

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**EFEITOS DOS POLÍMEROS HEC E EVA NA
MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DENISE ANTUNES DA SILVA

FLORIANÓPOLIS, JULHO DE 2001

EFEITOS DOS POLÍMEROS HEC E EVA NA MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

DENISE ANTUNES DA SILVA

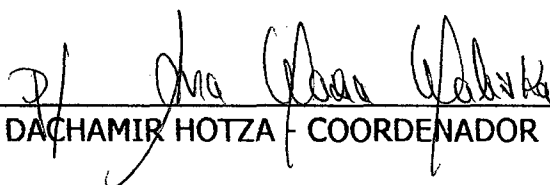
ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTORA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

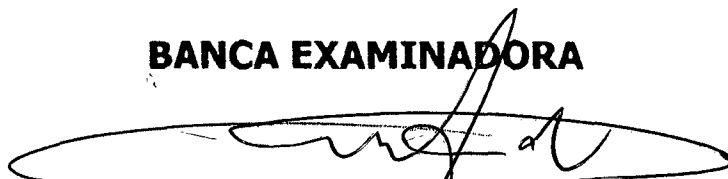


Prof. HUMBERTO RAMOS ROMAN, Ph.D. (UFSC) - ORIENTADOR

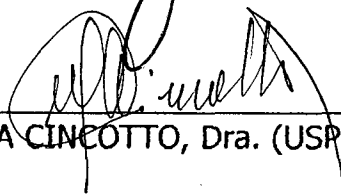


Prof. DACHAMIR HOTZA - COORDENADOR DO PROGRAMA

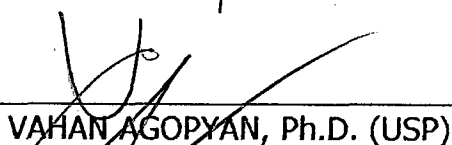
BANCA EXAMINADORA



Prof. ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES, Dr. (UFSC) - PRESIDENTE



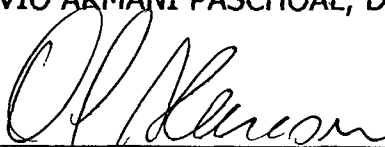
MARIA ALBA CINCOTTO, Dra. (USP)



VAHAN AGOPYAN, Ph.D. (USP)



JOSÉ OCTÁVIO ARMANI PASCHOAL, Dr.Ing. (IPEN)



ORESTES ESTEVAM ALARCON, Dr. (UFSC)

Aos meus pais, Lucila e José Maria, com amor.

*“Se me aproximo dois passos, ela se afasta
dois passos...”*

A utopia serve para isso: para caminhar.”

Eduardo Galeano

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço à FINEP pelo auxílio financeiro, e à CAPES, pela bolsa de doutorado vigente durante os primeiros dois anos do curso e pela disponibilização de periódicos *on line* para a UFSC. À Companhia de Cimentos Itambé, na pessoa do Eng. Lycio Vellozo, agradeço pela doação do cimento empregado nessa pesquisa. E à Union Carbide do Brasil, na pessoa de Paulo Suhorebri, pela doação do polímero celulósico.

Nesse momento, é gratificante olhar para trás e lembrar de todos aqueles que influenciaram de forma positiva o desenvolvimento deste trabalho. Ao longo desses anos, a quantidade de nomes que me vêm à mente é enorme, desde aqueles que colaboraram, em momentos difíceis, com um simples sorriso, àqueles que apostaram, confiaram, compreenderam e incentivaram.

Dentre estes, expresso minha mais sincera gratidão ao amigo, colega e orientador Humberto Roman, pelo apoio e confiança irrestritos, compreensão, críticas, elogios e amizade.

Ao colega e amigo Philippe Gleize, a quem agradeço por sua paciência, compreensão, idéias e discussões. E também ao amigo e colega Orestes Alarcon, pelo apoio, confiança e auxílio financeiro no desenvolvimento dos ensaios.

Aos amigos e professores do PCC/USP, que me acolheram de forma carinhosa e cederam sua infraestrutura laboratorial. Aos professores Vanderley John e Maria Alba Cincotto, e aos amigos Ivan, Cláudia, Rubiane, Neide, Kai e Paula, agradeço.

Ao professor José Luis Duarte Ribeiro (PPGEP/UFRGS), pela orientação no projeto experimental e pelas análises estatísticas.

Agradeço também aos amigos e colegas do LabMat: Elídio, Cristina, Cezarino, Lisiane, Etney, Maurício, João Batista, Adriano, Rubens, Cláudia, Júnior, Furukawa, Eiji e Rodrigo Zauberas, pela amizade, companheirismo e auxílio. Também aos professores Márcio Fredel, Paulo Wendhausen e Klein, por sua ajuda e compreensão. E à turma de bolsistas e funcionários, dentre eles a Tati, Rosângela, Elza, Henrique, Gustavo, Marcos, Pablo, Álvaro e Cristiano.

Aos colegas do LMPT, que cederam sua infraestrutura laboratorial para desenvolvimento de parte dos ensaios, e em especial ao amigo Bellini, por sua paciência e dedicação.

À equipe do LMCC/UFSC, especialmente ao Renato e Luiz Henrique; aos bolsistas Alisson e Gladson, que me acompanharam ao longo de todo o trabalho, com dedicação; ao Anderson Kreuz, pela realização de alguns ensaios.

Ao pessoal do GDA, em especial à Leca, André e Romson.

Aos colegas e amigos da Diretoria da Antac, atual e passada, pela compreensão e apoio. Em especial ao amigo Shimbo, pela ajuda na estruturação do texto, e ao colega Lamberts, pelo apoio e compreensão constantes.

Ao pessoal do Departamento de Química da UFSC, dentre eles os professores Alfredo Tibúrcio, Valdir Soldi e Ricardo José Nunes, pelo esclarecimento de diversas dúvidas, e aos funcionários da Central de Análises e Laboratório de Polímeros, especialmente à Eliane e Marli.

Aos funcionários e colegas do NPC e do Departamento de Engenharia Civil/UFSC, pelo apoio e compreensão, e pela infraestrutura, sempre à disposição, em especial ao Robertinho, Dona Maria, Margarete e professor Ivo Padaratz.

Ao pessoal do CTC/Criciúma, pela realização de diversas análises nos materiais.

À Simone, minha querida irmã, pelo auxílio na elaboração de gráficos e tabelas.

E aos amigos que estiveram comigo em momentos difíceis, sem os quais seria difícil o desenvolvimento deste trabalho. Em especial, aos amigos Cristine, Saulo, Adriana, João, Alexandre, Ângela, Luiz Carlos e Luis Gómez, espero retribuir à altura.

Agradeço a todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados, colaboraram de alguma forma, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas.....	xiii
Lista de equações	xv
Resumo	xvi
"Abstract"	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Formulação do problema e objetivos	1
1.2 Justificativa e relevância do tema	3
1.3 Estrutura da tese	5
2. EMPREGO DE POLÍMEROS EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO	7
2.1 Histórico e aplicações	8
2.2 Látices poliméricos: látex de EVA	9
2.3 Éteres de celulose: HEC	13
3. EFEITOS DE LÁTICES POLIMÉRICOS EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO	16
3.1 Interações com cimento portland em hidratação	16
3.1.1 Interação física e formação de filme polimérico	17
3.1.2 Interação química	19
3.2 Influência na cinética da hidratação do cimento	20
3.2.1 Cinética da hidratação do cimento Portland.....	21
3.2.2 Ação de aditivos orgânicos retardadores das reações	23
3.2.3 Ação dos látices poliméricos	25
3.3 Influência nas fases hidratadas do cimento	27
3.4 Influência nas propriedades de materiais à base de cimento	29
3.4.1 Propriedades no estado fresco	29
3.4.2 Propriedades no estado endurecido	31
3.5 Influência de algumas características do EVA	42
3.6 Comentários	44
4. EFEITOS DE ÉTERES DE CELULOSE EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO	46
4.1 Influência na hidratação do cimento e na microestrutura	46
4.2 Influência nas propriedades de materiais à base de cimento	48
4.2.1 Propriedades no estado fresco	48
4.2.2 Propriedades no estado endurecido	50
4.3 Influência em materiais contendo látices poliméricos	52
4.4 Comentários	53

5. PROJETO EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS	54
5.1 Projeto experimental	54
5.2 Caracterização dos materiais	57
5.2.1 Cimento Portland	57
5.2.2 Copolímero acetato de vinila/etileno (EVA)	60
5.2.3 Hidroxietil-celulose (HEC)	64
5.3 Procedimento experimental	66
5.3.1 Preparo e cura dos corpos de prova	66
5.3.2 Calorimetria de condução	69
5.3.3 Análises térmicas	73
5.3.4 Difratomia de raios-X	79
5.3.5 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier	86
5.3.6 Microscopia eletrônica de varredura	88
5.3.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio	90
5.3.8 Permeabilidade ao gás N ₂	97
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	101
6.1 Calorimetria de condução	101
6.1.1 Apresentação dos resultados	101
6.1.2 Discussão	106
6.1.3 Conclusões	109
6.2 Análises térmicas diferenciais e gravimétricas	110
6.2.1 Apresentação dos resultados	110
6.2.2 Discussão	124
6.2.3 Conclusões	131
6.3 Difratomia de raios-X	133
6.3.1 Apresentação dos resultados	133
6.3.2 Correlação entre os resultados de DTA/TG e DRX	139
6.3.3 Discussão	141
6.3.4 Conclusões	144
6.4 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier	145
6.4.1 Apresentação dos resultados	145
6.4.2 Discussão	149
6.4.3 Conclusões	153
6.5 Microscopia eletrônica de varredura	154
6.5.1 Superfície de ruptura transversal	155
6.5.2 Superfície de evaporação	163
6.5.3 Superfície em contato com o molde	165
6.5.4 Discussão	167
6.5.5 Conclusões	170
6.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio	172
6.6.1 Apresentação dos resultados	172
6.6.2 Discussão	179
6.6.3 Conclusões	181

6.7	Permeabilidade ao gás N ₂	182
6.7.1	Apresentação dos resultados	182
6.7.2	Correlação entre resultados de porosidade por intrusão de mercúrio e permeabilidade - Discussão	184
6.7.3	Conclusões	188
6.8	Considerações finais aplicadas às argamassas colantes	189
7.	CONCLUSÕES	192
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	197
	ANEXOS	
	Anexo 1 - Cálculo de Bogue para determinação da composição potencial do cimento	210
	Anexo 2 - Dados referentes às análises térmicas	211
	Anexo 3 - Dados referentes à difratometria de raios-X	234
	Anexo 4 - Dados referentes à porosimetria por intrusão de mercúrio	242
	Anexo 5 - Dados referentes à permeabilidade ao gás N ₂	243

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 – Látices poliméricos empregados na modificação de materiais à base de cimento (CHANDRA e OHAMA, 1994; OHAMA, 1998).	10
Figura 2.2 – Reação de saponificação dos grupos acetato do PVAc (OHAMA, 1998).	10
Figura 2.3 – Estrutura molecular do EVA.	11
Figura 2.4 – Esquemática do processo de formação de filme a partir de látices poliméricos (LAVELLE, 1988).	12
Figura 2.5 – Estrutura molecular do HEC (EDMEADES e HEWLETT, 1998).	13
Figura 2.6 – Transformação sol-gel de soluções aquosas de éteres de celulose (SARKAR e WALKER, 1995).	14
Figura 2.7 – Representação esquemática da estrutura de um hidrogel. O círculo hachurado representa o espaço disponível para difusão do soluto (BHATTACHARYA, 2000).	14

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Taxa de evolução de calor de um cimento Portland típico (ODLER, 1998).	22
Figura 3.2 – Diferentes formações de quelatos entre íons carboxilato e Ca^{2+} (YOUNG <i>apud</i> CHANDRA e OHAMA, 1994).	24
Figura 3.3 – Efeito de vários tipos e teores de polímeros na resistência à compressão de concretos com idade de 28 dias (BRIGHT et al. <i>apud</i> SU, 1995).	35
Figura 3.4 – Efeito da temperatura na resistência à flexão de argamassas modificadas com EVA (OHAMA, 1984).	36
Figura 3.5 – Resistência de aderência entre argamassas modificadas com EVA e argamassas comuns (OHAMA, 1998).	37
Figura 3.6 – Efeito da absorção de água na resistência de aderência à tração e à flexão de argamassas modificadas com látices (OHAMA, 1984).	38
Figura 3.7 – Curvas tensão-deformação à compressão para argamassas modificadas com EVA. Entre parêntesis, os valores dos módulos de elasticidade $\times 10^3 \text{MPa}$ (OHAMA, 1984).	39
Figura 3.8 – Absorção de água em função do tempo de imersão para argamassas modificadas com EVA (OHAMA, 1984).	42
Figura 3.9 – Efeito do teor de monômero etileno na resistência à compressão (a) e flexão (b) de argamassas modificadas com EVA (OHAMA, 1984).	43
Figura 3.10 – Efeito do teor de etileno na retração de argamassa modificada com EVA aos 28 dias (OHAMA, 1984).	43

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 – Variação das resistências à compressão (a) e tração (b) de argamassas em função do teor de MHEC (SILVA et al., 2000).	50
--	----

CAPÍTULO 5

Figura 5.1 - Difratoograma de raios-X do cimento CPI-S.	58
Figura 5.2 – Espectro de infravermelho do cimento CPI-S (em pastilha de KBr).	59
Figura 5.3 – Aspecto das partículas do pó redispersível de EVA em MEV.	60
Figura 5.4 – Espectro de infravermelho do pó de EVA (em pastilha de KBr).	61
Figura 5.5 – Espectro de difração de raios-X do EVA, com identificação das principais fases cristalinas (condições de leitura: radiação $\text{CuK}\alpha$, $0,05^\circ/1$ seg, pó compactado).	62
Figura 5.6 – Curvas TG e DTG do pó de EVA (condições experimentais: taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; atmosfera dinâmica de gás N_2 de 40 ml/min; massa da amostra: 30 mg).	63
Figura 5.7 – Aspecto das partículas de HEC observadas em microscópio eletrônico de varredura.	64
Figura 5.8 – Difratoograma de raios-X do pó de HEC.	65
Figura 5.9 – Espectro de infravermelho do pó de HEC (em pastilha de KBr).	65
Figura 5.10 - Aparato de cura dos corpos-de-prova.	68
Figura 5.11 – Representação esquemática de curva de fluxo de calor de hidratação e critérios de determinação das variáveis.	72
Figura 5.12 – Aparato para ensaio de permeabilidade ao gás N_2 .	99

CAPÍTULO 6

Figura 6.1 - Curvas de calorimetria de condução de pastas de cimento Portland modificadas com polímeros – efeito da adição de EVA em pastas puras (a) e em pastas com 0,5% (b) e 1% de HEC (c), e efeito da adição de HEC em pastas puras (d) e em pastas com 10% (e) e 20% de EVA (f).	102
Figura 6.2 - Curvas de calor total liberado na hidratação das pastas de cimento.	104
Figura 6.3 – Gráficos que mostram o efeito da variação do teor de EVA entre 0 e 10% (a) e entre 10 e 20% (b) na quantidade de calor de hidratação, em função do tempo.	105
Figura 6.4 – Gráficos que mostram o efeito da variação do teor de HEC entre 0 e 0,5% (a) e entre 0,5 e 1% (b) na quantidade de calor de hidratação, em função do tempo.	106
Figura 6.5 - Curvas DTA, TG e DTG da pasta pura (a), da pasta que contém 10% de EVA (b) e da pasta que contém 1% de HEC (c), aos 28 dias de idade.	111
Figura 6.6 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na T_H .	116
Figura 6.7 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na T_{CH} .	118
Figura 6.8 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na CH.	118
Figura 6.9 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na T_{CC} .	120
Figura 6.10 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na PM_{CC} .	121
Figura 6.11 – Efeito da idade de hidratação (a) e do teor de EVA (b) no teor de A_{170} das pastas.	122

Figura 6.12 – Efeito da interação entre EVA e idade de hidratação no teor de A_{170} das pastas.	123
Figura 6.13 – Efeito da interação entre HEC e idade de hidratação no teor de A_{170} das pastas.	123
Figura 6.14 – Efeito da idade no teor de fases anidras nas pastas de cimento.	135
Figura 6.15 – Efeito das interações entre EVA e idade (a), e HEC e idade (b) no teor de fases anidras.	135
Figura 6.16 – Efeito da idade de hidratação no teor de Ca(OH)_2 determinado por DRX.	137
Figura 6.17 – Efeito da interação entre HEC e EVA no teor de Ca(OH)_2 determinado por DRX.	137
Figura 6.18 – Espectros de transmitância de infravermelho das pastas de cimento aos 28 dias de idade.	146
Figura 6.19 - Esquematização da reação de formação de acetato de cálcio a partir da hidrólise alcalina dos grupos acetato do EVA na água de poro de materiais à base de cimento Portland.	152
Figura 6.20 - Formas de interação do ânion carboxilato com cátions metálicos (DEACON e PHILLIPS <i>apud</i> NAKAMOTO, 1986).	153
Figura 6.21 – Região densa, mostrando hidróxido de cálcio compacto com incrustações de C-S-H (a) e região pouco densa (b) da pasta pura (superfície de ruptura).	155
Figura 6.22 – Aspectos das pastas com 10% (a) e 20% de EVA (b) (superfície de ruptura).	156
Figura 6.23 – Aspectos do filme polimérico formado nas pastas com EVA.	156
Figura 6.24 – Aspecto da superfície de ruptura da pasta com 1% de HEC.	157
Figura 6.25 – Aspecto da superfície de ruptura da pastas com 0,5% de HEC e 10% de EVA aos 21 dias. Aparece uma partícula esférica de cinza volante.	157
Figura 6.26 – Grãos de Hadley encontrados na pasta com 10% de EVA (a) e 1% de HEC (b).	158
Figura 6.27 – Regiões de hidróxido de cálcio organizado em estruturas curvas na pasta pura (a) e na pasta com 10% de EVA (b).	159
Figura 6.28 – Aspecto do hidróxido de cálcio em pasta com 20% de EVA (a) e espectro da análise química (b).	160
Figura 6.29 – Aspecto do hidróxido de cálcio em pasta com EVA (a) e espectro da análise química (b).	160
Figura 6.30 – Morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio na pasta com 1% de HEC e 20% de EVA: hexagonal típica, em placas empilhadas (a) e em bastões (b).	161
Figura 6.31 – Cristais de etringita e monossulfoaluminato na pasta pura (a) e em pasta com 1% de HEC (b).	162
Figura 6.32 – Cristais de etringita nas pastas com 10% (a) e 20% de EVA (b), no interior de grãos de Hadley.	162
Figura 6.33 – Aspecto da superfície de evaporação da pasta pura.	163
Figura 6.34 – Aspecto da superfície de evaporação das pastas com 10% (a) e 20% (b) de EVA.	163
Figura 6.35 – Aspecto da superfície de evaporação das pastas com 0,5% (a) e 1% (b) de HEC.	164
Figura 6.36 – Aspecto da superfície de evaporação das pastas com 10% de EVA e 0,5% de HEC (a) e com 20% de EVA e 1% de HEC (b).	165

Figura 6.37 – Aspecto da superfície em contato com o molde das pastas com 10% (a) e 20% de EVA (b).	166
Figura 6.38 – Aspecto da superfície em contato com o molde das pastas com 0,5% (a) e 1% de HEC (b).	166
Figura 6.39 – Aspecto da superfície em contato com o molde da pasta pura (a) e da pastas com 20% de EVA e 1% de HEC (b).	166
Figura 6.40 – Curvas incrementais de intrusão de mercúrio das pastas submetidas à cura mista.	173
Figura 6.41 – Curvas incrementais de intrusão de mercúrio das pastas submetidas à cura seca.	174
Figura 6.42 – Gráficos de dois fatores que mostram o efeito dos teores de EVA e HEC (a) no diâmetro de percolação e (b) no volume total de mercúrio introduzido nas pastas.	176
Figura 6.43 – Gráficos que mostram os efeitos de dois fatores no volume de mercúrio introduzido nas pastas de cimento.	178
Figura 6.44 – Gráficos de três fatores mostrando o efeito dos teores de HEC e EVA e do tipo de cura na permeabilidade das pastas de cimento ao gás N ₂ .	183
Figura 6.45 – Gráfico de dois fatores mostrando o efeito do teor de HEC e do tipo de cura na permeabilidade das pastas de cimento ao gás N ₂ .	184
Figura 6.46 – Gráfico de dois fatores mostrando o efeito do teor de EVA e do tipo de cura na permeabilidade das pastas de cimento ao gás N ₂ .	184

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 – Arranjo experimental adotado. As casas em branco indicam combinações de variáveis não ensaiadas.	57
Tabela 5.2 – Caracterização química e física do cimento Portland CPI-S 32.	58
Tabela 5.3 – Características físicas do EVA.	60
Tabela 5.4 – Bandas de absorção de infravermelho do pó de EVA e correlação com o tipo de ligação.	61
Tabela 5.5 – Características do HEC.	64
Tabela 5.6 – Bandas de absorção de infravermelho do pó de HEC e correlação com o tipo de ligação.	66
Tabela 5.7 - Procedimentos adotados para interrupção da hidratação, secagem e eventual moagem das pastas.	69
Tabela 5.8 - Fatores que afetam os resultados de DTA/TG.	74
Tabela 5.9 – Condições experimentais empregadas por pesquisadores em análises térmicas.	76
Tabela 5.10 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de DTA/TG.	77
Tabela 5.11 – Fenômenos térmicos característicos observados no aquecimento de pastas de cimento sob atmosfera inerte.	78
Tabela 5.12 – Condições experimentais adotadas por pesquisadores para análises quantitativas por difração de raios-X em materiais à base de cimento.	82
Tabela 5.13 – Condições experimentais adotadas nos ensaios de DRX.	83
Tabela 5.14 – Valores de k_{CH} .	84
Tabela 5.15 – Teores de HEC e EVA (% em relação à massa de cimento) nas pastas analisadas por MEV.	89
Tabela 5.16 - Parâmetros de ensaios adotados por diversos pesquisadores.	93
Tabela 5.17 - Classificação do tamanho de poros em pastas de cimento hidratadas e propriedades da pasta afetadas.	94
Tabela 5.18 - Critérios de análise de resultados de porosimetria reportados na literatura – aproximação com propriedades e comentários.	96
Tabela 5.19 - Pressões associadas às faixas de poros estudadas.	97
Tabela 5.20 - Variáveis envolvidas no experimento.	97

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1 – Resultados numéricos relativos às curvas de fluxo de calor liberado na hidratação do cimento na presença de EVA e HEC.	103
Tabela 6.2 – Calor total liberado nas primeiras idades de hidratação do cimento na presença de EVA e HEC.	104
Tabela 6.3 – Análise de variâncias dos resultados de temperatura de liberação da água evaporável.	115
Tabela 6.4 – Análise de variâncias dos resultados de temperatura de decomposição do Ca(OH)_2 .	117
Tabela 6.5 – Análise de variâncias dos resultados do teor de Ca(OH)_2 .	117

