quando são aplicados, os revestimentos à base de sílica MTMS, IBTES e OTES são capazes de reduzir a absorção de água capilar em até 3,8 vezes, 40 vezes e 136 vezes, além de tornarem hidrofóbicas a superfície de argamassas e pastas de cimento, com ângulos de contato entre as gotas d'água e a superfície de até 127° e 109°, respectivamente. Entretanto, a eficiência de tais revestimentos está atrelada, sobretudo, ao tipo de precursor utilizado, às condições de exposição aos quais são submetidos e ao tipo de substrato cimentício onde são aplicados (pasta de cimento ou argamassa).

Verificou-se que as propriedades das sílicas híbridas foram significativamente afetadas pelo tamanho da cadeia do precursor utilizado.

Assim, o revestimento à base de sílica OTES, cuja cadeia orgânica é composta por 8 carbonos, apresentou maior repelência à água capilar que os revestimentos com 4 carbonos (sílica IBTES), e 1 carbono (sílica MTMS), respectivamente. Da mesma forma, as amostras revestidas com sílica OTES foram capazes de manter seus ângulos de contato por mais tempo (acima de 90 dias) sob umidades relativas > 70% e precipitações mensais acima de 430 mm.

O ambiente de exposição das amostras também influenciou diretamente a eficiência e a durabilidade dos revestimentos. Verificou-se que, de modo geral, os revestimentos se degradaram mais rapidamente em ambientes de elevada umidade relativa (UR > 85%) e que os filmes à base de sílica MTMS foram os primeiros a perder sua eficiência. Em tais ambientes, a condensação das moléculas de $H_2O_{(g)}$ ocorre mais facilmente sobre a estrutura microrugosa da amostra, formando microgotas nucleadas, as quais aumentam a força de adesão das gotas d'água à superfície.

A aplicação direta de revestimentos à base de sílica híbrida sobre substratos cimentícios faz com que o modelo de molhabilidade superficial predominante seja o de Cassie-Baxter modificado para superfícies porosas, quando o líquido não penetra os poros, podendo mesmo mudar, provavelmente parcialmente, para o modelo de Bico, onde o líquido penetra nos poros. Nestes casos, a porosidade superficial do substrato, isto é, o tamanho e o volume dos poros superficiais e subsuperficiais, são determinantes para a hidrofobicidade do substrato.

Nas pastas de cimento, observou-se que parte do volume das gotas d'água tende a entrar nos poros maiores, caso a cadeia alifática do revestimento hidrofóbico não seja grande o suficiente para repelir as moléculas de água que ali querem se instalar, o que culmina na redução do ângulo de contato. A ocorrência de fissuras de retração nas pastas fez com que as gotas fossem totalmente absorvidas, e que o revestimento perdesse sua eficiência. Neste caso, o modelo de molhabilidade passou a ser, parcialmente, o modelo de Bico para superfícies porosas. Por outro lado, a porosidade de argamassas de mesma relação a/c e mesmo tempo de cura, refinou a estrutura e favoreceu a ação do grupo orgânico da sílica híbrida, aumentando a eficiência do revestimento

hidrofóbico depositado. Neste caso, observou-se o modelo de Cassie-Baxter modificado para superfícies porosas, quando o líquido não penetra os poros.

Os revestimentos hidrofóbicos foram capazes de retardar o avanço da frente de carbonatação em substratos de argamassa, de modo que a profundidade de carbonatação em amostras revestidas com sílica IBTES e OTES foi menor após 270 dias de exposição do que a profundidade da amostra de referência após um período de 90 dias.

Diante do exposto, verificou-se que adições cimentícias hidrofóbicas fabricadas via rota sol-gel podem melhorar a durabilidade, mas comprometem a resistência mecânica do substrato, devido à sua natureza microporosa e hidrofóbica. Deste modo, faz-se necessário melhorar suas propriedades no estado fresco, o que pode ser feito por meio do uso de antiespumantes. Além disso, deve-se explorar outras formas de introdução do material hidrofóbico na matriz cimentícia, como, por exemplo, a adição de nanopartículas dispersas em solução junto à água de mistura.

Os revestimentos à base de sílica híbrida têm sua eficiência melhorada com o aumento do número de carbonos de sua cadeia alifática e com a redução da porosidade do substrato cimentício. Eles perdem sua eficiência com a abertura de novas fissuras, porém, penetram muito bem em fissuras já existentes passivando-as de uma possível penetração de água posterior a deposição do revestimento. Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se investigar o desempenho dos revestimentos à base de IBTES e OTES por mais tempo, verificando qual o fim de sua vida útil. Sugere-se, também, investigar o potencial e a durabilidade de outros revestimentos, fabricados a partir de precursores silanos com um maior número de carbonos, o quais podem ser aplicados em argamassas e concretos com diferentes relações água/cimento e tempos de cura. Ou ainda, sugere-se combinar os precursores hidrofóbicos utilizados neste estudo com TEOS, a fim de se reduzir os custos de produção e melhorar a adesão dos filmes de cadeia orgânica longa nos substratos cimentícios.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR NM 43*; Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003.