Tabela 6.6 – Análise de variâncias dos resultados de temperatura de decomposição das fases carbonáticas (T_{CC}).	119
Tabela 6.7 – Análise de variâncias dos resultados de perda de massa na decomposição das fases carbonáticas (PM_{CC}).	119
Tabela 6.8 – Análise de variâncias dos resultados de teor de água liberada acima de 170°C (A_{170}).	122
Tabela 6.9 – Correlação linear entre as variáveis dependentes determinadas por TG.	124
Tabela 6.10 – Teores de hidróxido de cálcio e A_{170} em pastas sem EVA.	130
Tabela 6.11 – Análise de variâncias dos teores de fases anidras nas pastas.	134
Tabela 6.12 – Grau de hidratação do cimento, a partir da intensidade do pico de difração $2,74 \text{ \AA}$.	136
Tabela 6.13 – Análise de variâncias dos teores de Ca(OH)_2 determinados por DRX.	137
Tabela 6.14 – Teores de hidróxido de cálcio determinados por DRX e TG.	138
Tabela 6.15 – Índice de orientação (O) dos cristais de hidróxido de cálcio.	139
Tabela 6.16 – Coeficiente de correlação e valor ρ no estudo de correlação linear das variáveis determinadas por DTA/TG e DRX.	140
Tabela 6.17 – Número de onda da vibração de estiramento assimétrica do ânion CO_3^{2-} .	147
Tabela 6.18 – Número de onda da ligação Si-O.	147
Tabela 6.19 – Diâmetro referente ao limite de percolação das pastas de cimento e polímeros determinados conforme três critérios distintos.	175
Tabela 6.20 - Análise de variâncias dos resultados de diâmetro <i>threshold</i> (DT) e do volume total de mercúrio introduzido (VT).	176
Tabela 6.21 - Análise de variâncias dos dados de intrusão de mercúrio por faixa de poros.	177
Tabela 6.22 - Análise de variâncias dos resultados de permeabilidade ao gás N_2 a uma pressão de 1,5 atm	182
Tabela 6.23 – Coeficientes de correlação entre características da estrutura de poros e resultados de permeabilidade ao gás N_2 das pastas de cimento.	185

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO 5

Eq. (5.1) $AC(\%) = 1,4333 * \Delta m$ 63

Eq. (5.2) $\frac{dQ}{dt} = k1 * E + k2 * \frac{dE}{dt}$ 70

Eq. (5.3) $\frac{dQ}{dt} = k1 * E$ 71

Eq. (5.4) $2d \text{ sen } \theta = n\lambda$ 79

Eq. (5.5) $Xi = \frac{Xc}{ki} \cdot \frac{Ii}{Ic}$ 83

Eq. (5.6) $d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p}$ 90

Eq. (5.7) $Q = (kA / \mu)(\Delta P / L)$ 97

Eq. (5.8) $v = -(k / \mu)(P_2^2 - P_1^2) / (2P_2L) = (k / \mu)(P_M / P_2)(\Delta P / L)$ 98

Eq. (5.9) $vP_2L\mu / (\Delta PP_m) = k[1 + (b / P_m)]$ 98

CAPÍTULO 6

Eq. (6.1) $O = \frac{I(0001) / I(10\bar{1}1)}{0,74}$ 138

RESUMO

Apesar da larga utilização dos polímeros HEC e EVA na fabricação de argamassas colantes, existem controvérsias entre os pesquisadores quanto às suas formas de interação com o cimento, impedindo a melhoria da qualidade final do produto e o atendimento aos requisitos de desempenho pré-estabelecidos. O objetivo desse trabalho foi, portanto, auxiliar no preenchimento dessa lacuna por meio da caracterização microestrutural de pastas de cimento e polímeros HEC e EVA.

Foram preparadas pastas de cimento Portland com diferentes teores de HEC e EVA. A relação água/cimento foi mantida constante. As pastas foram submetidas a dois tipos de cura e analisadas em três idades diferentes. Foram realizados ensaios de calorimetria de condução, análises térmicas, difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria por intrusão de mercúrio e permeabilidade ao gás N₂, que permitiram avaliar os efeitos dos polímeros na hidratação do cimento, nas quantidades e características de fases anidras e hidratadas, na estrutura de poros e na capacidade das pastas de permear gases sob pressão. Foi possível, também, detectar evidências de interações químicas das fases cimentícias e poliméricas.

Os resultados mostraram que ocorre hidrólise alcalina do EVA com liberação de ânions acetato, que interagem com íons Ca²⁺ presentes na fase aquosa das pastas. O produto é um sal orgânico (acetato de cálcio). A formação de hidróxido de cálcio é reduzida na presença de EVA, assim como o grau de hidratação do cimento. Não foram constatadas evidências de interações químicas do HEC com fases cimentícias, mas esse polímero afeta as reações de hidratação por modificar a viscosidade da fase aquosa. Ambos os polímeros influenciam a estrutura de poros das pastas e suas características de permeabilidade. Observou-se que o HEC tem capacidade de minimizar os efeitos do EVA na microestrutura das pastas, indicando que interações físicas e químicas ocorrem entre ambos.

ABSTRACT

In spite of the spread use of EVA and HEC polymers for dry-set mortars production, there is no agreement among various researchers on the kind of interaction that develops between cement and polymeric phases, therefore the adoption of adequate measures for final product quality achievement is impaired, as well as the adjustment of their properties to the desired performance. The objective of this research is to fill this lack of knowledge through the microstructural characterization of cement pastes modified with EVA and HEC polymers.

Portland cement pastes were prepared with different HEC and EVA contents. The water/cement ratio was kept constant. The pastes were submitted to different curing conditions, and analyzed with different ages. Conduction calorimetry, thermal analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, mercury intrusion porosimetry and N₂-gas permeability tests were performed, which permitted to evaluate the polymers effects on the cement hydration, on the quantity and characteristics of some anhydrous and hydrated cement phases, on the pore structure and on permeability of the pastes to gases. It was also possible to identify some evidences of chemical interactions between cementitious and polymeric phases.

The results show that the acetate groups of EVA suffer alkaline hydrolysis and interact with Ca²⁺ ions to form an organic salt (calcium acetate). The content of calcium hydroxide is decreased, and also the degree of cement hydration. No evidences of chemical interaction between HEC polymer and cement phases are detected. However, HEC strongly affects the cement hydration due to the great viscosity increase of the aqueous phase. EVA and HEC change the pore structure of the pastes and also their permeability characteristics. It was also noted that HEC has the ability to minimize the effects of EVA on the microstructural characteristics, pointing out that physical and chemical interactions can develop between both polymers.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS

Látices¹ poliméricos de EVA (copolímero² acetato de vinila/etileno) e éteres de celulose HEC (hidroxietil celulose) são aditivos empregados na produção de grande parte das argamassas colantes disponíveis no mercado nacional para o assentamento de revestimentos cerâmicos em pisos, paredes, fachadas, piscinas, etc. Esses polímeros também são usados, dentre outras aplicações, na confecção de argamassas e de concretos para reparo estrutural, em pavimentação e em concretagem submersa.

EVA e HEC modificam a fase aquosa e, por conseqüência, influenciam diversas características e propriedades de argamassas e concretos nos estados fresco e endurecido. As principais propriedades desses materiais têm sido razoavelmente pesquisadas pelo meio acadêmico (especialmente internacional), e se observa convergência entre os resultados experimentais.

Em contraste com o elevado número de pesquisas com esse enfoque macroscópico, pouca atenção tem sido dada ao estudo da microestrutura desses materiais. Existem controvérsias na literatura sobre as formas de interação das fases de látices poliméricos com as fases cimentícias durante a hidratação. Segundo parte dos pesquisadores, as interações ocorrem apenas em nível físico, havendo, em muitos casos, a formação de filme polimérico no interior do material, que seria responsável pela melhoria de suas propriedades no estado endurecido. Para outra corrente de pesquisadores, ocorrem reações químicas entre grupos poliméricos e íons dissolvidos das fases anidras do cimento na fase aquosa, ou até mesmo

¹ *Látex (sing), látices (pl)*: dispersão de partículas poliméricas orgânicas em água (WALTERS, 1987)

² *Copolímero*: polímero que contém mais de um tipo de monômero (ALGER, 1989).

interações envolvendo valências livres de partículas sólidas hidratadas. Com isso, certas fases hidratadas, especialmente o hidróxido de cálcio, ocorreriam em menor quantidade nesses materiais. A influência de éteres de celulose (como o HEC) nas características microestruturais de argamassas e concretos não é abordada na literatura nacional ou estrangeira, nem tampouco a influência conjunta dos dois polímeros (EVA e HEC) e suas formas de interação.

Interações dos polímeros com o cimento podem resultar na formação de compostos que venham a sofrer degradação ou que prejudiquem o desempenho das argamassas colantes quando expostas a condições normais de serviço, tais como grandes variações de temperatura e umidade, saturação freqüente, elevadas tensões e deformações, etc. De acordo com a literatura consultada, materiais à base de cimento e EVA apresentam razoável sensibilidade à água, ou seja, algumas de suas propriedades são prejudicadas, de forma importante, com maior grau de saturação em água. Somente o conhecimento da microestrutura desses materiais permitirá o entendimento do seu comportamento e a adoção de medidas para minimizar ou eliminar esse fenômeno.

Perante o exposto, o principal objetivo deste trabalho foi o estudo das transformações microestruturais de pastas de cimento Portland aditivadas com os polímeros HEC e EVA, com vistas ao desenvolvimento de um conhecimento mais aprofundado sobre esses sistemas, que contribua para o estabelecimento de relações entre estrutura e propriedades dos mesmos.

De forma mais específica, os seguintes objetivos foram estabelecidos:

- a) Avaliar a influência isolada e conjunta dos polímeros nas quantidades de importantes fases anidras e hidratadas do cimento, em vários estágios da hidratação e sob diferentes condições de cura, pois o grau de hidratação do cimento condiciona as propriedades das pastas no estado endurecido.
- b) Avaliar a influência isolada e conjunta dos polímeros na morfologia das principais fases hidratadas do cimento e no aspecto visual das pastas, de uma forma geral, pois alterações na morfologia clássica das fases podem indicar interações químicas e físicas importantes entre cimento e polímeros.
- c) Buscar evidências de interação química dos polímeros com o cimento em hidratação, bem como identificar eventuais produtos dessa interação, pois, conforme já comentado, esses produtos podem afetar – positiva ou negativamente – o desempenho dos materiais à base de cimento frente a condições normais de serviço.
- d) Avaliar a influência isolada e conjunta dos polímeros na estrutura de poros de pastas de cimento, já que essa importante característica condiciona as propriedades dos materiais à base de cimento no estado endurecido.

- e) Avaliar a influência isolada e conjunta dos polímeros na capacidade das pastas de difundirem gases sob pressão, pois a durabilidade dos materiais à base de cimento está fortemente ligada à sua permeabilidade.

Buscando o cumprimento dos objetivos estabelecidos, as seguintes variáveis foram definidas no planejamento experimental: teor de EVA (em três níveis), teor de HEC (em três níveis), tempo de hidratação do cimento (em três níveis) e tipo de cura (em dois níveis). Corpos de prova de pastas de cimento aditivadas com os polímeros foram submetidos a diversos ensaios de caracterização microestrutural correntemente aplicados no estudo de materiais orgânicos e inorgânicos. Por meio de calorimetria de condução ou isotérmica, realizada durante as primeiras horas de contato com a água, avaliou-se a influência do HEC e do EVA na cinética das reações de hidratação do cimento nesses momentos iniciais. Por meio de difratometria de raios-X e de análise térmica diferencial e termogravimétrica, foi possível avaliar a cinética das reações em idades mais avançadas e, também, quantificar algumas fases anidras e hidratadas do cimento. Essas técnicas, aliadas à espectroscopia de infravermelho, permitiram a identificação de fases importantes do sistema, e permitiram, também, a verificação da ocorrência de interações químicas do cimento com os polímeros. Como complemento à caracterização microestrutural, amostras das pastas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, que revelou aspectos bastante interessantes da sua estrutura interna. A caracterização da estrutura de poros foi feita por meio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Corpos de prova das pastas foram submetidos a um fluxo de gás, na busca do estabelecimento de correlações entre características da estrutura de poros e a propriedade de permeabilidade.

1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TEMA

A principal motivação dessa pesquisa foi contribuir para o desenvolvimento de conhecimentos aprofundados sobre argamassas colantes para o assentamento de revestimentos cerâmicos. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de cerâmica para revestimento, com uma produção anual superior a 450 milhões de m², dos quais cerca de 87% destinam-se ao mercado nacional. A taxa de desenvolvimento do setor cerâmico no país é expressiva. A produção aumentou 5,6% no último ano, e o setor faturou cerca de R\$ 2,55 bilhões. A expectativa para 2001 é de que haja crescimento de 3 a 5% nas vendas para o mercado interno (ANFACER, 2001). O desenvolvimento de pesquisas apoiadas pela indústria e pelo governo tem propiciado o surgimento de novas tecnologias de produção de revestimentos, aliando maior produtividade, redução de custos e obtenção de produtos de melhor qualidade.

Paralelamente ao desenvolvimento da indústria cerâmica e da qualidade do produto, e ao maior consumo de materiais para revestimento pela indústria da construção civil, cresce o número de problemas de descolamento de peças cerâmicas de paredes e pisos nas

edificações brasileiras. A título do que ocorre com problemas patológicos de outras naturezas, não existem levantamentos realizados no Brasil sobre os custos envolvidos para reparos de edificações danificadas pelo descolamento de revestimentos cerâmicos. Entretanto, o problema assume especial importância quando se trata de revestimento de fachada, onde o desprendimento de uma ou mais peças pode colocar em risco a vida de pessoas que circulem nos níveis mais baixos das edificações. A ocorrência freqüente de problemas dessa natureza tem levado projetistas e construtores à escolha de outros tipos de revestimento, e tem reduzido a credibilidade dos usuários na qualidade do produto cerâmico.

É possível observar que a grande maioria dos descolamentos de revestimentos cerâmicos são causados por falha na ligação entre o material adesivo e o tardo cerâmico, ou por ruptura da camada adesiva. Os problemas ocorrem principalmente após os primeiros anos de vida da edificação, mas mesmo após vários anos de serviço satisfatório, os descolamentos acontecem com freqüência.

Inúmeros são os fatores que influenciam a resistência de aderência de revestimentos cerâmicos aos substratos. Dentre eles, pode-se citar como mais importantes: as condições de assentamento das peças cerâmicas, governadas principalmente pelo assentador e pelas condições ambientais; as condições do substrato; os esforços das mais variadas naturezas a que o revestimento estará submetido ao longo da vida útil da edificação; e, finalmente, o material adesivo empregado no assentamento das peças.

Em vários países, as argamassas colantes são bastante empregadas como material adesivo para o assentamento de revestimentos cerâmicos. A utilização desses materiais na quase totalidade das edificações brasileiras tem estimulado o surgimento de um grande número de indústrias produtoras de argamassas colantes no país.

Alguns pesquisadores brasileiros têm se dedicado ao estudo de algumas características físicas e propriedades mecânicas de argamassas colantes disponíveis no mercado ou dosadas em laboratório (BUCHER e NAKAKURA, 1999; SILVA et al., 2000; NAKAKURA et al., 2001; NEVES, 2001; PÓVOAS et al., 1999 e 2000). Destacam-se, também, as pesquisas realizadas na tentativas de estimar tensões que podem ocorrer nas interfaces de sistemas de revestimentos cerâmicos (ROMAN et al., 2000a; SARAIVA et al., 2001), a realização de ensaios de envelhecimento acelerado, com vistas à durabilidade do sistema (ROMAN et al., 2000b) e a tentativa de recomendações para o desenvolvimento de projetos de sistemas de revestimentos cerâmicos (MEDEIROS, 2000), a partir do conhecimento das propriedades dos materiais envolvidos, dos esforços estimados e das condições de utilização dos mesmos.

Se, por um lado, há um aumento expressivo na produção e uso das argamassas colantes no Brasil, há, por outro lado, uma enorme carência no conhecimento fundamental das características das mesmas, especialmente em relação à estrutura interna, às formas de

interação entre seus materiais constituintes (cimento, agregados, água e aditivos) e às formas de interação da argamassa com os outros componentes do sistema (substrato, peça cerâmica) ao longo da vida útil da edificação. As pesquisas realizadas até o momento se preocupam com respostas tecnológicas de rápida aplicação. A abordagem dada é empírica, e busca reproduzir em laboratório as condições de utilização nos canteiros de obras, visando a determinação das principais propriedades das argamassas nos estados fresco e endurecido e sua aderência às demais camadas do sistema. Entretanto, fundamentando o desenvolvimento tecnológico de qualquer produto ou sistema, deve existir um profundo conhecimento científico que permita a adoção de medidas para interferir em qualquer etapa do processo produtivo, visando melhoria do produto final ou adequação aos critérios de desempenho pré-estabelecidos. A proposta, deste trabalho é, portanto, buscar elementos que permitam o preenchimento desta lacuna.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Com o objetivo de expor de maneira clara e ordenada todos os passos da pesquisa realizada, a tese está estruturada em sete capítulos.

Os Capítulos 2, 3 e 4 dedicam-se à exposição do estado da arte sobre o tema. No Capítulo 2 são apresentados dados históricos do emprego de polímeros em sistemas à base de cimento Portland e são discutidos aspectos importantes sobre os polímeros HEC e EVA.

O Capítulo 3 dedica-se a apresentar os principais avanços das pesquisas que tratam de argamassas e concretos aditivados com látices poliméricos. Como os efeitos dos diferentes tipos de látices poliméricos são distintos, procurou-se dar enfoque aos efeitos de látices de EVA em sistemas à base de cimento.

O Capítulo 4 trata das características e propriedades de materiais à base de cimento que contenham éteres de celulose. Um sub-item do capítulo é dedicado aos efeitos da presença simultânea de éteres de celulose e látices poliméricos naqueles materiais.

A partir do Capítulo 5, o texto trata da parte experimental do trabalho. No Capítulo 5 são apresentados o planejamento experimental e a caracterização dos materiais empregados (cimento e polímeros). As formas de preparo e acondicionamento dos corpos de prova, bem como as técnicas de interrupção de hidratação aplicadas, também são descritas. Além disso, são apresentados, em sub-itens, aspectos gerais e específicos referentes a cada um dos métodos de ensaio a que as amostras foram submetidas, bem como a forma de preparo dessas amostras em cada caso. São estabelecidos, ao final de cada sub-item, os critérios adotados na análise dos resultados.

No Capítulo 6 são apresentados todos os resultados qualitativos e os resultados das análises estatísticas. Para maior clareza na exposição, esse capítulo foi dividido em sete sub-itens, que correspondem aos ensaios realizados. Em cada um desses sub-itens, além dos

resultados, são discutidas e enumeradas as principais conclusões obtidas. Ao final deste capítulo, são tecidas considerações finais sobre os resultados obtidos, aplicadas às argamassas colantes.

Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas, de forma sucinta, as principais conclusões do trabalho, e são feitas algumas sugestões para estudos futuros.

Dados brutos obtidos nos ensaios, gráficos traçados no decorrer dos mesmos e rotinas de cálculo empregadas para conversões de valores e obtenção de dados numéricos são apresentados nos Anexos 1 a 5, dispostos ao final deste volume.

CAPÍTULO 2

EMPREGO DE POLÍMEROS EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

São cinco os tipos de compostos poliméricos mais empregados em materiais à base de cimento: pós redispersíveis em água, látices poliméricos (dispersões), polímeros líquidos, monômeros e polímeros solúveis em água (OHAMA, 1984). Os pós redispersíveis são misturados ao cimento e agregados ainda no estado anidro, e são redispersos durante a mistura com água. Segundo SAKAI e SUGITA (1995), esses polímeros se comportam da mesma maneira que os adicionados na forma de látices. Assim, as condições que envolvem a dosagem, lançamento e cura de argamassas e concretos modificados com pós redispersíveis e com látices poliméricos são praticamente as mesmas (OHAMA, 1984). Os polímeros líquidos são usados em grandes quantidades e envolvem o emprego de outro elemento, além da água, para catalisar as reações de polimerização. No caso de utilização de monômeros, o processo de polimerização é termo-catalítico ou por radiação. Os polímeros solúveis em água são adicionados em pequenas quantidades durante a mistura de argamassas e concretos, no estado de pó ou solução aquosa, mas seu efeito sobre as propriedades desses materiais no estado fresco é marcante.

Segundo OHAMA (1998), aditivos poliméricos para utilização em materiais à base de cimento são também chamados de *modificadores do cimento*, e consistem basicamente em um composto polimérico que modifica ou melhora propriedades como resistência, deformabilidade, adesão, impermeabilidade e durabilidade de argamassas e concretos, que normalmente passam a ser chamados de argamassas ou concretos modificados com polímeros.

De fato, os polímeros modificam, de maneira significativa, as características e propriedades de argamassas e concretos, devido às interações que desenvolvem com o cimento durante todo o processo de hidratação. As formas de interação dependem diretamente do tipo de polímero empregado, tendo em vista os diferentes mecanismos de ação na fase aquosa e os distintos processos de polimerização. Como o EVA e o HEC são enquadrados,

respectivamente, nas categorias de pós redispersíveis (ou látices poliméricos) e éteres de celulose solúveis em água, a discussão sobre o efeito dos outros tipos de polímeros (líquidos e monômeros) não faz parte do escopo deste trabalho.

2.1 HISTÓRICO E APLICAÇÕES

Os primeiros registros de utilização de polímeros em materiais contendo cimento Portland datam do início do século XX, e indicam o emprego de resinas fenólicas (PIERZCHALA, 1965). Em 1923 foi registrada, nos EUA, a primeira patente de sistemas polímero/cimento, referindo-se a materiais para pavimentação com látex de borracha natural, onde o cimento tinha a função de preenchimento de vazios (filer). Um ano mais tarde, foi registrada a primeira patente de sistemas cimentícios modificados com látices poliméricos, semelhantes aos sistemas atuais (OHAMA, 1998). Assim como esta, outras patentes referentes ao emprego de látex de borracha natural foram registradas até 1930. Em 1932, foi patenteado um sistema formado por cimento e látex de borracha sintética.

A partir de 1933, passaram a ser registradas patentes de argamassas e concretos contendo látices de resinas sintéticas, como poliacetato de vinila (PVAc), neoprene e poliésteres acrílicos, dentre outros. O emprego em canteiros de obras teve impulso nos anos 40, e as principais aplicações foram em pavimentos, sistemas de reparos de corrosão de armaduras e adesivos. A partir dos anos 50, com os estudos desenvolvidos por GEIST et al. (1953), houve grande desenvolvimento na pesquisa de sistemas de cimento com polímeros. Estados Unidos, Rússia, Alemanha, Japão e Reino Unido passaram a utilizar largamente esses sistemas em canteiros de obras nos anos 60, também com os polímeros poliéster acrílico (PAE), policloreto de vinilideno (PVDC) e borracha de estireno-butadieno (SBR). Segundo OHAMA (1998), hoje em dia, os polímeros mais empregados em sistemas cimentícios são látices de SBR, PAE, VA/VeoVa (copolímero poliacetato de vinila/versatato), CR (policloropreno), SAE (éster-estireno acrílico) e EVA. As principais aplicações são em materiais para pavimentação, impermeabilizantes, adesivos e revestimentos anticorrosivos.

Dentro deste campo, uma das áreas de maior uso de polímeros tem sido na produção de argamassas para o assentamento de revestimentos cerâmicos (argamassas adesivas ou colantes). As pesquisas a respeito dessa aplicação iniciaram-se nos anos 60 na Europa e nos Estados Unidos, e o polímero inicialmente investigado foi o metil celulose (WAGNER, 1973). Depois disso, os efeitos de outros polímeros celulósicos solúveis em água nas propriedades das argamassas também foram e têm sido estudados, e alguns deles têm sido empregados por fabricantes de argamassas adesivas. Atualmente, a maioria dessas argamassas contém polímeros celulósicos solúveis em água e pós redispersíveis em água. O polímero HEC

(hidroxietil celulose) e o copolímero EVA (acetato de vinila/etileno) são os mais empregados no Brasil.

2.2 LÁTICES POLIMÉRICOS: LÁTEX DE EVA

Existem certos requisitos que os látices poliméricos devem atender para serem utilizados em materiais à base de cimento. As principais características e propriedades físicas que influenciam o comportamento desses materiais são, segundo KARDON (1997): i) tipo e quantidade de ligações cruzadas¹ entre as cadeias poliméricas, o que permite a classificação do polímero em elastomérico, termoplástico ou termofixo; ii) temperatura de transição vítrea (T_g)²; e iii) temperatura mínima de formação de filme (MFT³). A MFT deve ser adequada às condições de exposição do material. Se for superior à temperatura do sistema durante seu endurecimento, as partículas dos polímeros não terão mobilidade suficiente, não coalescerão e não haverá a formação de filme (SU, 1995). Neste caso, as partículas poliméricas atuarão como filer na mistura, e a resistência mecânica e durabilidade podem ser prejudicadas (JUSTNES e ØYE, 1990). Geralmente, a MFT é um pouco inferior (alguns graus) à temperatura de transição vítrea do polímero (WINNIK *apud* DU CHESNE et al, 2000).

Além disso, o polímero deve ser resistente a álcalis, já que o pH da água que preenche os poros de materiais à base de cimento é básico, e deve ter alta estabilidade química na presença de cátions extremamente ativos, como são os íons Ca^{2+} e Al^{3+} liberados durante a hidratação do cimento (SU, 1995; OHAMA, 1998).

Os látices comercialmente disponíveis para modificação de materiais à base de cimento constam da Figura 2.1.

De acordo com WAGNER (1973), grande parte das pesquisas realizadas no passado sobre argamassas e concretos modificados com látices poliméricos dedicaram-se ao estudo do PVAc. Segundo GÉIST et al (1953), a utilização desse polímero vinílico em argamassas e concretos iniciou na década de 40 nos Estados Unidos. O PVAc expande quando absorve água (por ser polar e hidrofílico), e é parcialmente hidrolisado sob condições alcalinas, resultando em compostos solúveis em água (álcool polivinílico) (FRONDISTOU-YANNAS e SHAH, 1972). Essa reação (Figura 2.2), denominada *saponificação*, resulta em redução acentuada da resistência mecânica de argamassas e concretos quando no estado saturado.

¹ *Ligações cruzadas*: ligações covalentes que unem as cadeias poliméricas, formando estruturas tridimensionais em forma de rede (STEVENS, 1999).

² *Temperatura de transição vítrea (T_g)*: temperatura ou faixa de temperatura acima da qual os materiais poliméricos passam de um estado rígido, vítreo, a um estado elastomérico (SU, 1995).

³ *Temperatura mínima de formação de filme (MFT – Minimum Film-Forming Temperature)*: mínima temperatura na qual as partículas poliméricas de um látex têm mobilidade e flexibilidade suficientes para coalescer em um filme contínuo (OHAMA, 1998).

De acordo com MATTIOTTI (1969), nem todos os grupos acetato são saponificados em sistemas à base de cimento, e o resultado é a transformação do homopolímero⁴ PVAc em um copolímero VAc/PVA, com formação de acetato de cálcio. A formação do copolímero acetato/álcool é gradativa, e ocorre o desaparecimento progressivo de uma parte do hidróxido de cálcio.

Látices poliméricos para emprego em materiais à base de cimento

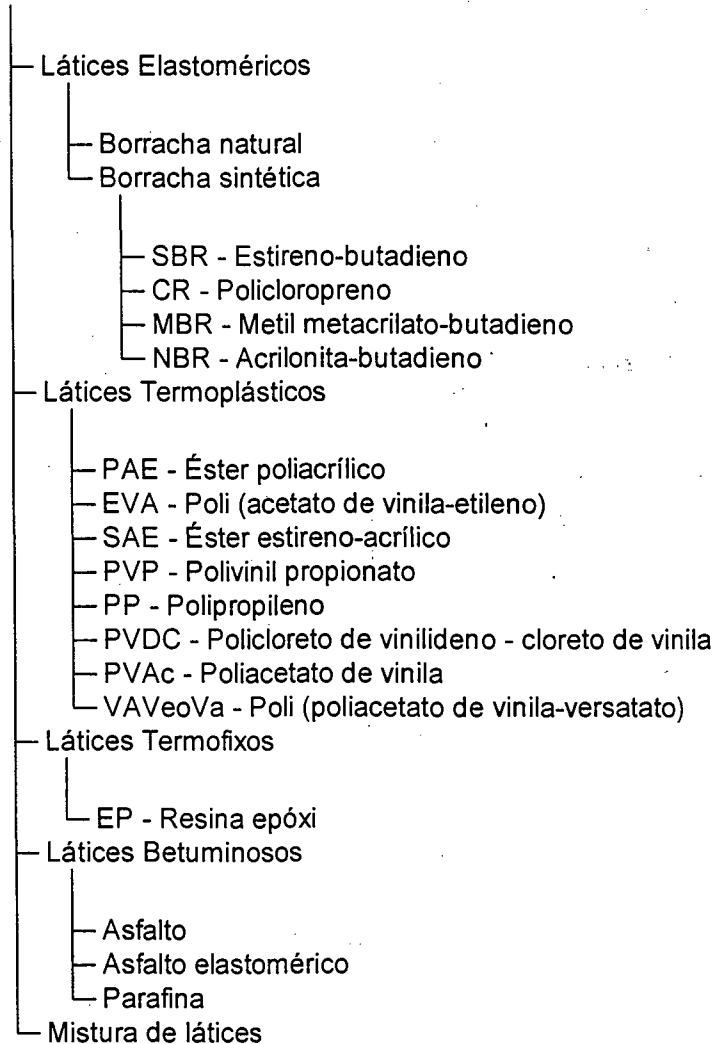


Figura 2.1 – Látices poliméricos empregados na modificação de materiais à base de cimento (CHANDRA e OHAMA, 1994; OHAMA, 1998).

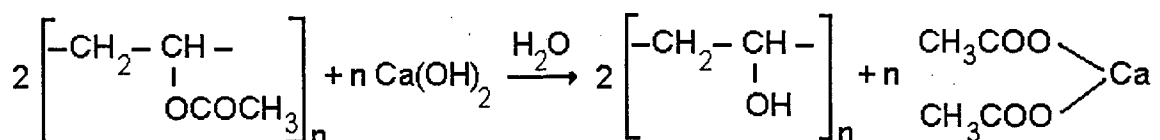


Figura 2.2 – Reação de saponificação dos grupos acetato do PVAc (OHAMA, 1998).

⁴ Homopolímero: polímero que contém apenas um tipo de monômero (WALTERS, 1987).

Segundo OHAMA (1998), devido à baixa resistência à água, o PVAc é pouco usado hoje em dia em materiais à base de cimento. O problema pode ser superado através da sua copolimerização com etileno, obtendo-se, assim, o EVA, também denominado VAE ou AVE. O EVA é um copolímero termoplástico, formado pelos monômeros *acetato de vinila* e *etileno*, obtido a partir da polimerização em emulsão⁵ dos componentes (álcool polivinílico, etileno líquido, acetato de vinila e catalisadores) sob pressão e temperatura controladas em um reator. São adicionados então produtos para correção de pH e viscosidade, e eventualmente outros produtos, como bactericidas, agentes de secagem, superplastificantes e antiespumantes. O látex assim obtido é diluído e submetido à secagem através de um atomizador de partículas, passando por um aquecimento entre 170 e 200°C. Dessa forma, a água do sistema evapora, deixando o copolímero na forma de um pó muito fino. Na etapa de atomização e secagem, podem ser adicionados agentes (argila, sílica ou carbonato de cálcio) que impedem o empelotamento do pó após a embalagem, durante a estocagem (WALTERS, 1992).

A estrutura molecular do EVA é apresentada na Figura 2.3. WALTERS (1990) afirma que, apesar de também conter grupos acetato de vinila, eles não hidrolisam de forma tão rápida quanto no homopolímero, devido ao efeito limitante dos grupos etileno. Mesmo quando ocorre a hidrólise, os compostos resultantes não podem ser considerados como solúveis em água, segundo o autor.

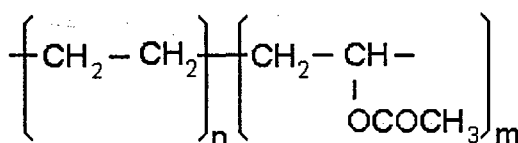


Figura 2.3 – Estrutura molecular do EVA.

O EVA em pó redispersa quando é adicionado à água. Nessa redispersão, de acordo com WALTERS (1992), as partículas poliméricas fragmentam-se e tomam dimensões bem menores, passando de um diâmetro médio de 80 µm, no estado de pó redispersível, a dimensões entre 1 e 5 µm, na dispersão aquosa. Após a redispersão, com a saída da água do sistema, ocorre a formação de filme, que é um processo complexo dividido em três estágios: i) secagem com aproximação e empacotamento das partículas; ii) deformação das partículas; e iii) interdifusão polimérica (DU CHESNE et al, 2000).

Segundo LAVELLE (1988), os fatores que afetam a formação de filme são ambientais (condições de temperatura e umidade), físicos (tamanho de partícula e qualidade da dispersão) e composicionais (estrutura química do polímero e estrutura física). A coalescência das

⁵ *Polimerização em emulsão*: os monômeros são emulsionados em água por um agente emulsificante, como um sabão ou detergente. Os radicais livres se formam na fase aquosa e migram para a fase dispersa, onde a reação ocorre, até que todo o monômero seja consumido (MANO, 1985; STEVENS, 1999)

partículas poliméricas ocorre gradativamente, e pode levar de 8 a 72 horas para acontecer, dependendo da quantidade de água presente no sistema (WAGNER, 1973). Quanto menores forem o tamanho das partículas e a temperatura de transição vítrea do polímero, mais rápido será o coalescimento e formação de filme (WALTERS, 1993).

A qualidade do filme será tanto melhor quanto mais contínua for a distribuição do diâmetro das partículas, pois o espaço entre as mesmas será menor (SU, 1995). O processo de formação de filme a partir de látices poliméricos é esquematizado na Figura 2.4. Por sua análise, observa-se que há redução volumétrica com a saída da água do sistema e com a coalescência das partículas do polímero.

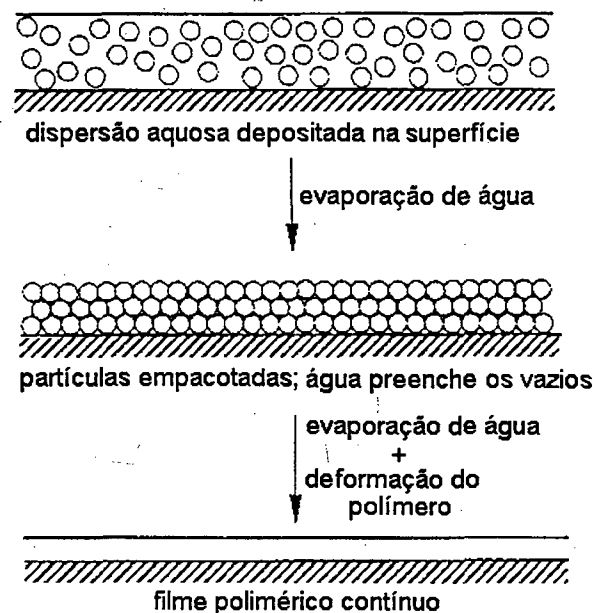


Figura 2.4 – Esquematização do processo de formação de filme a partir de látices poliméricos (LAVELLE, 1988).

Segundo OHAMA (1984), são adicionados tensoativos à produção dos látices com objetivo de melhorar a estabilidade química e mecânica dos mesmos, e otimizar a dispersão das suas partículas em misturas com cimento. Atualmente, os copolímeros EVA são produzidos com álcool polivinílico (PVA) como tensoativo (WALTERS, 1992). De acordo com DU CHESNE et al. (2000), a presença de quantidade suficiente deste componente faz com que o filme de EVA, formado a partir do látex, redispere quando em contato com água, devido à existência de uma membrana de PVA entre as partículas. Entretanto, não há estudos que apontem evidências da redispersão do filme formado no interior de materiais à base de cimento.

2.3 ÉTERES DE CELULOSE: HEC

Os éteres de celulose são polímeros semi-sintéticos solúveis em água (KAWAI *apud* KHAYAT, 1998), comumente empregados em materiais à base de cimento com intuito de modificar suas propriedades no estado fresco. Fazem parte dessa categoria os polímeros metil celulose (MC), carboximetil celulose (CMC), hidroxietil celulose (HEC), metil hidroxietil celulose (MHEC) e metil hidroxipropil celulose (MHPC). Outros polímeros solúveis em água, porém sintéticos, também são empregados com o mesmo propósito. Os mais comuns são álcool polivinílico (PVA), óxido de polietileno e poliacrilamida (OHAMA, 1984).

O HEC (hidroxietil celulose) é um polímero termoplástico, de alta massa molecular, obtido a partir de uma modificação do esqueleto da celulose pela substituição de um ou mais dos três grupos hidroxila por grupos hidroxietil, através da reação entre álcali-celulose e óxido de etileno (GRAHAM, 1983; ALGER, 1989). Apesar de ser altamente hidrofílica, a celulose não é solúvel nem expansível em água. O objetivo dessa modificação é a redução da cristalinidade da celulose, a fim de tornar o produto solúvel em água. Por serem hidrofóbicos, os grupos hidroxietil introduzidos conferem ao polímero atividade superficial e características únicas de hidratação-desidratação (SARKAR e WALKER, 1995). A estrutura molecular do HEC é apresentada na Figura 2.5.

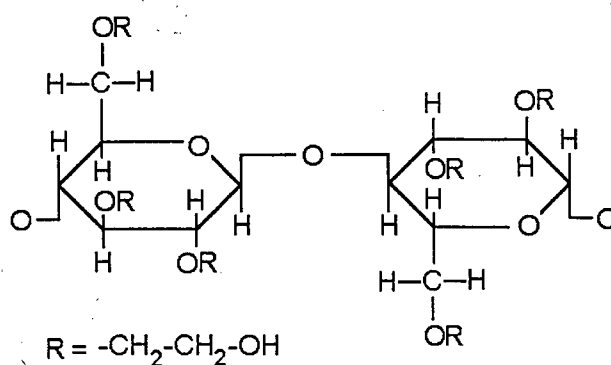


Figura 2.5 – Estrutura molecular do HEC (EDMEADES e HEWLETT, 1998).

De acordo com KHAYAT (1998), a forma de ação dos éteres de celulose pode ser classificada em três categorias:

- (1) Adsorção: as moléculas poliméricas de cadeia longa aderem na periferia das moléculas de água, adsorvendo e fixando parte da água do sistema e expandindo. Isto aumenta a viscosidade da água.
- (2) Associação: podem surgir forças de atração entre moléculas adjacentes nas cadeias poliméricas, restringindo ainda mais a locomoção da água, causando a formação de gel e aumentando a viscosidade.

- (3) Entrelaçamento: em concentrações muito altas de polímero, e sob baixas tensões cisalhantes de mistura, as cadeias poliméricas podem se entrelaçar, resultando em aumento da viscosidade aparente. Com maiores tensões de cisalhamento, esse entrelaçamento pode desaparecer, resultando em fluidificação (comportamento pseudoplástico).

Segundo SARKAR e WALKER (1995), características peculiares dos éteres de celulose, como a solubilidade inversa com a temperatura, a gelificação de soluções aquosas, e o comportamento expansível, têm sido largamente estudadas. Como apresentado na Figura 2.6, os éteres de celulose podem se apresentar na forma de solução aquosa, gel ou sólido em função da temperatura e do grau de substituição dos grupos hidroxila pelos grupos hidroxiethyl.

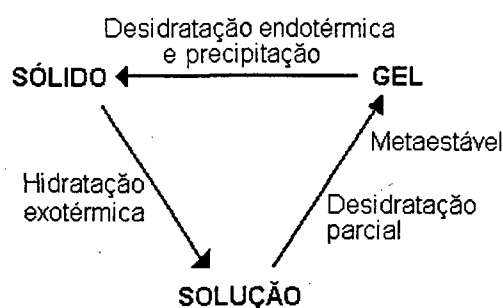


Figura 2.6 – Transformação sol-gel de soluções aquosas de éteres de celulose (SARKAR e WALKER, 1995).

Como mostra a figura, a desidratação parcial de uma solução aquosa de um éter de celulose, como o HEC, dá origem a um gel (ou hidrogel), que tem estrutura em forma de rede, com ligações cruzadas. O hidrogel pode absorver uma grande quantidade de água, mantendo sua estrutura tridimensional (O'CONNOR e GEHRKE, 2001). A Figura 2.7 representa a sua estrutura.

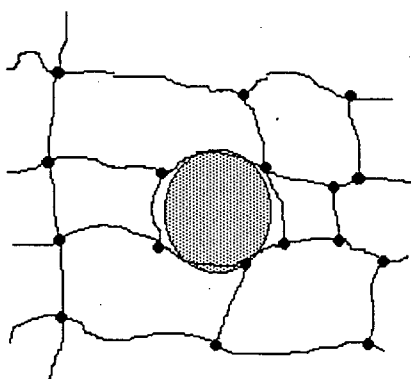


Figura 2.7 – Representação esquemática da estrutura de um hidrogel. O círculo hachurado representa o espaço disponível para difusão do soluto (BHATTACHARYA, 2000).

Com a formação do gel, ocorre um aumento de viscosidade da fase aquosa. Devido a isso, polímeros como o HEC são chamados de agentes espessantes ou modificadores de viscosidade, e seu efeito é diretamente proporcional à sua massa molecular (EDMEADES e HEWLETT, 1998).

Em concentrações suficientes, a solução de HEC pode resultar, com a secagem, na formação de um filme muito fino e transparente, de baixa resistência. A imersão deste filme em água retorna o polímero ao estado de gel ou solução aquosa.

CAPÍTULO 3

EFEITOS DE LÁTICES POLIMÉRICOS EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

Os efeitos da adição de látices poliméricos nas características e propriedades de argamassas e concretos têm sido bastante estudados pelo meio técnico. O emprego desses materiais em canteiros de obras tem crescido nos últimos anos, devido à melhora no desempenho que normalmente os materiais à base de cimento apresentam quando modificadas com tais polímeros.

Os látices poliméricos influenciam, de forma significativa, a reologia das misturas e as condições de hidratação do cimento e, por conseqüência, suas propriedades nos estados fresco e endurecido. Entretanto, os efeitos da adição dependem fundamentalmente do tipo de polímero empregado, dentre outros fatores não menos importantes, como a relação polímero/cimento e a relação água/cimento, por exemplo.

Neste capítulo, é apresentado o estado da arte sobre a influência de látices poliméricos no mecanismo de hidratação do cimento, na formação das fases hidratadas e nas características microestruturais dos materiais à base de cimento. Além disso, os efeitos nas principais propriedades de argamassas e/ou concretos nos estados fresco e endurecido são apresentados, buscando-se enfatizar a ação do copolímero EVA, seja na forma de látex ou pó redispersível em água.

3.1 INTERAÇÕES COM CIMENTO PORTLAND EM HIDRATAÇÃO

Existem duas teorias sobre a forma de interação de látices ou dispersões poliméricas com o cimento. Parte dos pesquisadores (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; RILEY e RAZL, 1974; LAVALLE, 1988; JUSTNES e ØYE, 1990; SAKAI e SUGITA, 1995; ZENG et al., 1996) postula que não ocorre interação química dos polímeros com os constituintes do cimento. Argamassas e concretos contendo látices poliméricos, segundo essa teoria, apresentam uma

co-matriz monolítica formada pela matriz polimérica e pela matriz do cimento hidratado que, entremeadas, reúnem os agregados em uma massa única.

A segunda teoria afirma que, além da interação física, existe também interação química entre partículas de polímeros reativos e o cimento em hidratação, resultando na formação de compostos complexos e na modificação da composição e morfologia das fases hidratadas (WAGNER e GRENLEY, 1978; BEN-DOR et al., 1985; CHANDRA e FLODIN, 1987; LARBI e BIJEN, 1990b; SU et al., 1991; JANOTKA et al., 1996). Segundo OHAMA (1998), as reações químicas podem acontecer entre a superfície de partículas poliméricas reativas e íons ou superfícies de fases sólidas do cimento hidratado.

Apesar dos estudos realizados até o momento, ainda não foi possível esclarecer de que forma (ou formas) ocorre a interação.

3.1.1 Interação física e formação de filme polimérico

Diversos pesquisadores propuseram modelos de hidratação do cimento na presença de látices poliméricos que têm capacidade de formar filme (EASH e SHAFER, 1975; OHAMA, 1984; SAKAI e SUGITA, 1995; SU, 1995). De acordo com OHAMA (1998), a modificação de materiais à base de cimento com látices poliméricos é governada tanto pela hidratação do cimento quanto pelo processo de formação de filme. Nos parágrafos seguintes, um modelo único dividido em três etapas é apresentado a partir das informações existentes na literatura consultada. Havendo controvérsias entre os pesquisadores, as mesmas são apontadas.

Etapa 1: quando os látices poliméricos são adicionados em misturas com cimento, as partículas de ambos os materiais tornam-se uniformemente dispersas. Por terem dimensões muito pequenas, as partículas poliméricas podem preencher os espaços entre os grãos de cimento, conforme observação feita por SAKAI e SUGITA (1995) por meio de microscopia eletrônica de varredura com unidade de congelamento. Gradativamente, vai-se formando um gel hidratado, e a fase aquosa é saturada com hidróxido de cálcio formado durante a hidratação. Durante esta etapa, há um aumento da superfície específica devido à hidratação, e as partículas poliméricas se depositam parcialmente sobre os grãos de cimento anidro e sobre as novas superfícies formadas, sendo que a espessura dessa camada depende do teor de polímero adicionado. No caso de haver agregados na mistura, ocorre também, sobre os mesmos, o depósito das partículas poliméricas, e pode haver a formação de uma camada aderente de silicato de cálcio na superfície de agregados silicosos. Segundo SAKAI e SUGITA (1995), essa camada é composta por polímero e cimento hidratado, com o dobro da quantidade de material polimérico normalmente observada na matriz hidratada.