_____. *NBR 12655*; Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

_____. *NBR 15575*; Edificações habitacionais – Desempenho. Rio de Janeiro, 2014.

_____. *NBR 9778*; Argamassas e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

_____. *NBR 9779*; Argamassas e concreto endurecidos – Determinação de absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

_____. *NBR 15895*; Materiais pozolânicos – Determinação do teor de cálcio fixado – Método de Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. *NBR 7215*; Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

AHMAD, N. A.; LEO, C. P.; AHMAD, A. L.; RAMLI, W. K. W. Membranes with great hydrophobicity: a review on preparation and characterization **Separation and Purification Reviews**, v. 44, pp. 109-134, 2015.

AL-KHEETAN, M. J.; RAHMAN, M. M.; CHAMBERLAIN, D. A. Fundamental interaction of hydrophobic materials in concrete with different moisture contents in saline environment, **Construction and Building Materials**, v. 207, pp. 122-135, 2019.

AL-OWEINI, R., EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of sílica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ precursors, **Journal of Molecular Structures**, v. 919, pp.140-145 (2009).

ALUCCI, M. P.; FLAUZINO, W. D.; MILANO, S. Bolor em edifícios: causas e recomendações. Tecnologia das Edificações, São Paulo. Pini, IPT – **Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo**, Coletânea de trabalhos da Divisão de Edificações do IPT, pp. 565-570, 1988.

ARABZADEH, A.; CEYLAN, H.; KIM, S.; GOPALAKRISHNAN, K.; SASSANI, A.; SUNDARARAJAN, S.; TAYLOR, P. Superhydrophobic coatings on Portland cement concrete surfaces, **Construction and Building Materials**, v. 141, pp. 393-401, 2017.

BAEK, G.; BAEK, J.-H.; KIM, H.-M.; LEE, S.; JIN, Y.; PARK, H. S.; KIL, D.-S.; KIM, S.; PARK, Y.; PARK, J.-S. Atomic layer chemical vapor deposition of SiO_2 thin films using a chlorine-free silicon precursor for 3D NAND applications, **Ceramics International**, v. 47, pp. 19036-19042, 2021.

BASHEER, L.; KROPP, J.; CLELAND, D. J.; Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review, **Construction and Building Materials**, v. 15, pp. 93-103, 2001.

BICO, J.; THIELE, U.; QUÉRÉ, D. Wetting of textured surfaces, **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, pp. 41-46, 2002.

BRINKER, C. J. Hydrolysis and Condensation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, pp. 31-50, 1988.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. **Academic Press**, 1990.

CARNEIRO, L. R. S. Avaliação da atividade pozolânica e dos mecanismos de reação pozolânica de sílica nanoestruturada sol-gel e sílica ativa via ensaios de variação de condutividade elétrica, 2017, 86p. **Dissertação (Mestrado em Materiais e Construção Civil)** – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

CARNEIRO, L. R. S.; GARCIA, D. C. S.; COSTA, M. C. F.; HOUMARD, M.; FIGUEIREDO, R. B. Evaluation of the pozzolanicity of nanostructural sol-gel silica and silica fume by electrical conductivity measurement, **Construction and Building Materials**, v. 160, pp. 252-257, 2018a.

CARNEIRO, A. R. C.; FERREIRA, F. A. S.; HOUMARD, M. Easy functionalization process applied to develop superhydrophobic and oleophobic properties on ASTM 1200 aluminum surface, **Surface and Interface Analysis**, v. 50, pp. 1370-1383, 2018b.

CARNEIRO, L. R. S.; HOUMARD, M.; LUDVIG, P. Recent advances and new discussions on superhydrophobic coatings and admixtures applied to cementitious materials, **The Open Construction & Building Technology Journal**, v. 14, pp. 400-409, 2020.

CARNEIRO, L. R. S.; HOUMARD, M.; ROCHA, V. V.; LUDVIG, P. The effect of nanosilica incorporation on the properties of materials with and without other supplementary admixtures – A Literature Review, **The Open Construction and Building Technology Journal**, v. 16, pp. 1-11, 2022.

CASSIE A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces, **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, pp. 546-550, 1944.

CHEN, H.; ZHANG, X.; ZHANG, P.; ZHANG, Z. Facile approach in fabricating superhydrophobic SiO₂/polymer nanocomposite coating, **Applied Surface Science**, v. 261, pp. 628-632, 2012.

CHEN, H.; FENG, P.; DU, Y.; JIANG, J.; SUN, W. The effect of superhydrophobic nano-silica particles on the transport and mechanical properties of hardened cement pastes, **Construction and Building Materials**, v. 182, pp. 620-628, 2018.

CHEN, B.; SHAO, H.; LI, B.; LI, Z. Influence of silane on hydration characteristics and mechanical properties of cement paste, **Cement and Concrete Composites**, v. 113, pp. 1037-1043, 2020.