Devido à cobertura polimérica formada sobre os grãos de cimento em hidratação, a taxa de dissolução das fases anidras é reduzida, o que justifica, para ZENG et al. (1996), a menor quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas poliméricas.

Etapa 2: Com o consumo de água pelo cimento e com o desenvolvimento da estrutura hidratada, as partículas poliméricas vão sendo confinadas nos vazios capilares, e em determinado momento floculam, formando uma camada de partículas empacotadas sobre o gel hidratado e sobre os grãos anidros. A esta altura, as fases hidratadas do cimento já estabeleceram uma interconexão, tornando a matriz cimentícia contínua.

Etapa 3: Por fim, ocorre o coalescimento e formação de filme por ocasião da saída da água do sistema, seja por secagem ou por consumo nas reações de hidratação do cimento. EASH e SHAFER (1975) afirmam que o confinamento das partículas poliméricas nos espaços entre as fases hidratadas, e a pressão exercida pelas partículas umas sobre as outras é suficiente para a remoção da água, coalescimento e formação do filme. Forma-se um filme contínuo em toda a matriz cimentícia, o que resulta em uma rede monolítica tridimensional que agrupa os agregados em argamassas e concretos. Análises em microscópio eletrônico de varredura realizadas por Eash e Shafer demonstraram que as partículas dos polímeros não penetram nos produtos de hidratação, e que não há a formação de produtos hidratados em torno das mesmas. Por sua vez, OLLITRAULT-FICHET et al. (1998) observaram, pela mesma técnica, que uma fração do polímero é aprisionada dentro dos produtos de hidratação, obstruindo a fina rede de poros no interior das fases hidratadas.

Assim, o filme polimérico pode se formar no interior de poros capilares, em torno dos grãos de cimento e envolvendo agregados. Podem também pontear fissuras em propagação (SILVA et al., 1999). Segundo DINGLEY, citado por SU (1995), em concretos com relação polímero/cimento igual ou inferior a 0,05, o filme polimérico formado é isolado e descontínuo. Para relação polímero/cimento, em massa, entre 0,10 e 0,20, as fases cimentícia e polimérica estão entremeadas. Já para elevados teores de polímeros (entre 25 e 30%), não há cimento suficiente para que suas fases hidratadas ultrapassem a cobertura polimérica, que se torna contínua. JUSTNES e ØYE (1990) observaram que, em pastas de cimento com relação água/cimento de 0,55, a fase polimérica forma uma rede contínua a partir de teores de polímeros entre 5 e 10% em relação à massa de cimento.

De acordo com CHANDRA e OHAMA (1994), polímeros que inicialmente não tenham capacidade de formar filme podem vir a apresentar coalescência após sofrerem eventuais alterações químicas durante a hidratação do cimento.

SAKAI e SUGITA (1995) somente observaram a formação de filme polimérico na interface da pasta com outros materiais e na superfície de evaporação de argamassas

poliméricas. Para os autores, as partículas do polímero permanecem intocadas e dispersas na matriz de cimento hidratado, exercendo efeitos distintos nas propriedades das argamassas.

3.1.2 Interação química

O mecanismo de interação química entre látices poliméricos e cimento ainda não foi totalmente compreendido, havendo muitas discrepâncias entre as conclusões das diversas pesquisas. Entretanto, há consenso de que os polímeros causam variações microestruturais significativas (morfologia e composição das diversas fases) a partir de interações dos seus grupos reativos e alguns íons presentes na fase aquosa da mistura com cimento (ZIVICA, 1965; LARBI e BIJEN, 1990; AFRIDI et al., 1994; CHANDRA e OHAMA, 1994; CHU et al., 1995).

Segundo alguns pesquisadores, os grupos carboxilato, presentes em grande parte dos polímeros empregados em argamassas e concretos, sofrem hidrólise alcalina quando em solução aquosa juntamente com o cimento, tornando-se grupos ácidos (ânions carboxilato $-\text{COO}^-$) que interagem quimicamente com os íons Ca^{2+} em solução por meio de ligações iônicas (CRISP et al., 1976; WAGNER e GRENLEY, 1978; SUGAMA et al., 1979; CHANDRA et al., 1981; SU et al., 1991; JANOTKA et al., 1996). Inicialmente, ocorre a reação dos íons Ca^{2+} com pequenas quantidades de ânions carboxilato disponíveis no polímero. O ataque do polímero pela hidroxila (OH^-) só ocorre quando a concentração deste íon fica elevada, ou seja, quando o pH da solução cresce. A reação de hidrólise dos ésteres é chamada de saponificação, pois os sabões são ésteres alcalinos e alcalinos terrosos. O produto dessa reação interage com os íons Ca^{2+} disponíveis em grande quantidade na solução, formando um precipitado (LARBI e BIJEN, 1990).

O produto dessa reação é um carboxilato metálico (sal) hidrofóbico (CRISP et al., 1976; HARSH et al., 1992; IGARASHI e TAKAHASHI, 1992) que, para JANOTKA et al. (1996), viria a aumentar a durabilidade de sistemas à base de cimento. Por intermédio da interação com os íons Ca^{2+} , podem se desenvolver ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, resultando em materiais compósitos mais resistentes (SUGAMA et al., 1989). Entretanto, para SU (1995), não existem resultados conclusivos sobre os efeitos benéficos de ligações cruzadas no desempenho de argamassas e concretos modificados com látices.

Os pesquisadores que defendem a teoria de interação química entre cimento e polímeros, com formação de um carboxilato metálico, baseiam-se em resultados de espectroscopia de infravermelho. Segundo SUGAMA et al., citados por CHANDRA e OHAMA (1994), essa interação é comprovada pelo surgimento das bandas referentes às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas (em 1398 e 1540 cm^{-1} , respectivamente) entre o átomo de carbono e os átomos de oxigênio do grupo carboxilato. Relacionada ao aumento da

intensidade dessas bandas, foi observada pelos autores a redução da intensidade da banda de absorção dos grupos carbonila (C=O) em 1710 cm^{-1} , levando-os a concluir que os ânions carboxilato, produzidos pela hidrólise dos grupos carboxilato das moléculas do polímero, são convertidos em grupos $\text{COO}^-(\text{Ca}^{2+})$ pelos íons Ca^{2+} produzidos pela dissolução dos grãos de cimento. WAGNER e GRENLEY (1978) encontraram 1,3% de íons Ca^{2+} no resíduo obtido após extração de polímeros vinílicos de amostras de argamassa por meio de um solvente, o que também viria a indicar a ocorrência da interação química.

SU (1995) salienta que, se a saponificação ocorrer de forma muito rápida, ou seja, se for alta a percentagem de grupos ácidos ou grupos facilmente saponificáveis, o polímero pode perder sua capacidade de formar filme.

CHANDRA e FLODIN (1987) citam também a possibilidade de interação entre o ânion carboxilato do polímero e as valências livres de partículas de hidróxido de cálcio. Através desse mecanismo, haveria a formação de grandes “agregados” de hidróxido de cálcio, unidos por partículas poliméricas.

Segundo CHANDRA e OHAMA (1994), os íons Ca^{2+} da fase aquosa podem também interagir com tensoativos aniônicos eventualmente presentes nos látices poliméricos. Como resultado, as partículas poliméricas perdem sua proteção coloidal e podem vir a coagular, causando desestabilização do látex e redução da capacidade de formar filme.

3.2 INFLUÊNCIA NA CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO

Em contraste com o conhecimento já desenvolvido sobre a ação de aditivos retardadores e aceleradores na cinética da hidratação do cimento, há poucas pesquisas desenvolvidas sobre a ação de látices poliméricos, deixando lacunas no conhecimento (ZENG et al., 1996).

A maioria das pesquisas indica que os polímeros tornam as reações de hidratação mais lentas, causando aumento dos tempos de pega e endurecimento (RAMAKRISHNAN, 1992; SU, 1995; KARDON, 1997; OHAMA, 1998). Entretanto, a magnitude desse efeito depende do tipo e teor de polímero adicionado.

No intuito de expor o tema de forma ordenada, apresenta-se, inicialmente, uma breve descrição da seqüência de hidratação do cimento Portland na ausência de aditivos, com vistas à cinética do processo. Em seguida, são apresentadas as principais teorias sobre o mecanismo de retardo das reações de hidratação por ação de aditivos orgânicos. Finalmente, o efeito específico da adição de látices poliméricos na cinética do processo é comentado.

3.2.1 Cinética da hidratação do cimento Portland

O mecanismo dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento é de dissolução-precipitação, ou seja, quando o cimento é misturado com água ocorre a ionização dos compostos anidros, seguida pela formação das fases hidratadas quando é atingida uma determinada concentração iônica na solução. Em estágios mais avançados da hidratação, quando a mobilidade iônica reduz, as reações provavelmente ocorrem diretamente na superfície das fases constituintes do cimento anidro, sem entrarem em solução (reações no estado sólido ou mecanismo topoquímico) (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A cinética do processo de hidratação do cimento pode ser acompanhada por meio da determinação dos teores das fases anidras e hidratadas, pela determinação da concentração iônica na fase aquosa, pela determinação do teor de água quimicamente combinada, pela evolução do calor liberado pelas reações de hidratação, já que as mesmas são exotérmicas, e pela retração química. Segundo TAYLOR (1990), supõe-se que essas quantidades sejam proporcionais ao grau de hidratação do cimento.

Uma das formas mais simples e diretas de acompanhar a cinética do processo nos primeiros dias de hidratação é por meio da determinação da taxa de liberação de calor gerado pelas reações. A Figura 3.1 mostra uma curva de evolução de calor de um cimento Portland típico.

A hidratação do cimento tem sido exaustivamente estudada por diferentes técnicas. Dados recentes de ODLER (1998) são descritos a seguir, sobre os fenômenos que ocorrem durante a hidratação, segundo o mecanismo de dissolução-precipitação. Alguns segundos após a mistura do cimento Portland com água, os sulfatos alcalinos se dissolvem por completo e liberam íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . O sulfato de cálcio dissolve até a saturação (em aproximadamente 6 minutos, conforme TAYLOR, 1990), liberando íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . A dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF tem início¹. Todas essas reações contribuem para o pico de liberação de calor que ocorre alguns minutos após a mistura com água (Figura 3.1 – estágio I). A eventual conversão do sulfato de cálcio hemi-hidratado em di-hidratado pode também contribuir para esse pico, bem como o efeito físico de molhagem das partículas. Nesses minutos iniciais, forma-se uma camada de C-S-H sobre as partículas de cimento, com liberação de íons Ca^{2+} e OH^- em solução. Por sua vez, o C_3A e o C_4AF dissolvidos reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} presentes na fase aquosa, formando um gel amorfo, rico em aluminato,

¹ Notação usada em química do cimento: C = CaO; A = Al_2O_3 ; S = SiO_2 ; F = Fe_2O_3 ; H = H_2O .

sobre a superfície dos grãos de cimento, e pequenas e espessas agulhas da fase AFt^2 sobre o gel ou em solução. Essa configuração é atingida depois de transcorridos alguns minutos de mistura com a água. Esse período inicial é chamado de período de pré-indução e, segundo ODLER, cerca de 2 a 10% da alita e 5 a 25% do C_3A são consumidos. Apenas uma parcela mínima de belita reage no período de pré-indução. A hidratação da cal livre do cimento (CaO) ocorre, também, nesses minutos iniciais.

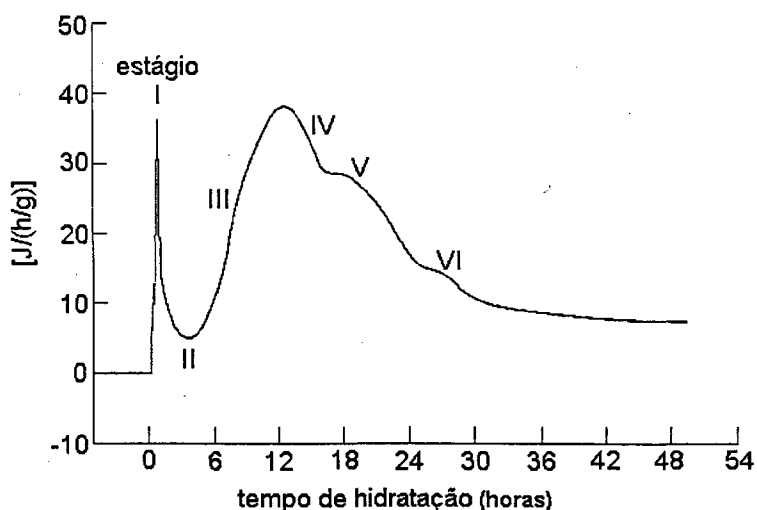


Figura 3.1 – Taxa de evolução de calor de um cimento Portland típico (ODLER, 1998).

Essa reação rápida inicial parece ser amenizada pela deposição de gel hidratado sobre os grãos de cimento, formando uma barreira entre as fases anidras e a fase aquosa. Segue-se, assim, um período durante o qual as reações de hidratação das fases anidras desenrolam-se de forma bastante lenta. Segundo TAYLOR (1990), isso pode ser devido, também, ao fato de que a concentração iônica junto às superfícies anidras eleva-se em níveis que se aproximam das solubilidades teóricas das fases anidras. Há aumento das concentrações dos íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- em solução. Esse período, chamado de indução ou dormência (Figura 3.1 – estágio II), normalmente tem duração de 30 minutos a 2 horas (BENSTED, 1987), e termina quando a camada de gel depositada sobre os grãos de cimento é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica, devido a mudanças estruturais ou transformação de fase. O final do período de indução coincide com a nucleação e o crescimento do C-S-H e do $Ca(OH)_2$ (TAYLOR, 1990; ODLER, 1998), devido à supersaturação iônica da fase aquosa.

Segue-se o período de aceleração, que se desenrola entre 3 e 12 horas após a mistura do cimento com água, caracterizado por uma intensa liberação de calor (Figura 3.1 – estágio III) e rápida formação de C-S-H e hidróxido de cálcio, com declínio gradual da concentração

² Fases AFt : formadas a partir da interação do aluminato de cálcio e ferroaluminato de cálcio do clínquer com o sulfato de cálcio no início do processo de hidratação, impedindo a pega instantânea da pasta de cimento (ODLER e ABDUL-MAULA, 1984).

dos íons Ca^{2+} na solução aquosa. O sulfato de cálcio dissolve por completo, e há redução na concentração dos íons SO_4^{2-} em solução devido à formação da fase AFt e adsorção dos íons na superfície das partículas de C-S-H (ODLER, 1998). Segundo TAYLOR (1990), a cinética do processo parece ser controlada pela nucleação e crescimento do C-S-H.

A taxa de reação é então reduzida, e o processo de hidratação passa a ser controlado por outro mecanismo, o de difusão iônica. O C-S-H e o hidróxido de cálcio continuam a ser formados, mas de forma mais lenta (Figura 3.1 – estágio IV), quando a hidratação da belita se torna mais importante. A concentração dos íons SO_4^{2-} na fase aquosa reduz. Alguns cimentos podem apresentar uma nova formação da fase AFt, com grande declínio da concentração dos íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} em solução, o que causa um incremento na liberação de calor (estágio V). Segundo BENSTED (1987), isso ocorre, normalmente, depois de 12 a 15 horas da adição de água, sendo que o pico somente é distinguido em cimentos que contenham teores de C_3A maiores que 12%. Segue-se a conversão das fases AFt em AFm^3 (estágio VI) e, por último, em uma solução sólida com aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{19} , conforme YOUNG, 1972). A hidratação prossegue até que os grãos de cimento se hidratem por completo, ou até que não haja mais água disponível. Depois de preenchidos os espaços pelos produtos da hidratação, as reações prosseguem por mecanismo topoquímico (TAYLOR, 1990).

A composição do clínquer exerce grande influência na cinética do processo de hidratação, devido à presença de fases potencialmente mais reativas ou preponderantes. Assim, algumas fases anidras individuais merecem maior atenção em estudos sobre cinética da hidratação do cimento Portland, que são o C_3A e o C_3S . O C_3A é a fase que reage de forma mais rápida quando em contato com água, enquanto que o C_3S é o principal constituinte anidro do cimento e responsável pelo desenvolvimento das resistências iniciais.

Além disso, a distribuição do tamanho dos grãos, a relação água/cimento, a presença de adições e as condições de cura (temperatura e umidade) influenciam o processo de forma importante (TAYLOR, 1990). A cinética da hidratação também é alterada ou controlada pela incorporação de aditivos na mistura.

3.2.2 Ação de aditivos orgânicos retardadores das reações

De acordo com YOUNG (1972) e COLLEPARDI (1984), o mecanismo de retardo das reações de hidratação do cimento pode ser explicado por quatro teorias: i) adsorção do aditivo nas partículas de cimento; ii) precipitação de compostos insolúveis; iii) formação de complexos cimento/aditivo; e iv) controle da nucleação de hidróxido de cálcio.

³ Fases AFm: formadas a partir das fases AFt e de aluminatos ou ferroaluminatos de cálcio, após redução do teor de sulfato de cálcio livre no sistema (ODLER e ABDUL-MAULA, 1984).

A adsorção de aditivos orgânicos nas fases hidratadas é o principal mecanismo de retardo das reações de hidratação do cimento, segundo COLLEPARDI (1984), e YOUNG, THOMAS e BIRCHALL, citados por TAYLOR (1990). Devido à adsorção, o crescimento dos cristais dos produtos de hidratação é inibido, havendo redução no consumo dos íons presentes na solução aquosa. Por conseqüência, a dissolução das fases anidras diminui, retardando as reações de hidratação, já que a concentração iônica é a força motriz da dissolução. Os aditivos retardadores são bastante adsorvidos na superfície do C-S-H e do hidróxido de cálcio, e ainda mais fortemente adsorvidos nas fases aluminato de cálcio anidras e seus produtos de hidratação (AFt, AFm, etc.) (TAYLOR, 1990). Devido a isso, em cimentos com altos teores de C_3A , há redução na concentração do aditivo na fase aquosa e, por conseqüência, menor efeito de retardo na reação de hidratação do C_3S .

Segundo YOUNG (1972), a adsorção dos aditivos nas fases anidras não é a principal causa de retardo das reações, mas é um parâmetro importante no comportamento dos aditivos. Para o autor, a formação de quelatos⁴ na superfície das fases anidras pode ser o mecanismo mais importante da adsorção, pois impede ou dificulta o acesso de água. Alguns exemplos são mostrados na Figura 3.2.

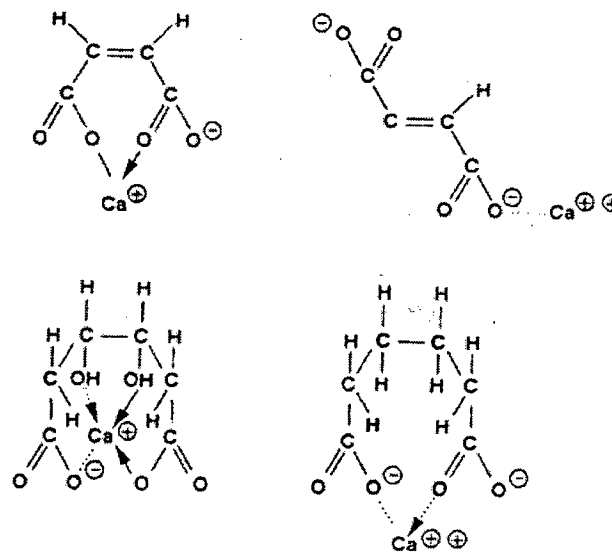


Figura 3.2 – Diferentes formações de quelatos entre íons carboxilato e Ca^{2+} (YOUNG *apud* CHANDRA e OHAMA, 1994).

A formação de produtos de hidratação insolúveis retarda a taxa de hidratação subsequente, pois forma uma barreira à mobilidade da água. Por isso, a solubilidade e precipitação são importantes fatores na cinética da hidratação (YOUNG, 1972). Assim, a

⁴ *Quelato*: qualquer composto em que se forma um anel graças a um enlace coordenado entre dois sítios de uma molécula e um íon da solução (FERREIRA, 1988).

precipitação de sais insolúveis a partir da reação dos aditivos em ambiente altamente alcalino, como é a pasta de cimento, pode colaborar para o retardo das reações de hidratação. Se a precipitação ocorrer na superfície das fases anidras (C_3A e C_3S , por exemplo), haverá uma barreira ao acesso de água e, por conseqüência, uma redução na taxa de dissolução dessas fases.

Segundo COLLEPARDI (1984), a formação de complexos hidratados a partir da reação entre grupos orgânicos do aditivo e íons Ca^{2+} pode causar uma redução na concentração deste íon na solução, reduzindo a nucleação e a taxa de crescimento dos cristais de hidróxido de cálcio. Entretanto, segundo o próprio autor, este pode não ser um efeito significativo para o retardo, já que os complexos formados apresentam baixas constantes de estabilidade, e a concentração dos íons Ca^{2+} em solução é alta, assegurando que o equilíbrio não seja afetado de forma significativa. De acordo com YOUNG (1972), o efeito de formação de complexos pode ser mais significativo quando envolve íons aluminato e ferrita, devido à sua pequena concentração na solução, comparativamente aos íons Ca^{2+} .

DOSCH, citado por CHANDRA e OHAMA (1994), afirma que aditivos orgânicos podem impedir a transformação de C_4AH_{13} , uma das fases hexagonais metaestáveis formadas pela hidratação do aluminato tricálcico, em C_3AH_6 , que é uma fase cúbica estável. Esse impedimento resulta em menor taxa de formação de etringita.

Por fim, o mecanismo de obstrução ao crescimento dos núcleos de hidróxido de cálcio é citado por YOUNG (1972) e COLLEPARDI (1984) como um fator que pode causar retardo da hidratação devido à adsorção dos aditivos sobre tais núcleos. Segundo os autores, é necessário um aumento no nível de supersaturação em íons Ca^{2+} na fase aquosa para superar esse efeito e promover o crescimento dos núcleos. Como resultado, o período de indução fica maior, há um aumento no nível de supersaturação do hidróxido de cálcio antes que comece a cristalização, e há uma taxa maior de liberação de calor no período de aceleração. Esta última conseqüência é devida ao fato de que, durante o período de indução mais longo e aumento da supersaturação, formam-se núcleos adicionais de hidróxido de cálcio, ficando disponíveis para se desenvolverem quando for atingida a supersaturação necessária, intensificando as reações no período de aceleração.

3.2.3 Ação dos látices poliméricos

Apesar de o efeito genérico dos látices ser de retardo das reações de hidratação do cimento, os mesmos podem causar aceleração nos primeiros instantes de contato com a água, pois, ao serem adsorvidos pela superfície dos grãos de cimento e outros finos da mistura, causam defloculação, aumentando a superfície dos grãos anidros em contato com a água (COLLEPARDI, 1984; CHANDRA e OHAMA, 1994; KARDON, 1997; AITCIN e BARON, 1997).

Entretanto, o efeito de retardo logo se torna dominante. O'KEEFE, citado por ZENG et al. (1996), afirma que as interações de látices poliméricos e partículas de cimento que podem resultar no retardo da nucleação e crescimento do hidróxido de cálcio durante a hidratação incluem: a formação de complexos entre as partículas de polímero e os íons Ca^{2+} em solução, reduzindo a formação de cristais de hidróxido de cálcio e etringita; e a adsorção das partículas poliméricas na superfície dos grãos de cimento, reduzindo a dissolução das fases anidras. Essas partículas podem formar uma bainha em torno dos grãos de cimento, impedindo o acesso de moléculas de água aos mesmos (ZIVICA, 1965; ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; SU et al., 1991; OLLITRAULT-FICHET et al., 1998). Isso implica em um aumento no período de indução, devido à supressão da nucleação das fases hidratadas, e a uma menor taxa de reação no período de aceleração, devido à restrição ao crescimento dos cristais (ZENG et al., 1996).

Segundo ZENG et al. (1996), a concentração dos grupos carboxilato, presentes em parte dos polímeros usados em sistemas à base de cimento, tem grande influência na cinética da hidratação. De fato, por interagirem quimicamente com os íons Ca^{2+} em solução, e com isso inibirem a nucleação e crescimento dos cristais de hidróxido de cálcio, os grupos carboxilato atuam como retardadores. Quanto maior for a quantidade de grupos carboxilato no polímero, maior será seu poder de retardo. Além disso, o efeito de retardo está ligado também à capacidade das moléculas de estabelecerem ligações em mais de um local da cadeia (CHANDRA e OHAMA, 1994), ou seja, de formarem quelatos. Dessa forma, o retardo na hidratação dos silicatos de cálcio do cimento pode ser encarado como uma dificuldade de formação de núcleos de hidróxido de cálcio capazes de crescer continuamente face à interação do Ca^{2+} com os grupos carboxilato.

CHANDRA e OHAMA (1994) salientam também a influência da formação de uma dupla camada elétrica sobre as partículas poliméricas do látex em meio ionizante, como é o caso da água de mistura de materiais à base de cimento. Os íons Ca^{2+} podem ser fortemente adsorvidos nas superfícies das partículas, anulando a carga elétrica das mesmas. Com isso, ocorre coagulação instantânea das partículas poliméricas. Da mesma forma, as partículas de cimento apresentam uma dupla camada elétrica positivamente carregada na sua superfície (SUZUKI *apud* CHANDRA e OHAMA, 1994), e a adsorção das partículas poliméricas negativamente carregadas neutraliza as cargas, podendo causar coagulação e prejuízo à hidratação do cimento, pois menor será a superfície específica disponível para a hidratação.

Segundo AFRIDI et al. (1994), os látices poliméricos podem também alterar a cinética da hidratação do cimento por interferirem na taxa de conversão do C_3A em etringita nos primeiros minutos da hidratação, provavelmente devido à influência dos mesmos sobre a disponibilidade de íons SO_4^{2-} na fase aquosa. De fato, analisando a água de poro de pastas de cimento modificadas com polímeros, desde as primeiras idades da hidratação, LARBI e BIJEN

(1990) observaram que existe uma redução na concentração de íons Ca^{2+} e um aumento na concentração dos íons SO_4^{2-} , efeito que é mais intenso com teores crescentes de polímeros. De acordo com os autores, isso indica que, ao capturarem os íons Ca^{2+} e interagirem quimicamente com eles, os polímeros “aprisionam” os íons sulfato na água de poro, reduzindo e retardando, ou até mesmo impedindo, a nucleação e crescimento de cristais de etringita. Além disso, a adsorção dos polímeros na etringita causa grande retardo na sua conversão em monosulfoaluminato, vindo a afetar a cinética do processo na fase de desaceleração das reações de hidratação.

Por fim, ZENG et al. (1996) propuseram que, na presença de altos teores de látices poliméricos, existe influência na etapa em que o mecanismo de hidratação é por difusão. Enquanto que nos materiais puros a hidratação do cimento é controlada pela difusão dos íons através das camadas hidratadas, nas misturas com polímeros a difusão da água nos locais de hidratação (superfície das fases anidras) seria a responsável pela cinética do processo, já que as partículas do polímero podem resultar em um caminho mais tortuoso para a água.

3.3 INFLUÊNCIA NAS FASES HIDRATADAS DO CIMENTO

Se, por um lado, as propriedades macroscópicas de argamassas e concretos contendo polímeros são amplamente estudadas e divulgadas na literatura, o mesmo quadro não se verifica para as características microestruturais desses materiais. Existem poucos dados na literatura sobre o efeito da adição de látices poliméricos nas características dos produtos de hidratação do cimento, como composição, morfologia, cristalinidade, etc.

Conforme descrito no item 3.2.3, a presença de polímeros afeta a concentração e a mobilidade dos íons na fase aquosa de materiais à base de cimento, causando retardo nas reações de hidratação do cimento e sendo capaz de, com isso, alterar a morfologia das fases hidratadas, principalmente daquelas que se formam nos primeiros momentos da hidratação. A eventual interação de polímeros reativos e íons importantes como Ca^{2+} nas misturas ainda no estado fresco também afeta a formação das fases hidratadas.

Existe consenso entre vários pesquisadores de que os polímeros podem obstruir a nucleação e o crescimento de cristais de hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento, alterando a morfologia, a cristalinidade e a quantidade da fase (COOK et al., 1976; BEN-DOR et al., 1985; AFRIDI et al., 1989; SU et al., 1991; CHANDRA e FLODIN, 1987; CHANDRA e OHAMA, 1994). Por exemplo, CHANDRA e OHAMA (1994) concluíram que ocorre uma redução na quantidade de hidróxido de cálcio em materiais à base de cimento contendo polímeros após constatarem uma redução na intensidade do pico de difração de raios-X desta fase. Segundo os autores, isso indica que a quantidade de hidróxido de cálcio reduzida interagiu com o polímero, formando complexos mal cristalizados. Não foi observada por

CHANDRA e FLODIN (1989), em pastas de C_3S modificadas com polímeros, a existência de cristais nítidos de hidróxido de cálcio. Entretanto, foi detectada a formação de agregados hidrofóbicos irregulares com estrutura porosa. AFRIDI et al. (1989), por meio de análise térmica diferencial e termogravimetria de argamassas modificadas com EVA, confirmaram que há uma diminuição na quantidade de hidróxido de cálcio na presença de teores crescentes do copolímero, pois constataram reduções tanto na intensidade quanto na área do pico, bem como na perda de massa referente à decomposição endotérmica dessa fase.

Estudando argamassas modificadas com EVA, AFRIDI et al., citados por JANOTKA et al. (1996), observaram algumas alterações entre 17 e 23° (2θ) em espectros de difração de raios-X, mas não explicaram os resultados obtidos. Segundo SU et al. (1991), há alteração da orientação cristalina do hidróxido de cálcio também na interface com agregados e outras superfícies em contato. A quantidade de cristais com o eixo c perpendicular à superfície de evaporação aumenta com maiores teores de polímero (RAY et al., 1996), ou seja, os cristais se acomodam com plano de clivagem paralelo a essa superfície.

Em estudos sobre argamassas modificadas com polímeros do tipo EVA e VA/VeoVa, AFRIDI et al. (1990) constataram que a ocorrência de planos de clivagem nos cristais de portlandita foi comum, o que indica, segundo os autores, que os cristais crescem em placas individuais e se dispõem, posteriormente, de forma paralela, devido à pressão exercida pelo crescimento dos outros produtos durante a hidratação do cimento. Os autores afirmam que as placas individuais dessa fase se tornam mais resistentes na presença desses polímeros, o que torna a estrutura final mais compacta. Além disso, as mesmas não sofreriam deformações por efeito das tensões geradas nos primeiros períodos da hidratação, pois os polímeros agiriam como adesivo entre as diferentes placas. Os autores constataram, após a realização de vários ciclos gelo/degelo, que as placas paralelas de hidróxido de cálcio separam-se facilmente nas pastas puras, enquanto permanecem praticamente inalteradas e unidas nas pastas modificadas com os polímeros.

AFRIDI e seus colaboradores observaram, também, que os cristais de hidróxido de cálcio facilmente se distribuem internamente em uma argamassa comum sem qualquer interferência, ou seja, de forma homogênea. Este fato não ocorre nas argamassas modificadas com polímeros, pois a mobilidade dos íons Ca^{2+} também é afetada. Algumas partículas dessa fase permanecem na fração sólida dos compostos hidratados, enquanto outras são concentradas nos vazios. Enquanto os poros de argamassas comuns não contêm cristais bem desenvolvidos dessa fase, a mesma se apresenta sob diversas morfologias nas argamassas modificadas.

DINGLEY, citado por SU (1995), afirma que a morfologia do C-S-H também sofre alteração, mas não especifica de que maneira.

As poucas pesquisas realizadas sobre a influência de polímeros na formação dos aluminatos hidratados foram desenvolvidas por Afridi e seus colaboradores (AFRIDI et al., 1994 e 1995b), mas existem controvérsias sobre suas conclusões. Os autores observaram que, em argamassas modificadas com o copolímero EVA, os cristais de AFm ocorrem principalmente no interior dos poros da pasta, e apresentam o formato típico de pastas de cimento puras, ou seja, na forma de placas adjacentes com contato aresta-face. Em alguns casos, esses cristais dão origem à formação de hastes e cristais ocos. As agulhas das fases AFt, por sua vez, apresentam-se mais encorpadas e alongadas que as observadas em pastas puras, devido a uma alteração na taxa de dissolução das fases que contêm sulfato e, conseqüentemente, na disponibilidade de íons SO_4^{2-} na solução de poros nos primeiros minutos da hidratação, o que influencia o crescimento dos cristais das fases AFt. Contrariamente, CHANDRA e OHAMA (1994) afirmam que pequenas agulhas de etringita são formadas em pastas contendo aditivos orgânicos, ao invés de grandes agulhas.

Comentando de forma genérica o efeito de látices poliméricos, KARDON (1997) afirma que a microestrutura de materiais à base de cimento torna-se mais homogênea na sua presença, devido ao melhor empacotamento das partículas na mistura, à maior incorporação de ar e à maior dispersão dos grãos do cimento.

3.4 INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

Pelo fato de interferirem na hidratação do cimento, alterando a cinética do processo e, possivelmente, interagindo com as fases em formação, os látices poliméricos afetam as propriedades de materiais à base de cimento, tanto no estado fresco quanto no endurecido.

Nos parágrafos seguintes, são descritos os principais efeitos da adição de látices poliméricos, especialmente do EVA, nas propriedades mais importantes de argamassas e concretos. Salienta-se que o efeito isolado ou conjunto de fatores como características e teores de agregados, adições ou aditivos que não sejam os polímeros tratados neste trabalho, não foram abordados.

3.4.1 Propriedades no estado fresco

Devido à incorporação de ar gerada durante a mistura e ao efeito dispersante exercido pelo tensoativo, os látices poliméricos modificam a viscosidade, consistência e plasticidade das argamassas, afetando diretamente a trabalhabilidade. Além disso, as partículas poliméricas e as bolhas de ar atuam como esferas, facilitando o deslizamento entre os grãos de cimento. Com base em experimentos envolvendo a utilização de látices de SBR e PAE, OHAMA (1984) concluiu que a trabalhabilidade de argamassas modificadas é melhorada em comparação às

argamassas comuns. As argamassas modificadas com esses polímeros tornam-se mais fluidas com aumento das relações água/cimento e polímero/cimento, sendo o efeito mais expressivo em argamassas mais ricas em cimento. Para uma mesma consistência, há redução na demanda de água com aumento do teor de polímero, o que viria a contribuir para maiores resistências mecânicas e menor retração por secagem.

Testes realizados por AFRIDI et al. (1995a) em argamassas modificadas com EVA, na forma de pó redispersível, demonstraram que, para uma mesma relação água/cimento, praticamente não há variação da consistência com aumento da relação polímero/cimento. Esse mesmo comportamento foi observado para argamassas contendo o copolímero VA/VeoVa, adicionado à mistura também na forma de pó. Entretanto, os polímeros EVA e SBR adicionados como dispersões (látices) causaram uma grande redução na demanda de água, para uma mesma consistência, provavelmente devido a uma melhor homogeneização das partículas poliméricas na mistura.

BANFILL et al. (1993) testaram argamassas modificadas com EVA, preparadas com cimentos contendo vários tipos de adições, e concluíram que, quanto maior a quantidade do copolímero, mais sensíveis são as argamassas ao teor de água, no que diz respeito à consistência. Os resultados de seus experimentos convergem com os de AFRIDI et al. (1995a) no caso de dispersões, ou seja, o látex de EVA melhora a trabalhabilidade da argamassa para uma relação água/cimento constante, ou permite uma redução na demanda de água se a consistência for fixada, independentemente do tipo de cimento. SILVA et al. (2000) observaram que ocorre leve aumento no espalhamento da argamassa na mesa de consistência com aumento da relação polímero/cimento, confirmando, também, esses resultados.

Devido às propriedades hidrofílicas coloidais dos látices, e aos efeitos de incorporação de ar e redução de água dos tensoativos, a possibilidade de ocorrência de segregação e exsudação é pequena. Além disso, a perda de água das misturas é reduzida, ou seja, a capacidade de retenção de água é maior (RAMAKRISHNAN, 1992). AFRIDI et al. (1995a) atribuem esse efeito também à ação de preenchimento e selagem do filme impermeável formado pelos polímeros, que viria a inibir a saída de água, e ao aumento da viscosidade da fase aquosa. OHAMA (1984) afirma que, a partir de experimentos com argamassas modificadas com SBR, NBR, PAE e PVAc, a retenção de água aumenta com a relação polímero/cimento, mas não há grandes variações para teores de polímero maiores que 10% (em massa). De acordo com OHAMA (1998), a excelente retenção de água contribui para aumentar as resistências finais de argamassas modificadas com polímeros submetidas à cura seca, já que uma quantidade suficiente de água para a hidratação do cimento é retida pela ação do polímero.

AFRIDI et al. (1995a) observaram que argamassas modificadas com até 20% de EVA (pó redispersível ou látex) apresentam maior retenção de água, mas a magnitude deste aumento depende do teor de polímero adicionado. SILVA et al. (2000), por sua vez, não constataram efeito significativo do copolímero, adicionado na forma de pó redispersível, sobre a retenção de água de argamassas quando em contato com papel filtro. Entretanto, os autores realizaram testes apenas para baixas relações polímero/cimento (até 7%). PÓVOAS et al. (1999) desenvolveram um método de ensaio para determinação da retenção de água de argamassas em contato com peças cerâmicas de revestimento, e concluíram que 10% de EVA em pó em relação à massa de cimento aumentam a retenção de água de argamassas em 23%.

Os tempos de pega de argamassas sofrem algum retardo na presença de látices poliméricos, devido ao fato de tornarem as reações de hidratação do cimento mais lentas, conforme já comentado no item 3.2.3. Para maiores teores de polímero, maior é o efeito de retardo. Essa foi a conclusão tirada por OHAMA (1984) após determinação dos tempos de pega de argamassas modificadas com látices de SBR, PAE, PVAc, NR e EVA. Para argamassas de cimento contendo adições, o comportamento é o mesmo (BANFILL et al., 1993).

RAMAKRISHNAN (1992) destaca uma importante propriedade das argamassas modificadas com látices poliméricos, a qual chama de *tempo de trabalho*, definido como o tempo necessário para aplicar e dar acabamento à superfície da argamassa. De acordo com o autor, o tempo de trabalho depende do estado de umidade da superfície. Desde o momento da aplicação e exposição da argamassa ao ar, o tempo de trabalho normalmente varia entre 15 e 30 minutos, dependendo das condições ambientais de temperatura, umidade e velocidade do vento. Com a secagem, forma-se uma crosta superficial, com espessura aproximada de 2mm, que prejudica o processo de acabamento.

O tempo de trabalho definido por Ramakrishnan corresponde ao *tempo em aberto* de argamassas colantes, que é definido por PÓVOAS e JOHN (2000) como o período de tempo transcorrido após o espalhamento da argamassa sobre o substrato, durante o qual é possível o assentamento das peças cerâmicas sem que haja prejuízo à resistência mínima de aderência, fixada em 0,5 MPa pela NBR 14084 (ABNT, 1998). Segundo os autores, a adição de 10% de EVA às argamassas resulta em aumento do tempo em aberto, comparativamente às argamassas sem o copolímero.

3.4.2 Propriedades no estado endurecido

Há consenso entre os pesquisadores de que a adição de polímeros influencia de forma significativa as propriedades de argamassas, resultando em resistências mais elevadas, menor permeabilidade, maior aderência a outros materiais e maior durabilidade se comparadas às

argamassas comuns (RILEY e RAZL, 1974; OHAMA, 1984; RAMAKRISHNAN, 1992; CHANDRA e OHAMA, 1994). Entretanto, grande parte dessa melhora no desempenho deve ser atribuída à menor demanda de água na presença dos polímeros.

Estudos sobre o efeito isolado da relação polímero/cimento em materiais à base de cimento são escassos na literatura consultada. Normalmente, as argamassas são dosadas para obtenção de consistência aproximadamente constante, visando a aplicação tecnológica dos resultados experimentais. Como os látices poliméricos têm efeito plastificante sobre as misturas, há redução na demanda de água de amassamento e, conseqüentemente, decréscimo da relação água/cimento para maiores relações polímero/cimento. Se não for elaborado um planejamento experimental adequado, a variação simultânea dos dois fatores não permite o isolamento de seus efeitos.

Infelizmente, os autores da maioria das fontes consultadas (RILEY e RAZL, 1974; OHAMA, 1984; RAMAKRISHNAN, 1992; CHANDRA e OHAMA, 1994; OHAMA, 1998) omitem os ajustes realizados na relação água/cimento simultaneamente à variação na relação polímero/cimento, apresentando, discutindo e atribuindo os resultados dos experimentos apenas à variação no teor de polímeros.

Nos próximos parágrafos, serão apresentadas, de forma sucinta, as principais informações obtidas na literatura sobre o desempenho de argamassas e concretos modificados com látices no estado endurecido. Entretanto, tendo em vista as lacunas e omissões existentes nas fontes consultadas, os comentários sobre o efeito da relação polímero/cimento sobre as propriedades desses materiais devem ser tomados com reserva, considerando-se a variação inversa e simultânea da relação água/cimento com a relação polímero/cimento, como um fator a exercer influência nas propriedades.

a) Resistências mecânicas

A ação dos polímeros no aumento da resistência, frente a uma simultânea redução na relação água/cimento, ainda não foi totalmente entendida. MAI et al. e BIJEN, citados por SU (1995), resumem alguns dos efeitos de látices poliméricos que podem resultar em aumento das resistências de argamassas e concretos:

- a) formação de filme polimérico na interface pasta de cimento/agregados;
- b) formação de uma fase polimérica contínua entremeada com a matriz cimentícia, o que vem a inibir a propagação de fissuras;
- c) melhora na trabalhabilidade das misturas, tornando o material mais homogêneo e reduzindo a concentração de tensões em regiões descontínuas;
- d) redução no consumo de água (menor relação água/cimento).

Além dos fatores já comentados, as condições de cura a que materiais à base de cimento modificados com látices poliméricos são submetidos exercem grande influência no seu desempenho no estado endurecido, especialmente na resistência mecânica e permeabilidade.

A cura ideal para a maioria dos materiais à base de cimento modificados com látex difere da recomendada para materiais de cimento puros, devido à necessidade de secagem do polímero para que venha a formar filme e desempenhar suas funções de maneira satisfatória. De acordo com RILEY e RAZL (1974), a forma mais simples de cura é simplesmente a exposição do material ao ar, sem cuidados para evitar a saída de água. Isso faz com que o látex forme de imediato uma película superficial que sela a superfície, dificultando a saída da água, que é usada, então, nas reações de hidratação do cimento. Além disso, com a secagem, há a formação do filme polimérico no interior do material, fato essencial para a melhora das suas propriedades. Entretanto, sabe-se que a condição úmida é a ideal para a cura do cimento. Dessa forma, OHAMA (1984) e RAMAKRISHNAN (1992) afirmam que, para obtenção das máximas resistências, argamassas e concretos com polímeros devem ser mantidos a 100% de umidade por cerca de dois dias, e então expostos às condições ambientais para permitir sua secagem. Isso favorece a hidratação do cimento e leva a propriedades superiores. Para permitir a coalescência das partículas poliméricas e a formação de filme, a argamassa deve ficar exposta ao ar durante, pelo menos, sete dias. Nessas condições, cerca de 75% da resistência final é atingida (RILEY e RAZL, 1974).

OHAMA (1984) alerta para o fato de que, após a aplicação de cura seca, a imersão de argamassas e concretos modificados com qualquer tipo de látex em água causa uma grande redução nas resistências. SU (1995) atribui esse efeito ao inchamento do polímero quando absorve água. Apesar da grande redução, as resistências permanecem superiores às de materiais puros. Segundo Ohama, a resistência à flexão é a mais prejudicada em condições úmidas.

A redução de resistência em condições úmidas ou saturadas parece ser reversível, ou seja, há recuperação das resistências com posterior secagem, indicando que, provavelmente, ele ocorre devido a uma redispersão parcial da fase polimérica em contato prolongado com água. Caso não ocorram alterações químicas no polímero enquanto estiver redisperso, a secagem posterior proporciona nova formação de filme e recupera suas propriedades.

Segundo OHAMA (1984), as máximas resistências de argamassas e concretos modificados com o copolímero EVA são alcançadas após sete dias de cura úmida e cerca de 180 dias de cura seca, pois a hidratação do cimento, na presença do látex, desenvolve-se lentamente ao longo do período de cura seca, graças à excelente retenção de água garantida pela formação do filme polimérico.

As propriedades de argamassas e concretos modificados também são afetadas pela temperatura, especialmente se contiverem polímeros termoplásticos. Segundo OHAMA (1984), a perda de resistência é muito rápida e as deformações sob carregamento são intensas com aumento da temperatura de serviço, especialmente em temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea do polímero.

Resistência à compressão

Segundo SU (1995) e KARDON (1997), quando a relação água/cimento é mantida constante, há redução da resistência à compressão com aumento na relação polímero/cimento. De fato, SAKAI e SUGITA (1995) submeteram amostras de argamassas modificadas com EVA a ensaios de compressão, e observaram que o copolímero causa redução na resistência. Os autores atribuíram o fenômeno às partículas do polímero dispersas na matriz hidratada do cimento, que atuam como poros na matriz da argamassa. Além disso, apesar de o tensoativo (álcool polivinílico, no caso do EVA) permitir uma redução da quantidade de água necessária para o amassamento para uma determinada consistência, pode levar também a uma excessiva incorporação de ar (EDMEADES e HEWLETT, 1998), o que vem a causar redução das resistências. De acordo com NEVILLE (1997), há redução de aproximadamente 5% na resistência à compressão para cada aumento de 1% no teor de ar. Kardon recomenda a adição de agentes anti-espumantes sempre que o volume de ar incorporado for superior a 6,5%.