CHEN, W.; KARDE, V.; CHENG, T. N. H.; RAMLI, S. S.; HENG, J. Y. Y. Surface hydrophobicity: effect of alkyl chain length and network homogeneity, **Frontiers on Chemistry Science Engineering**, v. 15, pp. 90-98, 2021.

CHRISCHON, D. Nanotubos magnéticos sintetizados por eletrodeposição em alumina anódica porosa, 2016, 86p. **Tese (Doutorado em Física)** – Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

CHRISTODOULOU, C.; GOODIER, C. I.; AUSTIN, S. A.; WEBB, J.; GLASS, G. K. Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane, **Construction and Building Materials**, v. 48, pp. 708-716, 2013.

COURARD, L.; ZHAO, Z.; MICHEL, F. Influence of hydrophobic product nature and concentration on carbonation resistance of cultural heritage concrete buildings, **Cement and Concrete Composites**, v. 115, 2021.

DONG, B.; WANG, F.; ABADIKHAH, H.; HAO, L.; XU, X.; KHAN, S. A.; WANG, G.; AGATHOPOULOS, S. Simple fabrication of concrete with remarkable self-cleaning ability, robust superhydrophobicity, tailored porosity, and highly thermal and sound insulation, **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, pp. 42801-42807, 2019.

EL MOGAHZY, Y. E. 11- Finishing processes for fibrous assemblies in textile product design, **Engineering Textiles**, pp. 300-326, 2009.

ELSALAMAWY, M.; MOHAMED, A. R.; KAMAL, E. M. The role of relative humidity and cement type on carbonation resistance of concrete, **Alexandria Engineering Journal**, v. 58, pp. 1257-1264, 2019.

ENSIKAT, H. J.; DITSCHKE-KURU, P.; NEINHUIS, C.; BARTHOLOTT, W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus-leaf, **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, pp. 152-161, 2011.

FENG, H.; LE, H. T. N.; WANG, S.; ZHANG, M. H. Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars, **Construction and Building Materials**, v. 129, pp. 48-60, 2016.

FENG, J.; XIN, J.; FENG, Q.; LIU, Z.; WANG, D.; MA, D.; CHEN, K.; DING, H.; TIAN, Y.; QI, Y. Facile fabrication of low-cost, room-temperature curable superhydrophobic coating with excellent stability, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 668, 2023.

FLORES-VIVIAN, I.; HEJAZI, V.; KOZHUKHOVA, M. I.; NOSONOVSKY, M.; SOBOLEV, K. Self-assembling particles-siloxane coatings for superhydrophobic concrete, **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, pp. 13284-13294, 2013.

GAO, Y.; LI, X.; HUANG, L. Anti-icing design and model test of superhydrophobic and bionic cement pavement, **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, v. 35, pp. 3288-3294, 2016.

GAO, Y.; LI, X.; DAI, K.; YU, X.; YUAN, J. Anti-icing technology and effectiveness evaluation of superhydrophobic bionic cement concrete pavement, **International Materials Review**, v. 31, pp. 132-137, 2017.

GAO, Y.; HE, B.; XIAO, M.; FANG, Z.; DAI, K. Study on properties and mechanisms of luminescent cement-based pavement materials with superhydrophobic function, **Construction and Building Materials**, v. 165, pp. 548-559, 2018.

GAO, Y.; WANG, F.; LIU, P.; ZHANG, W.; YANG, L. Superhydrophobic behavior of magnesium oxychloride cement surface with a dual-level fractal structure, **Construction and Building Materials**, v. 210, pp. 132-139, 2019.

GAO, Y.; XU, Y.; ZENG, W.; FANG, Z.; DUAN, K.; PEI, G.; ZHOU, W. Salt-frost resistance and mechanism analysis of super-hydrophobic pavement cement concrete for different deicing salts, **Road Mater Pavement Design**, 2020.

GENG, Y.; LI, S.; HOU, D.; ZHANG, W.; JIN, Z.; LUO, J. Fabrication of superhydrophobicity on foamed concrete surface by GO silane coating, **Materials Letters**, v. 265, 2020.

HO, D. W. S.; LEWIS, R. K. The specification of concrete for reinforcement protection—performance criteria and compliance by strength, **Cement and Concrete Research**, v. 18, pp. 584, 594, 1988.

HORGNIER, M.; CHEN, J. J. Superhydrophobic concrete surfaces with integrated microtexture, **Cement and Concrete Composites**, v. 52, pp. 81-90, 2014.

HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property, **Composites Part B: Engineering**, v. 45, pp. 440-448, 2013.

HOU, X.; ZHANG, M.; WANG, J.; HU, S.; LIU, X.; SHAO, Z. High yield and low-cost ball milling synthesis of nano-flake Si@SiO₂ with small crystalline grains and abundant grain boundaries as a superior anode for Li-ion batteries, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, pp. 27-35, 2015.

HOUMARD, M. Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue, Tese de doutorado, Genebra INP, 2009.

HOUMARD, M.; VASCONCELOS, D. C. L.; VASCONCELOS, W. L.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLET, M. Water and oil wettability of hybrid organic-inorganic titanate-silicate thin films deposited via a sol-gel route, **Surface Science**, v. 603, pp. 2698-2707, 2009.

HUSNI, H.; NAZARI, M. R.; YEE, H. M.; ROHIM, R.; YUSUFF, A.; ARIFF, M. A. M.; AHMAD, N. N. R.; LEO, C. P.; JUNAIDI, M. U. M. Superhydrophobic rice husk ash coating on concrete, **Construction and Building Materials**, v. 144, pp. 385-391, 2017.

INNOCENZI, P. From the Precursor to a Sol, pp. 7-25, 2016.

JANG, H. D.; CHANG, H.; SUH, Y.; OKUYAMA, K. Synthesis of SiO₂ nanoparticles from sprayed droplets of tetraethylortosilicate by the flame spray pyrolysis, **Current Applied Physics** pp. 110-113, 2006.

JENNING, Design of high strength cement-based materials: Part 2 – microstructure, **Materials Science Technology**, v. 4, pp. 285-290, 1988.

JUNAIDI, M. U. M.; AHMAD, N. N. R.; LEO, C. P.; YEE, H. M. Near superhydrophobic coating synthesized from rice husk ash: anti-fouling evaluation, **Progress on Organic Coatings**, v. 99, pp. 140-146, 2016.

JUNAIDI, M. U. M.; AZAMAN, S. A.; AHMAD, N. N. R.; LEO, C. P.; LIM, G. W.; CHAN, D. J. C. Superhydrophobic coating of silica with photoluminescence properties synthesized from rice husk ash, **Progress on Organic Coatings**, v. 111, pp. 29-37, 2017.

KANTRO, D.L. (1980) Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – A mini slump test. Cement and concrete aggregates. **Winter**, v.2:2, pp. 95-102.

KAVALE, M. S.; MAHADIK, D. B.; PARALE, V. G.; WAGH, P. B.; GUPTA, S. C.; RAO, A. V.; BARSHILIA, H. C. Optically transparent, superhydrophobic methyltrimethoxysilane based silica coatings without silylating reagent, **Applied Surface Science**, v. 258, pp. 158-162, 2011.

KOCK, K.; BHUSHABN, B. BARTHOLOTT, W. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces, **Soft Matter**, v. 4, pp. 1943-1963, 2008.

KONG, X.-M; LIU, H.; LU, Z.-B.; WANG, D.-M. The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems, **Cement and Concrete Research**, v. 67, pp. 168-178, 2015.

KOOHESTANI, B. Effect of silane admixtures on mechanical and microstructural properties of cementitious matrices containing tailings, **Construction and Building Materials**, v. 156, pp. 1019-1027, 2017.

KROPP, J.; HILSDORF, H. K.; GRUBE, H.; ANDRADE, C.; NILSSON, L. Transport mechanisms and definitions. In: Kropp J., Hilsdorf **HK editors**. Performance criteria for concrete durability. London: E and FN Spon; pp. 4-14, 1995.

KUMARA, R.; BHATTACHARJEE, B. Porosity, pore size distribution and *in situ* strength of concrete, **Cement and Concrete Research**, v. 33, pp. 155-164, 2003.

KUSAKABE, K.; SHIBAO, F.; ZHAO, G.; SOTOWA, K- I.; WATANABE, K.; SAITO, T. Surface modification of silica membranes in a tubular-type module, **Journal of Membrane Science**, v. 215, pp. 321-326, 2003.

LAKSHMI, R. V.; BHARATHIDASAN, T.; BASU, B. J. Superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings with enhanced hardness, **Applied Surface Science**, v. 257, pp. 10421-10426, 2011.

LAKSHMI, R. V.; BERA, P.; ANANDAN, C.; BASU, B. J. Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol-gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings, **Applied Surface Science**, v. 320, pp. 780-786, 2014.

LANA, S. L. B.; SEDDON, A. B. X-Ray diffraction studies of Sol-Gel derived ORMOSILs based on combinations of tetramethoxysilane and trimethoxysilane, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, pp. 461-466, 1998.

LEEMANN, A.; MORO, F. Carbonation of concrete: the role of CO₂ concentration, relative humidity, and CO₂ buffer capacity. **Materials and Structures**, v. 50, 30, 2017.

LEI, L.; WANG, Q.; XU, S.; WANG, N.; ZHENG, X. Fabrication of superhydrophobic concrete used in marine environment with anti-corrosion and

stable mechanical properties, **Construction and Building Materials**, v. 251, 2020.

LEIVO, J.; LINDÉN, M.; TEIXEIRA, C. V.; PUPUTTI, J.; ROSENHOLM, J.; LEVÄNEN, E.; MÄNTYLÄ, T. A. Sol-gel synthesis of a nanoparticulate aluminosilicate precursor for homogeneous mullite ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 21, pp. 1279-1285, 2006.

LI, G.; YUE, J.; GUO, C.H.; JI, Y. S. Chloride resistance of concrete containing nanoparticle-modified polymer cement-based coatings, **Construction and Building Materials**, v. 299, 2017.