BANFILL et al. (1993), por sua vez, também testando argamassas modificadas com látex de EVA, observaram que o copolímero causou redução de até 50% na resistência à compressão, comparativamente à argamassa comum. O efeito de incorporação de ar, segundo os autores, suplanta o efeito de redução de água proporcionado pelo EVA, o que leva à redução da resistência.

AFRIDI et al. (1989) realizaram testes de compressão em argamassas modificadas com EVA em pó, e observaram aumento da resistência na presença do copolímero, comparativamente a argamassas comuns, que foram moldadas com relação água/cimento mais elevada. Entretanto, a resistência praticamente não sofreu alteração variando-se o teor de EVA entre 5 e 20% em relação à massa de cimento, provavelmente porque a relação água/cimento também permaneceu praticamente constante. No caso de adição de EVA na forma de dispersão aquosa (látex), houve sensível redução na quantidade de água com maior teor de polímero para uma mesma consistência. Como resultado, houve expressivo aumento na resistência à compressão, indicando que a redução na relação água/cimento é capaz de compensar o efeito negativo da presença do polímero no material. De fato, a Figura 3.3 mostra o efeito da adição de vários polímeros na resistência à compressão de concretos aos 28 dias, comparativamente a um concreto comum, sendo todos com a mesma consistência (a relação água/cimento não foi informada).

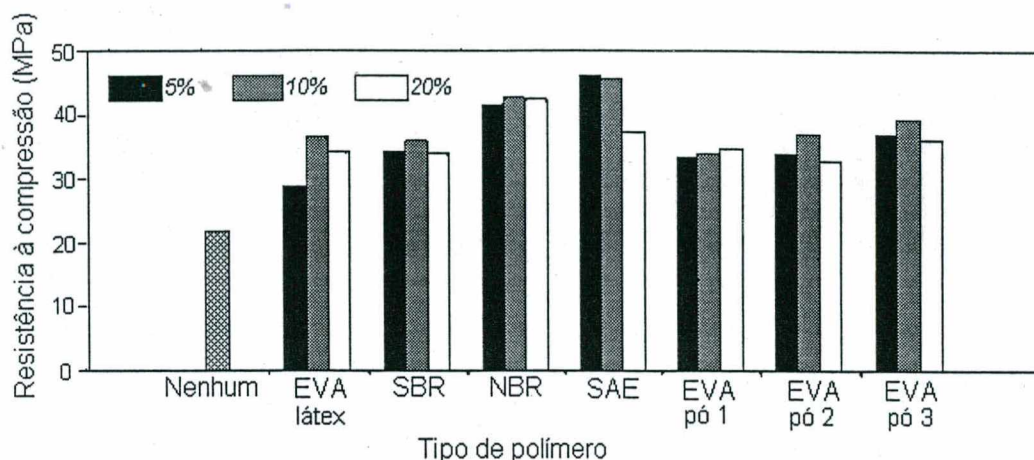


Figura 3.3 – Efeito de vários tipos e teores de polímeros na resistência à compressão de concretos com idade de 28 dias (BRIGHT et al. *apud* SU, 1995).

Resistências à tração e à flexão

OHAMA (1998) ressalta que a resistência à tração e flexão de argamassas com látex é sensivelmente maior às resistências de materiais puros, e o desempenho melhora para maiores teores de polímeros. Segundo KARDON (1997), esse comportamento se deve ao refinamento da zona de transição entre pasta de cimento e agregados, o que melhora a aderência entre ambos e reduz a ocorrência de microfissuração. Além disso, o filme polimérico, altamente resistente (RAMAKRISHNAN, 1992), atua como ponte sobre as microfissuras, aumentando a resistência à tração e, também, a tenacidade à fratura de materiais modificados com látices (RILEY e RAZL, 1974). SAKAI e SUGITA (1995) atribuem o aumento da resistência à flexão também à deposição das partículas poliméricas sobre os grãos de cimento, aumentando a adesão dentro da própria matriz cimentícia.

Segundo Riley e Razl, as resistências crescem com aumento da relação polímero/cimento até cerca de 0,25 (em massa), quando passam então a decrescer, para uma mesma consistência. Para os autores, a partir desse teor de polímero, o mesmo cria descontinuidades na estrutura da pasta de cimento, passando a prejudicar seu desempenho. Devido a isso, relações polímero/cimento superiores a 0,25 são raramente empregadas na prática. Por sua vez, Sakai e Sugita, mantendo constante a relação água/cimento, constataram que esse limite é de 0,075 (relação EVA/cimento, em massa).

A Figura 3.4 mostra o efeito da temperatura na resistência à flexão de argamassas modificadas com EVA. As resistências mais elevadas ocorrem para temperaturas negativas. Com aumento da temperatura até 50°C, a argamassa chega a perder 50% ou mais da sua resistência. Entre 100 e 150°C, a resistência independe do teor do copolímero, e se iguala à da argamassa pura, à mesma temperatura. Com base nesses resultados, Ohama afirma que a

máxima temperatura na qual a argamassa modificada com EVA apresenta resistência mínima satisfatória é 150°C.

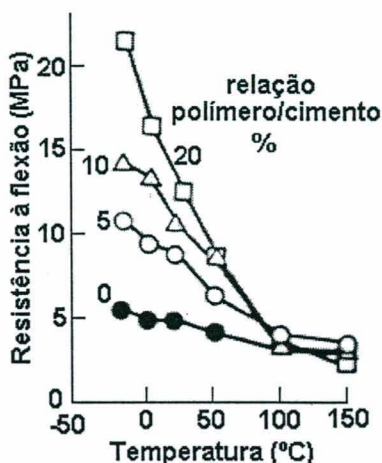


Figura 3.4 – Efeito da temperatura na resistência à flexão de argamassas modificadas com EVA (OHAMA, 1984).

Resistência de aderência

Comparativamente aos materiais puros, as argamassas e concretos modificados com polímeros apresentam maior aderência a outros materiais em contato. A aderência melhorada faz com que esses materiais sejam largamente empregados como adesivos para assentamento de cerâmicas de revestimento, argamassas de reparo estrutural, reparo em pavimentação, etc.

A relação polímero/cimento e as condições do substrato exercem influência significativa sobre a aderência. Normalmente, a resistência de aderência aumenta para maiores relações polímero/cimento. Para alguns tipos de polímero, existe um teor ótimo que resulta em máximas resistências (OHAMA, 1984). Segundo RILEY e RAZL (1974), teores de polímero superiores a 20-25% em relação à massa de cimento não causam aumento adicional da resistência. Por outro lado, teores inferiores a 10% normalmente causam redução da aderência comparativamente às argamassas comuns, pois o efeito de incorporação de ar exercido pelo polímero suplanta sua capacidade de aumentar a aderência. Por isso, os autores afirmam que, na prática, os látices poliméricos são adicionados às argamassas em teores que variam entre 10 e 20% em relação à massa de cimento.

PÓVOAS e JOHN (2000), testando argamassas modificadas com 10% de EVA, observaram que a presença do copolímero resultou em aumento da resistência de aderência a peças cerâmicas de revestimento. AFRIDI et al. (1995a) também constataram aumento na aderência de argamassas modificadas com EVA, o que se deve, provavelmente, à maior capacidade de retenção de água proporcionada pelo copolímero, o que resulta em maior adesão inicial. Além disso, conforme já comentado, a formação de filme polimérico na interface

entre os materiais pode colaborar com a aderência. De fato, SAKAI e SUGITA (1995) observaram a formação de filme polimérico entre argamassas modificadas com EVA e outros materiais em contato. Na Figura 3.5 são apresentados alguns resultados de resistência de aderência à tração e ao cisalhamento, obtidos por OHAMA (1998), para argamassas modificadas com EVA aderidas a argamassas comuns.

Segundo OHAMA (1984), a aderência de argamassas modificadas com látices reduz sensivelmente em condições de elevada umidade ou saturação. Entretanto, o autor ressalta que, ainda assim, a aderência permanece bastante superior se comparada a argamassas comuns. A Figura 3.6 ilustra o efeito da presença de água na aderência de argamassas modificadas com látices.

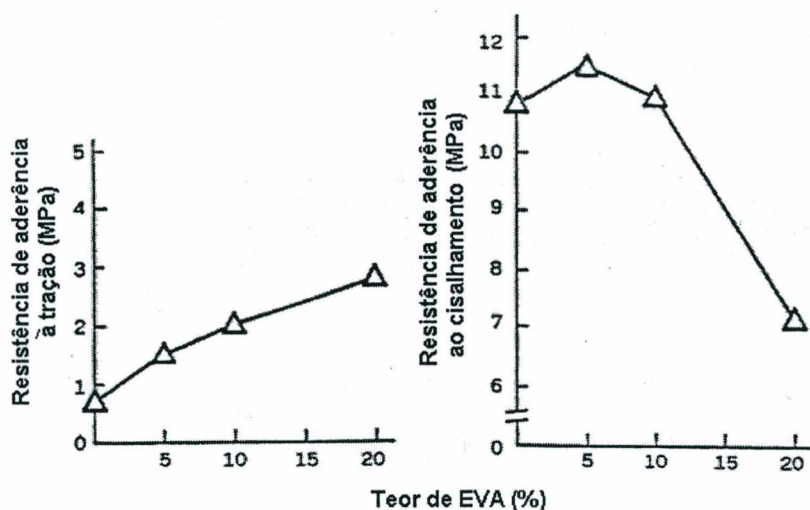


Figura 3.5 – Resistência de aderência entre argamassas modificadas com EVA e argamassas comuns (OHAMA, 1998).

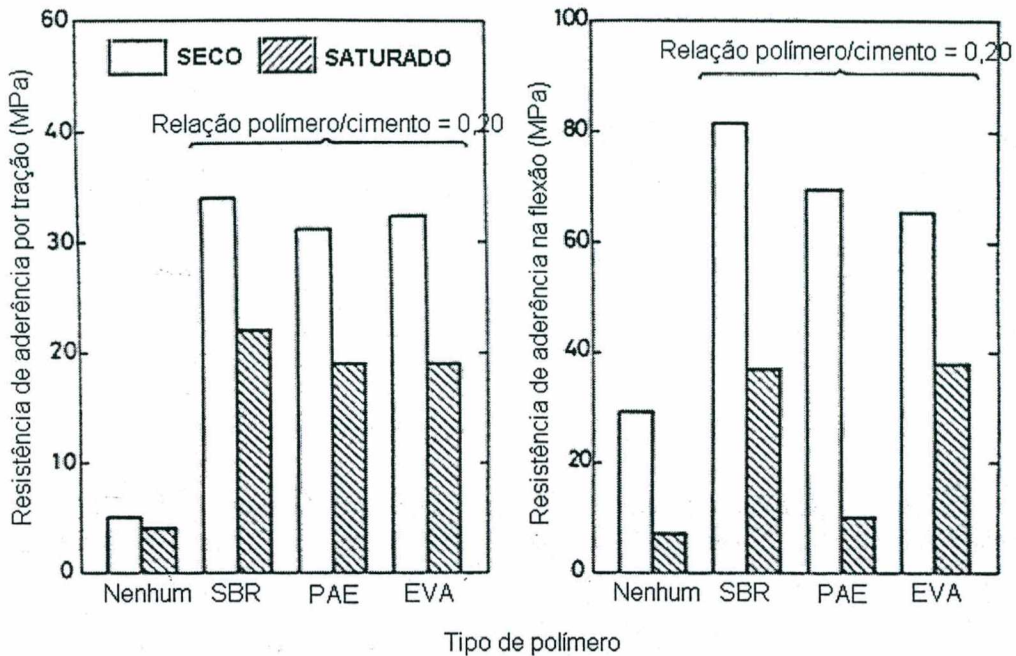


Figura 3.6 – Efeito da absorção de água na resistência de aderência à tração e à flexão de argamassas modificadas com látices (OHAMA, 1984).

Resistência ao impacto e resistência à abrasão

De acordo com OHAMA (1984), a adição de polímeros aumenta a resistência ao impacto de materiais à base de cimento. Entretanto, os polímeros elastoméricos têm efeito bem mais significativo no aumento da resistência do que os termoplásticos. O autor atribui esse efeito à maior resistência do próprio polímero, comparativamente à resistência de materiais à base de cimento. Já SU (1995) afirma que o assunto não foi pesquisado suficientemente, havendo muitas controvérsias sobre o real efeito dos polímeros.

De uma maneira geral, a adição de polímeros aumenta a resistência à abrasão, mas os efeitos dependem do tipo e teor de polímero, e das condições experimentais. Segundo OHAMA (1984), a resistência à abrasão é de 20 a 50 vezes maior na presença de 20% de polímeros, comparativamente a materiais puros. Devido a isso, argamassas modificadas com polímeros têm sido muito empregadas como revestimentos de pisos de concreto (RILEY e RAZL, 1974).

b) Porosidade

OHAMA et al. (1991) e RAY et al. (1996) analisaram a estrutura de poros de argamassas modificadas com vários tipos de látices poliméricos, dentre eles o EVA. Variando simultaneamente as relações polímero/cimento e água/cimento, Ohama et al. concluíram que, de uma maneira geral, os polímeros causam redução na concentração de poros com diâmetro superior a 480 nm, e grande aumento do volume de poros com diâmetro inferior a 280 nm. Na

maioria dos casos, houve redução da porosidade total com maior teor de polímeros. Ray et al., por sua vez, constataram redução do volume de poros com diâmetro inferior a 45 nm, e aumento do volume de poros com diâmetros maiores. Segundo eles, na presença de látices os poros da matriz cimentícia aparecem distribuídos de forma mais contínua, com relação ao seu diâmetro. MARUSIN, citada por RAMAKRISHNAN (1992), observou concretos modificados com látices poliméricos em microscópio eletrônico de varredura, e chegou à mesma conclusão que Ray et al. no que diz respeito à distribuição uniforme dos poros.

Por sua vez, LU et al., citados por SU (1995), constataram que ocorre redução substancial no volume de poros com diâmetro maior que 500 nm, mas há aumento importante da porosidade de pastas de cimento modificadas com polímero, comparativamente às pastas puras, mantendo-se a relação água/cimento constante.

c) Relação tensão-deformação e módulo de elasticidade

De acordo com RILEY e RAZL (1974), OHAMA (1984) e RAMAKRIHMAN (1992), a maioria dos materiais à base de cimento, modificados com látices poliméricos, apresenta maior deformação na ruptura, resiliência e elasticidade do que argamassas comuns, ou seja, há redução do módulo de elasticidade (à compressão e à tração), mas os efeitos dependem do tipo e teor de polímero adicionado (Figura 3.7). O coeficiente de Poisson, conforme os autores, sofre pouca variação.

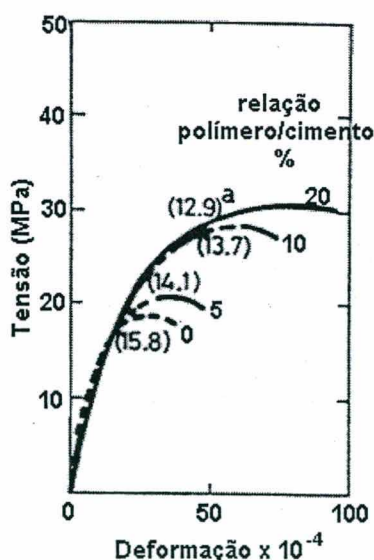


Figura 3.7 – Curvas tensão-deformação à compressão para argamassas modificadas com EVA. Entre parêntesis, os valores dos módulos de elasticidade x 10³MPa (OHAMA, 1984).

Esses efeitos são atribuídos, em parte, aos baixos valores de módulo de elasticidade dos polímeros comparativamente aos materiais à base de cimento. Além disso, conforme já comentado, as microfissuras em argamassas modificadas com polímeros são atravessadas pelo filme polimérico, e têm sua propagação inibida ou impedida. Muitas vezes, as microfissuras terminam em regiões ricas em polímeros (EASH e SHAFER, 1975).

Outro efeito que pode colaborar para a redução do módulo de elasticidade é a compressibilidade do ar que preenche os poros e vazios do material, já que o polímero aumenta a porosidade total quando a relação água/cimento for mantida constante (LU et al. *apud* SU, 1995). Atuando de forma semelhante aos poros preenchidos com ar, as partículas poliméricas, eventualmente dispersas na matriz cimentícia, colaboram para a redução do módulo de elasticidade (SAKAI e SUGITA, 1995).

d) Retração e fluência

Segundo OHAMA (1984), a retração por secagem de argamassas e concretos modificados com látices depende do tipo e teor de polímero adicionado. Alguns causam aumento da retração, enquanto que outros causam redução. Além disso, grandes diferenças podem resultar em função do método empregado no ensaio. HOSEK, citado por RILEY e RAZL (1974), afirma que os polímeros termoplásticos normalmente causam maior retração por secagem, e cita como exemplo a ação do PVAc, que aumenta a retração de argamassas de cinco a dez vezes, comparativamente a argamassas comuns.

Segundo OHAMA (1984), argamassas modificadas com o copolímero EVA apresentam menor retração, comparativamente a argamassas puras. Entretanto, cabe lembrar que a retração está ligada diretamente à quantidade de água no material e que, nos estudos realizados pelo autor, a relação água/cimento foi ajustada em função da adição do copolímero, para manutenção da consistência constante. Por sua vez, BANFILL et al. (1993), também mantendo a consistência constante, constataram que o EVA causa aumento da retração por secagem tanto de argamassas puras quanto argamassas contendo vários tipos de adição, e o efeito é mais expressivo para maiores teores do copolímero.

O período de cura também exerce influência sobre a retração. De acordo com OHAMA (1984), a retração aumenta com a aplicação de cura seca, mas após 28 dias de cura seca não é observada retração adicional. KARDON (1997) afirma que, se curadas de forma adequada, as argamassas modificadas com látices normalmente apresentam menor retração por secagem comparativamente às argamassas comuns, devido ao grande efeito de retenção de água exercido pelos polímeros.

Segundo RAMAKRISHNAN (1992), poucas pesquisas foram desenvolvidas sobre a influência de látices poliméricos na fluência de argamassas e concretos. Entretanto, o autor cita

uma pesquisa realizada por OHAMA na qual a fluência de concretos modificados com látices resultou em deformações menores que concretos comuns, para uma mesma consistência. Por sua vez, o próprio OHAMA (1984) afirma que existem outras pesquisas que reportam aumentos catastróficos relacionados à temperatura a que o elemento é submetido quando em serviço. Dessa forma, ainda há grandes lacunas de conhecimento nessa área, mas pode-se concluir que a temperatura de transição vítrea do polímero tem efeito primordial nas deformações por fluência de argamassas e concretos modificados com látices.

e) Permeabilidade e resistência à água

Há consenso entre os pesquisadores de que as partículas poliméricas preenchem os poros de materiais à base de cimento, e de que podem formar filmes no seu interior, selando-os parcial ou totalmente. O diâmetro dos poros de pastas de cimento varia entre alguns ângstrons (Å) e várias centenas de micrômetros, enquanto que o diâmetro das partículas dispersas dos látices varia entre 500 Å e alguns micrômetros. Portanto, somente os poros maiores das pastas de cimento podem ser penetrados ou preenchidos pelas partículas e filmes poliméricos. Apesar disso, os látices reduzem de forma expressiva a absorção de água e a permeabilidade das pastas a gases e líquidos, aumentando sua resistência química. De uma maneira geral, esse efeito é maior para teores crescentes de polímeros na pasta (RILEY e RAZL, 1974).

A elevada impermeabilidade de argamassas modificadas com látices dificulta a penetração de agentes agressivos no seu interior, como os íons Cl^- e o gás carbônico, que podem resultar em corrosão de armaduras.

De acordo com RAMAKRISHNAN (1992), a permeabilidade de argamassas contendo látices poliméricos é significativamente reduzida após 28 dias de idade.

Por outro lado, OHAMA (1984) destaca que materiais à base de cimento modificados com látices poliméricos apresentam baixa resistência à água, o que resulta em decréscimo das resistências quando expostos a altas umidades ou saturação. Por exemplo, quando imersas em água, as argamassas comuns levam cerca de cinco horas para atingirem uma taxa de absorção de água constante. Por sua vez, argamassas modificadas com EVA mostram aumento da taxa de absorção de água com aumento do tempo de imersão até, no mínimo, cerca de 48 horas depois de imersas, sendo que esse efeito é mais expressivo quanto maior for a relação polímero/cimento (Figura 3.8). Isso pode ser um indicativo de redispersão do filme polimérico em contato prolongado com água, ou de uma interação entre as partículas dispersas na matriz cimentícia e as moléculas de água.

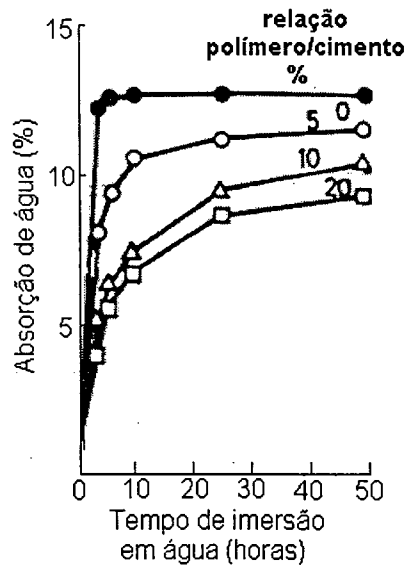


Figura 3.8 – Absorção de água em função do tempo de imersão para argamassas modificadas com EVA (OHAMA, 1984).

3.5 INFLUÊNCIA DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO EVA

Um fator que afeta significativamente as propriedades de materiais à base de cimento modificados com EVA é o teor de cada monômero (acetato de vinila e etileno) no copolímero. De acordo com OHAMA (1998), a influência desse fator é tão significativa quanto a relação polímero/cimento.

A Figura 3.9 ilustra o efeito do teor do monômero etileno nas resistências à compressão e flexão de argamassas modificadas com EVA. Considerando esses resultados, OHAMA (1984) afirma que as máximas resistências são obtidas para teores de etileno em torno de 13%, sendo que esse efeito pode estar ligado à maior resistência do filme polimérico.

Também testando argamassas modificadas com EVA, AFRIDI et al. (1990) concluíram que a resistência de aderência varia em função da taxa do monômero etileno, havendo vários patamares nos gráficos que correlacionam a resistência à relação polímero/cimento. O mesmo comportamento errático foi observado por SILVA et al. (2000), também em argamassas modificadas com EVA.

A incorporação do monômero etileno na formulação do PVAc (gerando EVA) é capaz de reduzir em até 50% as deformações por retração de argamassas, pois fica reduzida a quantidade de água que evapora da fase polimérica, já que o copolímero retém, na sua estrutura, quantidade de água bem menor que o PVAc. Teores de etileno entre 17 e 40% na estrutura do EVA reduzem ao máximo os valores de retração de argamassas modificadas com 15 a 20% de EVA (OHAMA, 1984), como mostra a Figura 3.10.