LI, G.; YUE, J.G.; GUO, C.; JI, Y. Influences of modified nanoparticles on hydrophobicity of concrete with organic film coating. **Construction and Building Materials**, v. 169, pp. 1-7, 2018a.

LI, Y.; DU, A.; SHEN, J.; ZHANG, Z.; WU, G.; ZHOU, B. Temperature dependence of dynamic mechanical behaviors in low density MTMS-derived silica aerogel, **Journal of Porous Materials**, v. 25, 2018b.

LI, Y.; GOU, L.; WANG, H.; WANG, Y.; ZHANG, J.; LI, N.; HU, S.; YANG, J. Fluorine-free superhydrophobic carbon-based coatings on the concrete, **Materials Letters**, v. 244, pp. 31-34, 2019a.

LI, L.; ZHANG, H.; GUO, X.; ZHOU, X.; LU, L.; CHEN, M.; CHENG, X. Pore structure evolution and strength development of hardened cement paste with super low water-to-cement ratios. **Construction and Building Materials**, v. 227, 2019b.

LIU, S.; LIU, X.; LATTHE, S. S.; GAO, L.; AN, S.; YOON, S. S.; LIU, B.; XING, R. Self-cleaning transparent superhydrophobic coatings through simple sol-gel processing of fluoroalkylsilane, **Applied Surface Science**, v. 351, pp. 897-903, 2015.

LIU, Z. C.; HANSEN, W. Effect of hydrophobic surface treatment on freeze-thaw durability of concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 69, pp. 49-60, 2016.

LIU, P.; GAO, Y.; WANG, F.; YANG, J.; YU, X.; ZHANG, W.; YANG, L. Superhydrophobic and self-cleaning behavior of Portland cement with lotus-leaf-like microstructure, **Journal of Cleaner Production**, v. 156, pp. 775-785, 2017.

LU, Z.; XU, L.; HE, Y.; ZHOU, J. One-step facile route to fabricate functionalized nano-silica and silicone sealant based transparent superhydrophobic coatings, **Thin Solid Films**, v. 692, 2019.

MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. P. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, pp. 371-377, 1998.

MAJUMDAR, A. J.; LARNER, L. J. The measurement of pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v.7, pp. 209-210, 1977.

MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P. Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption, **Construction and Building Materials**, v. 23, pp. 1476-1484, 2009.

MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; HELENE, P. Tratamento de superfície com silicato de sódio para concreto: penetração de cloretos e absorção de água, **Revista ALCONPAT**, v. 2, n. 3, pp. 157-169, 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concrete Microstructure, Properties and Materials, 4th edition, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. Concrete: Structure, Properties and Materials, **PINI**, São Paulo, 1994.

MERAH, A.; Concrete anti-carbonation coatings: a review, **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 35, pp. 337-356, 2020.

MIWA, M.; NAKAJIMA, A.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces, **Langmuir**, v. 16, pp. 5754-5760, 2000.

MOTA, T. L.; OLIVEIRA, A. P. M.; NUNES, E. H. M.; HOUMARD, M. Simple process for preparing mesoporous sol-gel sílica adsorbents with high water adsorption capacities, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 253, pp. 177-182, 2017.

MUKHARJEE, B. B.; BARAI, S. V. Assessment of the influence of Nano-Silica on the behavior of the mortar using factorial design of experiments, **Construction and Building Materials**, v. 68, pp. 416-425, 2014b.

MUZENSKI, S.W.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K. The development of hydrophobic and superhydrophobic cementitious composites, 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, 2014.

MUZENSKI, S.W.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K. Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications, **Cement and Concrete Composites**, v. 57, pp. 68-74, 2015a.

MUZENSKI, S.W.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K. Durability of superhydrophobic engineered cementitious composites, **Construction and Building Materials**, v. 81, pp. 291-297, 2015b.

MUZENSKI, S.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K. Hydrophobic modification of ultra-high-performance fiber-reinforced composites with matrices enhanced by aluminum oxide nano-fibers, **Construction and Building Materials**, v. 244, 2020.

NAIR, P. A. K.; VASCONCELOS, W. L.; PAINE, K. A review on applications of sol-gel Science in cement. **Construction and Building Materials**, v. 291, 2021.

NOMEIR, B.; LAKHOUIL, S.; BOUKHEIR, S.; ALI, M. A.; NAAMANE, S. Recent progress on transport and self-cleaning surfaces by superhydrophobic coatings deposition to optimize the cleaning process of solar panels, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 257, 2023.

ONDA, T.; SSUIBUICHI, S.; SATOH, N.; TSUJI, K. Super water-repellent fractal surfaces, **Langmuir**, v. 12, pp. 2125-2127, 1996.

PAN, X.; WU, J.; GE, Y.; XIAO, K.; LUO, H.; GAO, S.; LI, X. Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol-gel coatings for aluminum alloy. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, pp. 8-20, 2014.

PAN, X.; SHI, Z.; LING, T. C.; LI, N. A review on concrete surface treatment Part I: types and mechanisms, **Construction and Building Materials**, v. 132, pp. 578-590, 2017.

PIASTA, W.; ZARZYCKI, B. The effect of cement paste volume and w/c ratio on shrinkage strain, water absorption and compressive strength of high-performance concrete, **Construction and Building Materials**, v. 140, pp. 395-402, 2017.

POLIZOS, G.; WINTER, K.; LANCE, M. J.; MEYER, H. M.; ARMSTRONG, B. L.; SCHAEFFER, D. A.; SIMPSON, J. T.; HUNTER, S. R.; DATSKOS, P. G. Scalable superhydrophobic coatings based on fluorinated diatomaceous earth: abrasion resistance versus particle geometry, **Applied Surface Science**, v. 292, pp. 563-569, 2014.

POST, P.; WURLITZER, L.; MAUS-FRIEDRICHS, W.; WEBER, A. P. Characterization and applications of nanoparticles modified in-flight with silica or silica-organic coatings, **Nanomaterials**, v. 8, 2018.

PURCAR, V.; STAMATIN, I.; CINTEZA, O.; PETCU, C.; RADITOIU, V.; GHIUREA, M.; MICLAUS, T.; ANDRONIE, A. Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process, **Surface and Coatings Technology**, v. 206, pp. 4449-4454, 2012.

PURCAR, V.; CINTEZA, O.; GHIUREA, M.; BALAN, A.; CAPRARESCU, S.; DONESCU, D. Influence of hydrophobic characteristic of organo-modified precursor on wettability of silica film, **Bulletin of Materials Science**, v. 37, pp. 107-115, 2014.

PURCAR, V.; SOMOGHI, R.; NITU, S. G.; NICOLAE, C.-A.; ALEXANDRESCU, E.; GÎFU, I. C.; GABOR, A. R.; STRESCU, H.; IANCHIS, R.; CAPRARESCU, S.; CINTEZA, L. O. The effect of different coupling agents on nano-ZnO materials obtained via the Sol-Gel process, **Nanomaterials**, 2017.

QU, H.; GENF, M.; LI, M.; TIAN, D.; ZHANG, Y.; CHEN, X.; LI, G. Enhancing the carbonation and chloride resistance of concrete by nano-modified eco-friendly water-based organic coatings, **Materials Today Communications**, v. 37, 2023.

QUERCIA, G.; LAZARO, A.; GEUS, J. W.; BROUWERS, H. J. H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete, **Cement and Concrete Composites**, v. 44, pp. 77-92, 2013.

RAASK, E.; BHASKAR, M. C. Pozzolanic activity of pulverized fuel ash, **Cement and Concrete Research**, v. 5, pp. 363-376, 1975.

RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites – A review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, pp. 1-15, 2012.

RAMACHANDRAN, R.; SOBOLEV, K.; NOSONOVSKY, M. Dynamics of droplet impact on hydrophobic/icephobic concrete with the potential for superhydrophobicity, **Langmuir**, v. 31, pp. 1437-1444, 2015.

RAMACHANDRAN, R.; KOZHUKHOVA, M.; SOBOLEV, K.; NOSONOVSKY, M. Anti-icing superhydrophobic surfaces: controlling entropic molecular interactions to design novel icephobic concrete, **Entropy**, v. 18, n. 132, 2016.

RAN, L.; LI, X.; JIANG, L. Coastal hydraulic concrete structure surface waterproof technology. **Science and Technology Engineering**, v. 23, pp. 222-227, 2019.

RAO, A. V.; KULKARNI, M. M.; AMALNERKAR, D. P.; SETH, T. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 330, pp. 187-195, 2003.

RAO, A. V.; LATTHE, S. S.; NADARGI D. Y.; HIRASHIMA, H.; GANESAN, V. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, pp. 484-490, 2009.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÈRE, A. M.; DRON, R. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. **7e Congrès International de la Chimie des Ciments**, V. III, 36, Paris, 1980.

REN, D.; WANG, Z.; XU, J.; LUO, W.; SU, S.; LI, F.; AI, C.; KONG, L. Microscopic mechanisms and chloride resistance performance of silane coupling agent self-assembly on reinforced concrete utilizing X-ray CT technology: A comprehensive investigation, **Journal of Building Engineering**, v. 102, 2023.

RILEM RECOMMENDATIONS. CPC-18 measurement of hardened concrete carbonation depth. **Materials and Structures**, Dordrecht, v. 21, pp. 453-455, 1988.

RODRIGUES, F.; MATOS, R.; ALVES, A.; RIBEIRINHO, P.; RODRIGUES, H. Building life cycle applied to refurbishment of a traditional building from Porto, Portugal, **Journal of Building and Engineering**, v. 17, pp. 84-95, 2018.

RUSHENG, Q.; YUNSHENG, Z.; YU, Z.; CHUANGING, F. CHENG, L.; LIN, Y.; GUOJIAN, L. Various gas transport properties in concrete considering transporting mechanisms and testing methods – A review, **Construction and Building Materials**, v. 389, 2023.