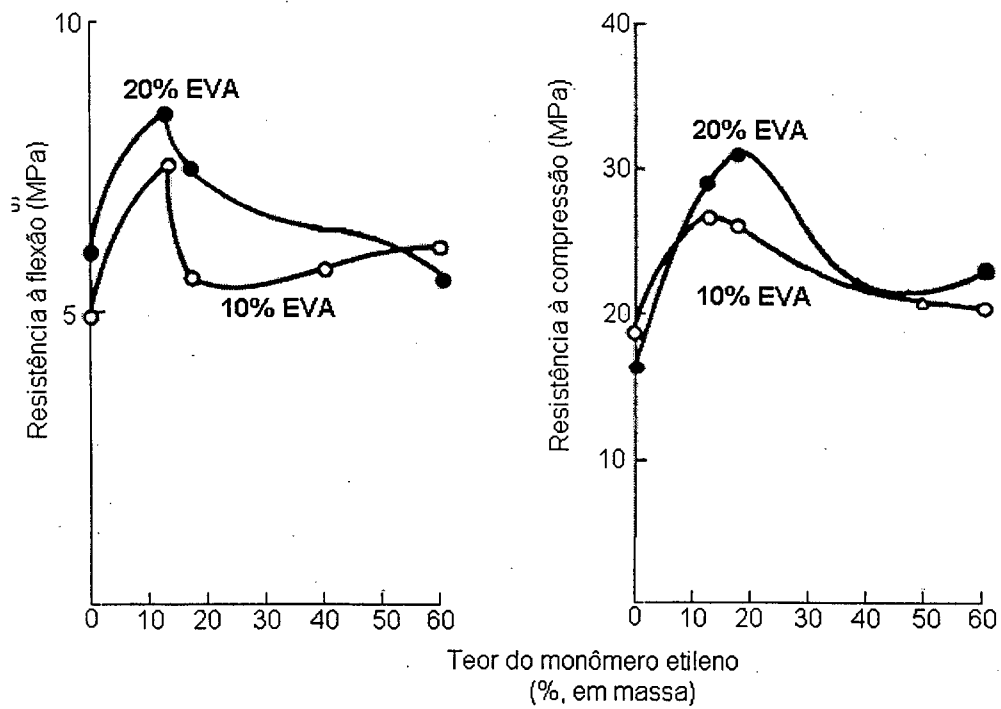


Figura 3.9 – Efeito do teor de monômero etileno na resistência à compressão (a) e flexão (b) de argamassas modificadas com EVA (OHAMA, 1984).

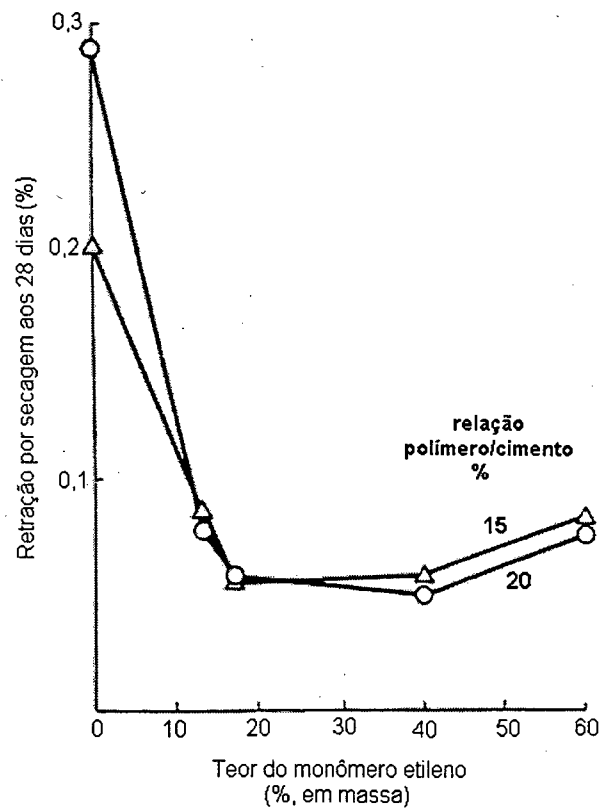


Figura 3.10 – Efeito do teor de etileno na retração de argamassa modificada com EVA, aos 28 dias (OHAMA, 1984).

Segundo OHAMA (1984), a incorporação do monômero etileno na estrutura do PVAc diminui, também, a permeabilidade de argamassas e concretos, pois aumenta a resistência do polímero à água por evitar ou minimizar sua hidrólise e saponificação. O autor afirma que a máxima resistência à água de argamassas modificadas com EVA é alcançada para teores de etileno em torno de 20%.

O tamanho das partículas poliméricas do látex de EVA também exerce efeito sobre as propriedades de argamassas e concretos. Segundo Ohama, para menores tamanhos de partículas, maiores serão as resistências mecânicas, pois as pequenas partículas podem penetrar entre os grãos de cimento e outros finos da mistura, formando uma matriz polimérica mais abrangente e homogênea. Já a massa molecular do polímero não exerce influência sobre essas propriedades, de acordo com o autor.

O tensoativo empregado na produção do EVA - o álcool polivinílico é o mais comum - tem efeitos importantes não só sobre a polimerização e sobre as propriedades coloidais do látex, mas também nas propriedades das pastas de cimento nos estados fresco e endurecido. Entretanto, o principal efeito do tensoativo, provavelmente, seja sobre a trabalhabilidade dos materiais à base de cimento (WALTERS, 1987). De acordo com MATTIOTTI (1969), os tensoativos reduzem a tensão superficial da água de amassamento, causando aumento da plasticidade da argamassa devido à redução da tensão interfacial água/sólido (ação fluidificante), mas principalmente devido à redução da tensão interfacial água/ar (efeito de incorporação de ar). OHAMA (1984) ressalta que teores excessivos de tensoativo podem reduzir a resistência do filme polimérico e, com isso, prejudicar a resistência de argamassas e concretos. Além disso, podem retardar muito a hidratação do cimento e podem causar incorporação excessiva de ar, afetando negativamente as resistências.

3.6 COMENTÁRIOS

Apesar de existir um grande número de trabalhos publicados a respeito da influência de látices poliméricos nas características e propriedades de materiais à base de cimento, poucos são os que se dedicam a elucidar as formas de interação química e física entre esses materiais, que possuem características e propriedades tão distintas.

As tentativas mais aprofundadas nesse sentido foram feitas para a ação do copolímero EVA na microestrutura, especialmente na quantidade e morfologia de algumas fases hidratadas do cimento, sendo as pesquisas lideradas por M.U.K. Afridi e Y. Ohama. Entretanto, os procedimentos experimentais adotados pelos pesquisadores apresentam falhas que, provavelmente, não permitem a obtenção de informações corretas. Por exemplo, objetivando verificar a influência do EVA na quantidade de hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento, AFRIDI et al. (1989) compararam a intensidade de difração de raios-X do pico 0001

dessa fase em várias argamassas. Entretanto, sabe-se que este pico se refere ao plano de clivagem do cristal hexagonal, suscetível de sofrer orientação preferencial nas operações de preparo da amostra e, com isso, distorcer os resultados. Além disso, as conclusões tiradas pelos autores sobre a morfologia de fases hidratadas a partir de microscopia eletrônica de varredura (AFRIDI et al., 1990, 1994 e 1995b) devem ser tomadas com reserva, pois não partiram de análises estatisticamente representativas das amostras.

Por outro lado, essas pesquisas reportam uma redução do teor de hidróxido de cálcio nas argamassas na presença de EVA, sugerindo que pode ocorrer alguma interação química das fases cimentícias com as poliméricas. Nenhuma pesquisa foi dedicada ao detalhamento dessas possíveis interações nem à identificação de eventuais produtos de reações.

Outra omissão freqüente nas publicações referentes ao emprego de EVA em materiais à base de cimento diz respeito à composição do copolímero, ou seja, ao teor dos monômeros acetato de vinila e etileno, que constituem sua estrutura básica. Conforme apontado no item 3.5, o teor de etileno tem influência significativa nas características e propriedades de argamassas e concretos contendo EVA, pois este é um fator que o aproxima ou afasta do comportamento do homopolímero PVAc, que apresenta resistência à água extremamente baixa e saponifica em meios alcalinos.

Outra dificuldade em detectar a real influência do copolímero em materiais à base de cimento refere-se à variação simultânea e inversa das relações água/cimento e polímero/cimento quando as consistências das misturas são mantidas constantes, conforme comentado no item 3.4.2, face ao efeito plastificante do látex de EVA.

A única fonte que trata do efeito do EVA na estrutura de poros de materiais à base de cimento, de autoria de Y. Ohama, apresenta essa característica. Logo, as misturas com maior teor de EVA são as que apresentam menor relação água/cimento. É de se esperar que os resultados de distribuição de tamanho de poros e, por conseqüência, de permeabilidade desses materiais, reportados na publicação, sejam fortemente influenciados pela relação água/cimento.

Perante o exposto, conclui-se que existem sinais de que o EVA influencia a microestrutura de argamassas e concretos. Entretanto, apesar de terem sido feitas tentativas para elucidar esses efeitos, as falhas existentes no desenvolvimento das pesquisas não permitiram a obtenção de informações consistentes e conclusivas.

Dessa forma, não se pode estabelecer relações entre a estrutura e as propriedades de argamassas e concretos modificados com EVA.

CAPÍTULO 4

EFEITOS DE ÉTERES DE CELULOSE EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

As formas de ação dos éteres de celulose em materiais à base de cimento diferem das formas de atuação dos látices poliméricos. Por modificarem muito a viscosidade da fase aquosa da mistura, os éteres de celulose afetam drasticamente a cinética da hidratação e as propriedades de materiais à base de cimento no estado fresco. Por conseqüência, a microestrutura do cimento hidratado e as propriedades no estado endurecido podem sofrer alterações.

Sendo um dos objetivos desta pesquisa a avaliação da influência do HEC, isoladamente ou em conjunto com o EVA, estão aqui reunidos os dados que representam o conhecimento atual sobre os seus efeitos em argamassas de cimento. Nos itens seguintes, são apresentadas as principais observações feitas pelo meio técnico em pesquisas sobre os efeitos de éteres de celulose nesses materiais. Tendo em vista a forma de atuação muito semelhante dos vários éteres de celulose, não há necessidade de dar enfoque especial aos efeitos do HEC. São comentados, também, os resultados das poucas pesquisas realizadas sobre os efeitos da presença simultânea de látices poliméricos e éteres de celulose em argamassas e concretos.

4.1 INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO E NA MICROESTRUTURA

Os polímeros celulósicos (ou éteres de celulose) têm grande influência sobre as reações de hidratação do cimento, retardando-as de forma significativa. A natureza hidrofílica dos polímeros faz com que a água permaneça fisicamente ligada a eles, causando aumento da viscosidade da fase aquosa. Com isso, a mobilidade da água e o transporte dos íons são inibidos, tornando todas as reações de hidratação mais lentas e retardando, por conseqüência, os tempos de pega e endurecimento (EDEN e BAILEY, 1986). O retardo nas reações de

hidratação provocado por éteres de celulose, para WAGNER (1960), é típico de compostos orgânicos solúveis em água que contêm hidroxilas. Além disso, as moléculas do polímero podem ser adsorvidas na superfície dos grãos de cimento, interferindo na sua dissolução (KHAYAT, 1998).

A molécula de celulose é formada por anéis de glucose, e o seu mecanismo de retardo pode ser comparado ao efeito de açúcares, apesar de uma natureza bem menos radical, de acordo com CHANDRA e OHAMA (1994). Segundo os autores, a glucose acelera a formação da etringita, mas impede ou minimiza sua transformação em monossulfoaluminato. Entretanto, seu efeito de retardo na hidratação do C_3S é mais significativo do que na hidratação dos aluminatos de cálcio.

Para EDMEADES e HEWLETT (1998), os polímeros retardam as reações de hidratação também por interagirem com os íons Ca^{2+} . A interação entre os polímeros celulósicos e o cimento em hidratação pode gerar um gel complexo formado por polímero e produtos hidratados, ou mesmo um polímero com ligações químicas cruzadas (EDEN e BAILEY, 1986). DRÁBIK et al. (1997) atribuem o aumento na resistência ao cisalhamento de MDFs¹ contendo MHPC² à formação de ligações cruzadas Al-O-C, e possivelmente Fe-O-C, envolvendo também as fases AFm.

Entretanto, LU e ZHOU (2000) não constataram evidências de interação química do éter de celulose SCMC (carboximetil celulose de sódio) e o cimento por meio de espectroscopia de infravermelho. SILVA et al. (1999), estudando o efeito da adição de MHEC³ em pastas de cimento por técnicas de difração de raios-X e análises térmicas, também não encontraram evidências de variações na quantidade, composição ou cristalinidade das fases hidratadas do cimento.

Assim, até o momento, não há, na literatura consultada, evidências de interação química dos éteres de celulose com o cimento em hidratação. Se ocorrer alguma interação dessa ordem, os baixos teores de polímero empregados – normalmente até 3% - não geram quantidade detectável de produto. Para WAGNER (1973), os polímeros provavelmente permanecem na fração da água que não é consumida nas reações de hidratação, e não fazem parte da estrutura hidratada do cimento.

Da mesma forma, não há informação, na literatura consultada, sobre alterações morfológicas das fases hidratadas do cimento na presença de éteres de celulose.

¹ MDFs: Cimentos isentos de macrodefeitos (*Macro Defect Free Cements*)

² MHPC: metil hidroxipropil celulose

³ MHEC: metil hidroxietil celulose

4.2 INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

4.2.1 Propriedades no estado fresco

Mesmo adicionados em pequenas quantidades, os éteres de celulose têm influência marcante nas propriedades dos materiais à base de cimento no estado fresco, tornando-os mais viscosos, coesos e pegajosos, especialmente para maiores concentrações do polímero. Por exemplo, estudando o efeito da adição de MHEC sobre as propriedades de argamassas no estado fresco, SILVA et al. (2000) observaram redução de até 63% no espalhamento da argamassa em mesa de consistência (teores de MHEC variando entre 0 e 2% em relação à massa de cimento).

De fato, a trabalhabilidade dos materiais à base de cimento é muito afetada pela presença dos éteres de celulose, pois, além da modificação da viscosidade da fase aquosa, é observada maior incorporação de ar durante a mistura devido à ação dos tensoativos, que reduzem a tensão superficial da água na mistura (MAILVAGANAM, 1984; OHAMA, 1984). Os materiais podem se tornar também altamente pseudoplásticos e tixotrópicos, havendo aumento na resistência ao escoamento (maior viscosidade aparente) para baixas tensões de cisalhamento e, também, com o passar do tempo (KHAYAT, 1998). Isso assegura à fase líquida a capacidade de manter em suspensão as partículas de cimento e agregados, reduzindo riscos de segregação e sedimentação. Para altas tensões, a resistência é consideravelmente reduzida. Esse comportamento é atribuído ao entrelaçamento ou associação das cadeias poliméricas. Além disso, a viscosidade aparente aumenta com o tempo transcorrido, podendo ser reduzida com mistura adicional. Quanto mais alta for a concentração do polímero, mais intensos serão seus efeitos nos materiais à base de cimento (KHAYAT, 1998).

Além de interagirem fortemente com a água e entre si por pontes de hidrogênio, as moléculas do polímero têm também afinidade pelas superfícies polarizadas das partículas de cimento e agregados. Devido a essa ligação física, há redução na tendência à segregação e exsudação, ou seja, a separação entre fase aquosa e sólidos é dificultada, aumentando a coesão e a estabilidade da mistura. A água se torna menos móvel, e sua saída do sistema, seja por sucção quando em contato com materiais porosos ou por evaporação, é dificultada. Essa capacidade de retenção de água do polímero está diretamente relacionada à viscosidade da fase aquosa da mistura, que, por sua vez, depende da massa molecular desse aditivo (WAGNER, 1960; WAGNER, 1973). Segundo OHAMA (1998), ocorre também um efeito de selagem devido à formação de filmes muito finos e impermeáveis à água.

O aumento da capacidade de retenção de água da argamassa contendo éteres de celulose foi comprovado experimentalmente por diversos pesquisadores (WAGNER, 1960; OHAMA, 1984; PÓVOAS et al., 1999; SILVA et al., 2000), sendo esse um dos principais

motivos da sua utilização em argamassas para assentamento de revestimentos cerâmicos e outras aplicações como adesivo a substratos porosos. Teores de até 1,0% desse tipo de polímero em relação à massa de cimento praticamente asseguram máxima capacidade de retenção de água às argamassas. Segundo WAGNER (1973), a quantidade mínima de éter de celulose que afeta a aderência da argamassa a revestimentos cerâmicos é aquela que corresponde a uma viscosidade da fase aquosa de 50 centipoises.

Devido à sua excelente capacidade de reter água, as argamassas e concretos contendo esse tipo de polímero dispensam, segundo OHAMA (1984), cuidados especiais com a cura. Entretanto, KHAYAT (1998) chama atenção para o fato de que, por reduzirem a exsudação dos materiais à base de cimento, os polímeros podem aumentar a tendência à fissuração superficial das peças por retração plástica (dessecação superficial), o que torna importante a adoção de cuidados especiais com relação à proteção das superfícies dos materiais expostos à evaporação. Tendo em vista a grande afinidade dos éteres de celulose pela água, a secagem do sistema obviamente causa contração significativa da fase polimérica. Devido a isso, a retração por secagem de sistemas contendo polímeros solúveis em água geralmente é maior que em sistemas puros (OHAMA, 1984).

Da mesma forma que para argamassas e concretos modificados com látices poliméricos, o tempo de trabalho (ou tempo em aberto) dos materiais à base de cimento contendo éteres de celulose é uma importante propriedade que condiciona sua aderência com materiais em contato. Por exemplo, o aumento no teor de MHEC de 0,2 a 0,5% (em relação à massa de cimento) em argamassas destinadas ao assentamento de revestimentos cerâmicos é capaz de aumentar o tempo em aberto de 12 para 28 minutos dentro das condições de assentamento exigidas pela NBR 14083/98 (SILVA, 1999)⁴. Conforme já comentado, com o passar do tempo, devido à secagem da argamassa, forma-se uma crosta na superfície que prejudica o acabamento superficial e a aderência.

Outro efeito marcante da presença de éteres de celulose em materiais à base de cimento é o fato de dificultar a diluição da mistura em água, sendo esse um dos principais motivos do seu largo emprego em concretos destinados a concretagens submersas. KHAYAT (1998) atribui esse efeito em parte à capacidade do polímero de reter água na sua estrutura, por meio de pontes de hidrogênio nas suas moléculas (adsorção física). A adsorção das partículas poliméricas na superfície dos grãos de cimento, se ocorrer, pode resultar em retenção adicional desses grãos, o que reduz o escoamento de água e finos em suspensão para fora da mistura quando submersa.

O processo de produção de argamassas e concretos contendo éteres de celulose não difere da produção de argamassas e concretos comuns. Entretanto, por serem altamente

⁴ Dados não publicados.

higroscópicos, os polímeros celulósicos tendem a formar “lentes” de dissolução lenta em contato com umidade. Por isso, MAILVAGANAM (1984) recomenda a dissolução dos mesmos em água previamente à adição em argamassas ou concretos.

4.2.2 Propriedades no estado endurecido

A presença de polímeros celulósicos em argamassas e concretos resulta em redução das resistências mecânicas para determinada idade, pois, além de haver retardo das reações de hidratação do cimento, há aumento na porosidade do material devido à incorporação de ar que ocorre durante seu preparo e moldagem (WAGNER, 1973; OHAMA, 1984).

A Figura 4.1 mostra a influência do teor de MHEC nas resistências à compressão e tração de argamassas obtidas por SILVA et al. (2000), onde se observa uma redução importante para teores do polímero de até 0,5%. Já a relação entre resistência à tração e resistência à compressão cresce até 1,0% de MHEC. OHAMA (1984) reportou resultados semelhantes para argamassas contendo metil celulose (MC).

A resistência à flexão também reduz na presença de polímeros celulósicos, e o efeito é maior para maiores teores do polímero (OHAMA, 1984). Por outro lado, KHAYAT (1998) destaca que, devido ao aumento da estabilidade e coesão da mistura no estado fresco, a interface pasta/agregado de argamassas e concretos torna-se mais densa, aumentando a adesão e reduzindo a permeabilidade na região. Isso pode resultar em uma maior relação entre as resistências à flexão e à compressão.

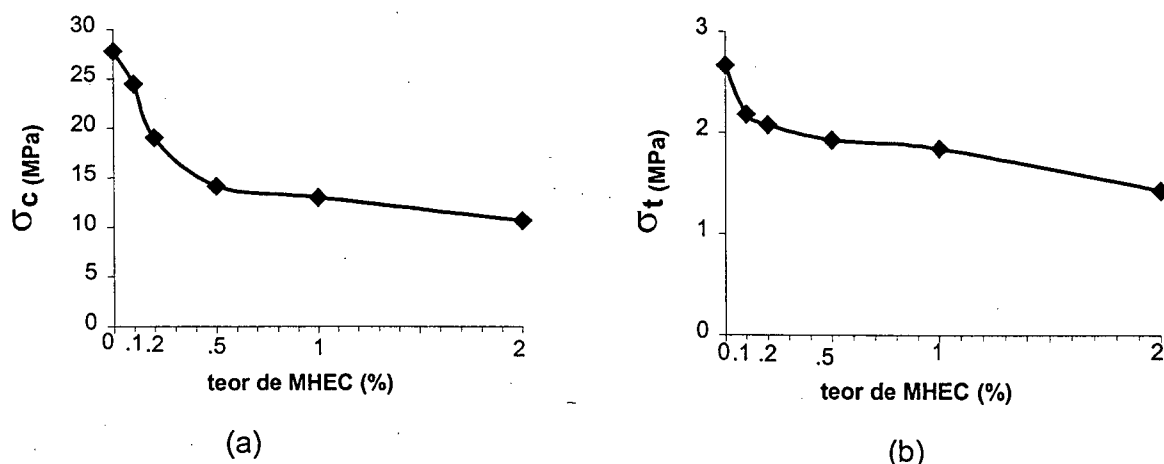


Figura 4.1 – Variação das resistências à compressão (a) e à tração (b) de argamassas em função do teor de MHEC (SILVA et al., 2000).

FU e CHUNG (1996) testaram, em um analisador termomecânico, o efeito da adição de metil celulose nas resistências, nos módulos de elasticidade e nas deformações na ruptura à tração e à compressão de pastas de cimento. Os resultados indicaram que a adição do

polímero em teores crescentes (0,2 a 0,8%) melhorou o desempenho da pasta à tração (maiores resistência e deformação na ruptura, e menor módulo de elasticidade), inversamente ao ocorrido quando submetida à compressão. Os efeitos são mais intensos na tração, e para teores de MC de até 0,4%. Entretanto, cabe salientar que as misturas foram preparadas com aditivos antiespumantes, fazendo com que a adição de MC⁵ resultasse em pastas com menor porosidade.