SAN MIGUEL, E. R.; GARDUÑO-GARCIA, A. V.; NUÑEZ-GAYTAN, M. E.; AGUILAR, J. C.; GYVES, J. de, Application of an organic-inorganic hybrid membrane for selective gold (III) permeation, **Journal of Membrane Science**, v. 307, 2008.

SCHULMAN, F.; ZISMAN, W. A. The spreading of liquids on low energy surfaces. V perfluorodecanoic acid monolayers, **Journal of Colloid Science**, v.7, pp. 465-481, 1952.

SENFF, L.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M.; HOTZA, D.; REPETTE, W. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials** v. 23, pp. 2487-2491, 2009.

SHE, W.; WANG, X.; MIAO, C.; ZHANG, Q.; ZHANG, Y.; YANG, J.; HONG, J. Biomimetic superhydrophobic surface of concrete: Topographic and chemical

modification assembly by direct spray, **Construction and Building Materials**, v. 181, pp. 347-357, 2018.

SHE, W.; YANG, J.; HONG, J.; SUN, D.; MU, S.; MIAO, C Superhydrophobic concrete with enhanced mechanical robustness: Nanohybrid composites, strengthen mechanism and durability, **Construction and Building Materials**, v. 247, 2020.

SHIRTCLIFFE, N. J.; MCHALE, G.; NEWTON, M. I.; PERRY, C. C.; PYATT, F. B. Plaston properties of a superhydrophobic surface, **Applied Physics Letters**, v. 89, pp. 104-106, 2006.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; KUMAR, R.; MISHRA, G.; SHARMA, U.; SINGH, G.; AHALAWAT, S. Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 214, pp-17-37, 2014.

SINGH, S. B.; MUNKAL, P.; THAMMISHETTI, N. Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar. **Journal of Building Materials**, v. 4, pp. 94-100, 2015.

SOARES, M. M. N. S. Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina. 2015. 116p. **Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas)** – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2015.

SOBOLEV, K.; BARTRAKOV, V. The effect of PEHSO on the durability of concrete with supplementary cementitious materials, **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, pp. 809-819, 2007.

SONG, J.; ZHAO, D.; HAN, Z.; XU, W.; LU, Y.; LIU, X.; LIU, B.; CARMALT, C. J.; DENG, X.; PARKIN, I. P. Super-robust superhydrophobic concrete, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, pp. 14542-14550, 2017.

SONG, J.; LI, Y.; XU, W.; LIU, H.; LU, Y. Inexpensive and non-fluorinated superhydrophobic concrete coating for anti-icing and anti-corrosion, **Journal of Colloidal and Interface Science**, v. 541, pp. 86-92, 2019.

SPATARU, C. I.; PURCAR, V.; DONESCU, D.; GHIUREA, M.; CİNTEZA, O.; MICLAUS, T. Preparation of hydrophobic surface based on hybrid silica films by Sol-Gel process, **Scientific Bulletin – University Politehnica of Bucharest, Series B**, v. 75, 2013.

SPATHI, C.; YOUNG, N.; HENG, J. Y. Y.; VANDEPERRE, L. J. M.; CHEESEMAN, C. R. A simple method for the preparation of super-hydrophobic powder using paper sludge ash, **Materials Letters**, v. 142, pp. 80-83, 2015.

SRINIVASAN, S.; MCKINLEY, G. H.; COHEN, R. E.; Assessing the accuracy of contact angle measurements for sessile drops on liquid-repellent surfaces, **Langmuir**, v. 27, pp. 13582-13589, 2011.

STERNER, E. Green procurement of buildings: a study of Swedish clients considerations, **Construction Management Economy**, v. 20, 2002.

SUBBIAH, K.; PARK, D. J.; LEE, Y. S.; VELU, S.; LEE, H. S.; JANG, H. O.; CHOI, H. J. Development of water-repellent cement mortar using silane enriched with nanomaterials, **Progress on Organic Coatings**, v. 125, pp. 48-60, 2018.

TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry, **Academic Press**, New York, 1990.

TITTARELLI, F.; MORICONI, G. Comparison between surface and bulk hydrophobic treatment against corrosion of galvanized reinforcing steel in concrete, **Cement and Concrete Research**, v. 41, pp. 609-614, 2011.

VERMA, C.; QURAISHI, M. A.; RHEE, K. Y. Hydrophilicity and hydrophobicity consideration of organic surfactant compounds: Effect of alkyl chain length on corrosion protection, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 306, 2022.

VOCİNA, R.; GALLEÂ, C.; DUBOIS, M.; LOVERA, P.; Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes theory and experiment, **Cement and Concrete Research**, v. 30, pp. 521-527, 2000.

WANG, F.; ZHANG, M.; LEI, S.; OU, J.; LI, W. Rapid preparation of superhydrophobic surface on cement stone, **Applied Physics A**, v. 125, n. 6, 2019a.

WANG, P.; YANG, Y.; WANG, H.; WANG, H. Fabrication of super-robust and nonfluorinated superhydrophobic coating based on diatomaceous earth, **Surface and Coatings Technology**, v. 362, pp. 90-96, 2019b.

WANG, F.; LEI, S.; OU, J.; XUE, M.; LI, C.; LI, W. Superhydrophobic calcium aluminate cement with super mechanical stability, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 58, n. 24, pp. 10373-10382, 2019c.

WANG, F.; XIE, T.; OU, J.; XUE, M.; LI, W. Cement based superhydrophobic coatings with excellent robustness and solar reflective ability, **Journal of Alloys Compounds**, v. 823, 2020a.

WANG, F.; XIE, T.; LEI, S.; OU, J.; LI, W.; XUE, M.; HUANG, D. Preparation and properties of foundry dust/Portland cement based composites and superhydrophobic coatings, **Construction and Building Materials**, v. 246, 2020b.

WANG, W.; WANG, S.; YAO, D.; WANG, X.; YU, X.; ZHANG, Y. Fabrication of all-dimensional superhydrophobic mortar with enhanced waterproof ability and freeze-thaw resistance, **Construction and Building Materials**, v. 238, 2020c.

WEI, Q.; LIU, X.; ZHANG, X. Facile preparation of mechanically robust superhydrophobic concrete with self-cleaning property, **Materials Research Express**, v. 6, n. 1, pp. 1-25, 2018.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water, **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, pp. 988-994, 1936.

WONG, H. S.; BARAKAT, R.; ALHILALI, A.; SALEH, M.; CHEESEMAN, C. R. Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash, **Cement and Concrete Research**, v. 70, pp. 9-20, 2015.

XU, K.; REN, S.; SONG, J.; LIU, J.; LIU, Z.; SUN, J.; LING, S. Colorful superhydrophobic concrete coating, **Chemical Engineering Journal**, v. 403, 2021.

XUE, X.; LI, Y.; YANG, Z.; HE, Z.; DAI, J.-G.; XU, L.; ZHANG, W. A systematic investigation of the waterproofing performance and chloride resistance of a self-developed waterborne silane-based hydrophobic agent for mortar and concrete, **Construction and Building Materials**, v. 155, pp. 939-946, 2017.

YANG, X.; ZHU, L.; CHEN, Y.; BAO, B.; XU, J.; ZHOU, W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane, **Applied Surface Science**, v. 376, pp. 1-9, 2016.

YU, X.; LIU, X.; SHI, X.; ZHANG, Z.; WANG, H.; FENG, L. SiO₂ nanoparticle-based superhydrophobic spray and multi-functional surfaces by a facile and scalable method, **Ceramics International**, v. 45, pp. 15741-15744, 2019a.

YU, L.; ZHOU, C.; LIU, Z.; XU, F.; LIU, W.; ZENG, H.; LIU, C. Scouring abrasion properties of nanomodified concrete under the action of chloride diffusion, **Construction and Building Materials**, v. 208, pp. 296-303, 2019b.

ZARZUELA, R.; LUNA, M.; CONEO, J. G.; GEMELLI, G.; ANDREOULI, D.; KALOIDAS, V.; MOSQUERA, M. J. Multifunctional silane-based superhydrophobic/impregnation treatments for concrete producing C-S-H gel: Validation on mockup specimens from European heritage structures, **Construction and Building Materials**, v. 367, 2023.

ZHANG, X.; WANG, L.; LEVANEN, E. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion, **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 3, pp. 12003-12030, 2013.

ZHANG, B.; LI, Q. B.; NIU, X. J.; YANG, L.; HU, X.; ZHANG, J. L. Influence of a novel hydrophobic agent on freeze-thaw resistance and microstructure of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 269, 2020.

ZHANG, S.; WANG, Q.; ZHOU, W.; LU, Y.; LIU, X.; CHANG, X., A fast-setting and eco-friendly superhydrophobic high belite sulphoaluminate cement mortar, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 23, pp. 2690-2702, 2023.

ZHAO, Y.; LIU, Y.; LIU, Q.; GUO, W.; YANG, L.; GE, D. Icephobicity studies of superhydrophobic coatings on concrete via spray method, **Materials Letters**, v. 233, pp. 263-266, 2018.

ZHAO, J.; GAO, X.; CHEN, S.; LIN, H.; LI, Z.; LIN, X. Hydrophobic or superhydrophobic modification of cement-based materials: A systematic review, **Composites Part B**, v. 243, 2022.

ZHU, C., LV, J.; CHEN, L.; LIN, W.; ZHANG, J.; YANG, J.; FENG, J. Dark, heat-reflective, anti-ice rain and superhydrophobic cement concrete surfaces, **Construction and Building Materials**, v. 220, pp. 21-28, 2019.

ZHU, S.; FANG, Y.; GUO, Y.; MA, X. Preparation of nano-calcium silicate hydrate and its applications in concrete. **IOP Conference Series Materials Science and Engineering**, v. 631, pp. 1-6, 2019.

ZHU, J.; LIAO, K. A facile and low-cost method for preparing robust superhydrophobic cement block, **Materials Chemistry and Physics**, v. 250, 2020.