Por outro lado, a resistência de aderência a materiais porosos em contato aumenta de forma sensível, devido à retenção de água da mistura no estado fresco. SILVA et al. (2000) observaram aumento da resistência de aderência à tração com aumento do teor de MHEC, havendo estabilização dos resultados a partir de teores de 0,5%. A mesma configuração foi constatada pelos autores nos resultados de retenção de água da argamassa no estado fresco.

Por sua vez, OHAMA (1984) relatou resultados para argamassas com MC, onde não é verificada estabilização dos valores de resistência, ou seja, a resistência aumenta com maior teor de polímero (até 1,0% em relação à massa de cimento), também acompanhado por aumento na capacidade de retenção de água.

FU e CHUNG (1997) observaram que a adição de MC em teores crescentes, com adição simultânea de antiespumante, causa aumento do calor específico e redução da difusividade térmica, densidade, teor de ar e condutividade térmica das pastas de cimento. Segundo HOU e CHUNG (2000), o metil celulose tende a fechar pequenos poros das pastas de cimento. Os éteres de celulose causam, também, redução da dureza superficial (WAGNER, 1960).

Segundo NAKAMURA, citado por OHAMA (1984), a absorção de água de argamassas contendo éteres de celulose aumenta com maior relação polímero/cimento, enquanto que sua permeabilidade decresce. Isso ocorre porque tais polímeros sofrem inchamento quando absorvem água, selando os vazios capilares e reduzem, com isso, a permeabilidade de materiais à base de cimento. Devido a esse comportamento, as propriedades mecânicas de argamassas e concretos preparados com polímeros solúveis em água dependem, fundamentalmente, do teor de umidade do material (SANTOS et al., 1999). A curva tensão x deformação torna-se mais horizontal e com maior curvatura para teores mais elevados de umidade, ou seja, há aumento da resiliência (EDEN e BAILEY, 1986).

⁵ MC: metil celulose

4.3 INFLUÊNCIA EM MATERIAIS CONTENDO LÁTICES POLIMÉRICOS

De acordo com KIRATZIS e LUCKHAM (1998), o efeito do HEC é de agregar as partículas quando adicionado em dispersões aquosas, devido a um desequilíbrio de pressão osmótica entre a matriz da dispersão e a região junto à superfície das partículas, o que leva a um fluxo do solvente (água, no caso) em direção à matriz. Com a saída da água dessa região, ocorre a floculação das partículas. LIANG et al., citados pelos autores, estudaram o comportamento de látices de poliestireno e observaram que ocorre floculação das suas partículas na presença de HEC devido, provavelmente, a esse mecanismo. Além disso, segundo SVANHOLM et al. (1997), ocorre adsorção das partes hidrofóbicas dos éteres de celulose na superfície das partículas do látex, fazendo com que seja incrementada a rede tridimensional formada por esses polímeros na fase aquosa. Como consequência, há aumento da viscosidade.

Poucas foram as pesquisas desenvolvidas, até o momento, sobre as propriedades de materiais à base de cimento contendo, simultaneamente, látices poliméricos e éteres de celulose.

PÓVOAS et al. (1999) e SILVA et al. (2000) publicaram dados sobre argamassas destinadas ao assentamento de revestimentos cerâmicos contendo EVA e HEC, e EVA e MHEC, respectivamente. Povoas et al. concluíram que, comparativamente às argamassas modificadas com apenas um dos dois polímeros, aquelas contendo EVA e HEC resultam em maior retenção de água quando em contato com peças cerâmicas porosas, apesar de o efeito conjunto dos dois polímeros ser inferior à soma dos seus efeitos individuais. Silva et al. chegaram a resultados semelhantes no caso de adição de MHEC em argamassas modificadas com EVA em contato com papel filtro. Os autores observaram, também, um aumento de viscosidade traduzido por redução no espalhamento da argamassa em mesa de consistência, com a adição do éter de celulose em argamassas com EVA.

PÓVOAS e JOHN (2000) constataram um grande aumento do tempo em aberto das argamassas contendo simultaneamente EVA e HEC, devido à menor taxa de perda de água superficial e, conseqüentemente, menor taxa de perda de resistência de aderência a peças cerâmicas (em relação ao tempo de exposição da superfície da argamassa à evaporação), comparativamente às argamassas contendo apenas um dos dois polímeros.

SILVA et al. (2000) observaram que a adição de EVA causou redução nas resistências à tração e compressão de argamassas contendo 0,5% de MHEC, provavelmente devido à maior incorporação de ar durante a mistura na presença do copolímero. Com aumento dos seus teores (variação entre 0 e 7% em relação à massa de cimento), ocorre redução adicional da resistência à compressão. Entretanto, ocorre, simultaneamente, aumento da resistência à

tração e redução do módulo de elasticidade, provavelmente pela maior adesão entre pasta e agregados e pela ação do filme polimérico em dificultar a propagação de microfissuras.

KLEMM e KLEMM (1997b, 1997c) estudaram a microestrutura de pastas de cimento modificadas com MHEC e PVAc, e observaram que o mecanismo de formação da microestrutura é determinado, principalmente, pelo teor do polímero celulósico, já que o mesmo é responsável pela retenção de água nas pastas. A adição de PVAc afetou pouco a distribuição de poros, mas pode favorecer o aparecimento de grandes vazios por efeito de incorporação de ar.

As informações encontradas na literatura, apesar de escassas, permitem observar que se desenvolve algum tipo de interação entre os polímeros, já que o efeito conjunto dos mesmos nas propriedades das argamassas difere da soma dos efeitos individuais.

4.4 COMENTÁRIOS

Contrariamente ao observado no caso de látices, as pesquisas existentes sobre a adição de éteres de celulose em materiais à base de cimento são escassas. Não há informações consistentes na literatura sobre a existência ou não de interação química entre os materiais. Os efeitos desses polímeros na microestrutura são desconhecidos.

Algumas pesquisas já foram realizadas sobre as propriedades de argamassas e concretos no estado fresco e endurecido contendo éteres de celulose, e os resultados são convergentes, ou seja, indicam que os diversos tipos estudados (HEC, MC, MHPC) atuam de forma semelhante. O efeito mais marcante da adição desse tipo de polímero é a modificação das propriedades no estado fresco, especialmente a retenção de água, o que justifica seu emprego como aditivo para argamassas adesivas.

Entretanto, existe uma lacuna sobre o efeito simultâneo dos éteres de celulose e dos látices poliméricos nas características e propriedades de materiais à base de cimento. As tentativas mais aprofundadas no sentido de esclarecer esse efeito foram recentemente realizadas por pesquisadores brasileiros, mas, até o momento, pouco pôde ser elucidado.

CAPÍTULO 5

PROJETO EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da pesquisa, foram selecionados materiais correntemente utilizados por fabricantes de argamassas adesivas para a fixação de revestimentos cerâmicos. Realizou-se diversos ensaios para determinação das suas principais características físicas e químicas.

A quantidade de cada material nas misturas foi estabelecida com base nas faixas usuais empregadas pelos fabricantes de argamassas adesivas e, também, a partir dos estudos reportados nas fontes bibliográficas consultadas.

Na seleção dos métodos de ensaio, considerou-se a infraestrutura institucional disponível. Enquanto alguns desses métodos foram empregados visando apenas uma avaliação qualitativa dos resultados, outros foram analisados de forma quantitativa a partir de projeto estatístico particularizado para cada caso, conforme será visto adiante.

Nesse capítulo, são detalhados o projeto experimental, as características dos materiais empregados na pesquisa e as técnicas de preparo e acondicionamento dos corpos de prova. Por fim, são apresentados os procedimentos experimentais adotados em cada ensaio.

5.1 PROJETO EXPERIMENTAL

Foram definidas as seguintes variáveis independentes:

- | | |
|----------------|------------------------|
| a) Teor de HEC | c) Tipo de cura |
| b) Teor de EVA | d) Idade de hidratação |

Todos os ensaios foram realizados em pastas de cimento puras ou modificadas com HEC e EVA. A relação água/cimento foi mantida constante (0,4 em massa), com objetivo de avaliar apenas o(s) efeito(s) do(s) polímero(s) nas pastas de cimento, pois sua variação altera a

liberação de calor pelas reações de hidratação do cimento, além de influenciar vários aspectos da microestrutura das fases hidratadas.

Optou-se pela não introdução de areia no sistema por uma série de motivos. A presença de grãos de areia poderia dificultar as operações de moagem das amostras no caso de análise de pós. A interpretação de alguns resultados poderia ser dificultada pela presença de areia, tendo em vista a grande influência na microestrutura da pasta. Além disso, o desenvolvimento diferenciado das fases hidratadas do cimento na região interfacial pasta/agregado poderia interferir nos resultados quantitativos.

As seguintes avaliações qualitativas foram realizadas: verificação da formação de novas fases hidratadas e sua identificação; avaliação da cinética de hidratação do cimento na presença dos polímeros; observação de características morfológicas das diversas fases. As avaliações quantitativas realizadas foram: determinação dos teores de fases anidras e hidratadas do cimento; análise da estrutura de poros das pastas e correlação com propriedade de permeabilidade; estimativa do grau de hidratação do cimento.

Nas primeiras idades, o acompanhamento do calor liberado na hidratação do cimento fornece informações sobre a cinética do processo. Em idades mais avançadas, pode-se acompanhar a cinética a partir da determinação da quantidade de fases anidras do cimento, especialmente a alita e a belita. Da mesma forma, a quantificação do hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento pode fornecer informações sobre a velocidade das reações. Além disso, por ser o elemento químico mais abundante em pastas de cimento Portland, a quantificação de fases que contenham cálcio permite verificar a ocorrência de interações químicas das fases cimentícias com os polímeros.

Os métodos para determinação da quantidade de hidróxido de cálcio em pastas de cimento incluem termogravimetria dinâmica e semi-isotérmica, análise de gases liberados no aquecimento, análise térmica diferencial, calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de infravermelho, análise de imagens em microscópio eletrônico de varredura por meio de elétrons retroespalhados, e métodos químicos de extração. Entretanto, de acordo com TAYLOR (1990), as maneiras mais confiáveis de determinação da quantidade da fase são a termogravimetria dinâmica e a difração de raios-X quantitativa, cujos resultados apresentam diferenças da ordem de 1%. Métodos químicos superestimam a quantidade da fase, pois solubilizam também outros compostos hidratados que contêm cálcio, tais como o C-S-H (MIDGLEY, 1979; RAMACHANDRAN, 1979). Os resultados de análises de imagens em MEV também não se correlacionam bem com os resultados da termogravimetria.

Com base nos objetivos traçados para esta pesquisa, e considerando a infraestrutura laboratorial disponível, foram selecionadas as seguintes técnicas de ensaio das pastas de cimento (sigla adotada entre parêntesis):

- a) Calorimetria de condução
- b) Análise térmica diferencial (DTA)
- c) Análise termogravimétrica (TG)
- d) Difractometria de raios-X (DRX)
- e) Espectroscopia de infravermelho (IV)
- f) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- g) Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)
- h) Permeabilidade ao gás N₂ (PER)

A combinação das técnicas de ensaio empregadas permite realizar as avaliações qualitativas e quantitativas previstas no projeto.

O arranjo experimental é apresentado na Tabela 5.1. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura não constam desta tabela por terem sido realizados somente em pastas com 21 dias de idade submetidas à cura seca. Já a calorimetria de condução se estendeu desde os primeiros instantes de mistura dos materiais secos (cimento e polímeros) com água até várias horas de hidratação.

A espectroscopia de infravermelho foi feita apenas em amostras com 28 dias de idade e submetidas à cura mista, para todos os níveis de EVA e HEC. O caráter dessa análise foi meramente qualitativo.

Devido ao custo elevado, os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio e permeabilidade ao gás N₂ foram realizados apenas em pastas com idade de 28 dias, mas para todas as combinações das demais variáveis. Para os demais ensaios (DRX, DTA e TG), o experimento foi fracionado, pelo mesmo motivo, de forma a permitir a avaliação dos fatores principais (variáveis independentes) e interações de dois fatores. Os resultados dos ensaios de PIM, PER, DRX, DTA e TG, realizados em duplicata (exceto quando afirmado de outra forma), foram analisados estatisticamente por análise de variâncias (ANOVA).

Os teores de EVA e HEC selecionados correspondem a valores médios e limites empregados, na prática, em argamassas adesivas, e aproximam-se, também, dos valores citados na literatura, o que facilita a comparação dos resultados com as referências bibliográficas consultadas. As análises em diferentes idades permitem o acompanhamento da evolução da hidratação do cimento na presença dos polímeros, e também a ocorrência de eventuais interações químicas do cimento com polímeros no estado endurecido das pastas.

Foram selecionados dois tipos de cura dos corpos de prova (*cura seca* e *cura mista*), com objetivo de verificar a influência desse fator na formação da microestrutura da pastas contendo polímeros. Enquanto que a cura seca fornece condições ótimas para coalescência

das partículas poliméricas e formação de filme, a cura mista proporciona, também, um certo intervalo de tempo para um maior grau de hidratação do cimento, sendo considerada por diversos pesquisadores (OHAMA, 1984; RAMAKRISHNAN, 1992) como o método de cura que resulta em melhor desempenho de sistemas com matriz cimentícia e polimérica. A descrição completa dos dois procedimentos de cura é apresentada no item 5.3, neste capítulo.

Tabela 5.1 – Arranjo experimental adotado. As casas em branco indicam combinações de variáveis não ensaiadas.

HEC * (%)	EVA * (%)	Idade: 3 dias		Idade: 28 dias		Idade: 90 dias	
		cura seca	cura mista	cura seca	cura mista	cura seca	cura mista
0	0	DRX, DTA, TG		DRX, DTA, TG, PIM, PER	PIM, PER, IV	DRX, DTA, TG	
	10		DRX, DTA, TG	PIM, PER	DRX, DTA, TG, PIM, PER, IV		DRX, DTA, TG
	20	DRX, DTA, TG		DRX, DTA, TG, PIM, PER	PIM, PER, IV	DRX, DTA, TG	
0,5	0		DRX, DTA, TG	PIM, PER	DRX, DTA, TG, PIM, PER, IV		DRX, DTA, TG
	10	DRX, DTA, TG	DRX, DTA, TG	DRX, DTA, TG, PIM, PER	DRX, DTA, TG, PIM, PER, IV	DRX, DTA, TG	DRX, DTA, TG
	20		DRX, DTA, TG	PIM, PER	DRX, DTA, TG, PIM, PER, IV		DRX, DTA, TG
1,0	0	DRX, DTA, TG		DRX, DTA, TG, PIM, PER	PIM, PER, IV	DRX, DTA, TG	
	10		DRX, DTA, TG	PIM, PER	DRX, DTA, TG, PIM, PER, IV		DRX, DTA, TG
	20	DRX, DTA, TG		DRX, DTA, TG, PIM, PER	PIM, PER, IV	DRX, DTA, TG	

* % em relação à massa de cimento

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.2.1 Cimento Portland

Em todos os experimentos, foi empregado o cimento Portland CPI-S 32 com adição de filer calcário. Optou-se por esse tipo de cimento pelo fato de o mesmo não possuir qualquer adição pozolânica ou de escória, o que iria resultar no consumo de hidróxido de cálcio, fase que, por hipótese, também é consumida pelos polímeros.

A Tabela 5.2 apresenta as características químicas e físicas do cimento informadas pelo fabricante (Cia. de Cimento Itambé). O difratograma de raios-X do cimento anidro, apresentado na Figura 5.1, indica que todo filer calcário é calcítico. A perda de massa por decomposição do filer na análise termogravimétrica (liberação de CO₂) foi de 1,63% em relação à massa da amostra, o que corresponde a um teor de calcita de 3,70% da massa de cimento. Como o teor

de calcita no calcário é de no mínimo 88% (CINCOTTO, 2001)¹, o teor de filer calcário no cimento pode chegar a 4,20% em massa.

Tabela 5.2 – Caracterização química e física do cimento Portland CPI-S 32.

Caracterização física	Massa específica (NBR 6474/84) (g/cm ³)	3,05	
	Area específica Blaine (NBR 7224/84) (m ² /kg)	318	
	Finura - resíduo na peneira #200 (%)	0,90	
	Finura - resíduo na peneira #325 (%)	7,00	
	Tempo de pega (NBR 11581/91)	Início (min)	180
		Fim (min)	235
	Expansibilidade a quente (NBR 11582/91) (min)	0,50	
	Resistência à compressão (NBR 7215/91)	3 dias (MPa)	27,8
		7 dias (MPa)	33,8
28 dias (MPa)		44,2	
Caracterização química (%)	Perda ao fogo	3,48	
	Resíduo insolúvel	0,87	
	Al ₂ O ₃	4,44	
	SiO ₂	18,73	
	Fe ₂ O ₃	2,62	
	CaO + CaO livre	60,69	
	MgO	4,87	
	SO ₃	2,96	
	CaO livre	1,68	
	Equivalente alcalino em Na ₂ O	0,48	

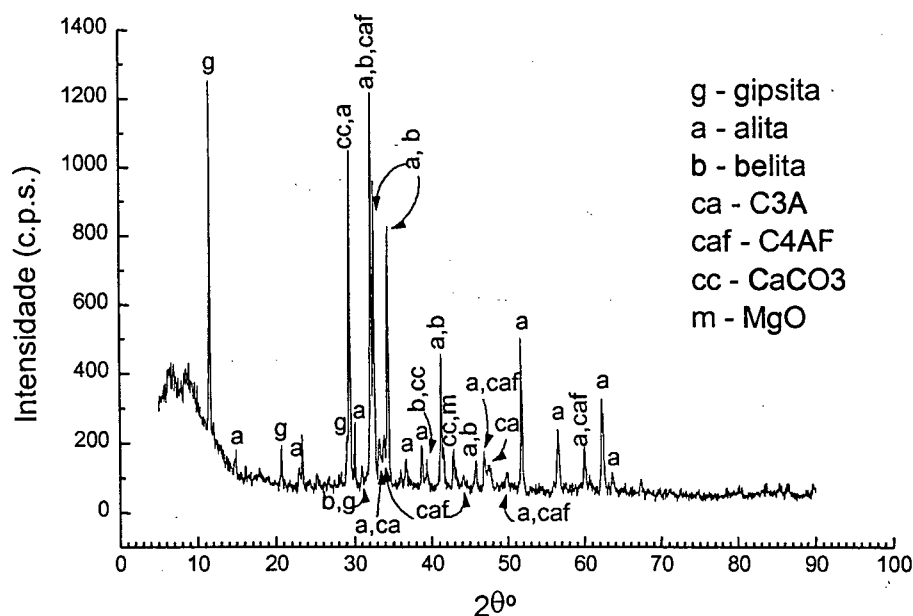


Figura 5.1 - Difratograma de raios-X do cimento CPI-S.

¹ Cincotto, M.A., 2001 - Comunicação Pessoal.

Os teores das quatro principais fases anidras do cimento foram calculados de acordo com o método de Bogue a partir dos teores de óxidos do cimento, indicados na Tabela 5.2. O método, descrito por TAYLOR (1990), é apresentado no Anexo 1, e resultou na seguinte composição: C_3S – 47,42 %; C_2S – 17,93 %; C_3A - 7,33 %; C_4AF - 7,97 %.

Além das quatro principais fases, o clínquer apresenta quantidades menores de outros compostos. Considerando-se que todo o sulfato é oriundo da gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado), chega-se a um teor dessa fase de 6,36%, a partir do teor de SO_3 da Tabela 5.2².

É importante lembrar que o método de Bogue fornece apenas teores aproximados das principais fases do clínquer, pois as equações envolvem uma série de simplificações e suposições que não correspondem à realidade.

O espectro de infravermelho do cimento anidro é apresentado na Figura 5.2, onde podem ser identificadas as bandas e ondulações correspondentes à gipsita (ligação S-O em 3402 , 1622 , 1136 e 660 cm^{-1})³, alita e belita (ligações Si-O do tetraedro SiO_4^{4-} em 920 , 880 , 558 , 522 e 448 cm^{-1})⁴, fases intersticiais (ligações Al-O do tetraedro AlO_4 em 880 , 840 , 746 , 522 e 448 cm^{-1})⁵ e ânion CO_3^{2-} do carbonato de cálcio (1426 , 880 e 712 cm^{-1})⁶. Devido a um provável descuido na estocagem da amostra previamente ao ensaio, aparece uma pequena banda correspondente ao hidróxido de cálcio, acusando hidratação precoce do cimento (banda em 3640 cm^{-1}).

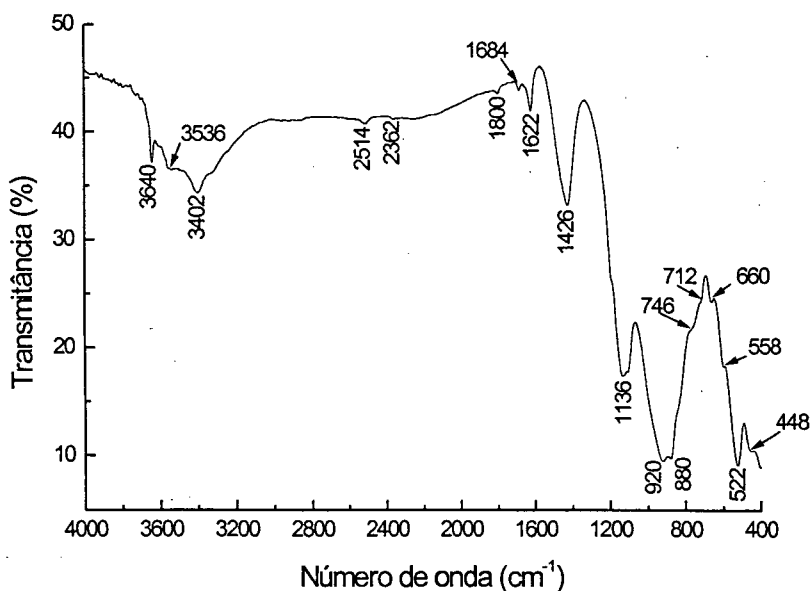


Figura 5.2 – Espectro de infravermelho do cimento CPI-S (em pastilha de KBr).

² % gipsita = $2,15 \times SO_3$

³ TAYLOR (1990); SINGH e GARG (1995); LILKOV et al. (1997); MOLLAH et al. (2000)

⁴ LEHMANN e DUTZ (1960); TAYLOR (1990); COCKE et al. (1995)

⁵ STOCH et al. (1999)

⁶ JANOTKA et al. (1996); BRUNI et al. (1998)

5.2.2 Copolímero Acetato de Vinila/Etileno (EVA)

Foi empregado o copolímero acetato de vinila/etileno Vinnapas RE-524Z, fabricado pela Wacker Chimie, na forma de um pó branco redispersível em água. A Figura 5.3 mostra o aspecto das partículas de EVA, observadas em MEV antes da redispersão. A Tabela 5.3 apresenta as características físicas do copolímero.

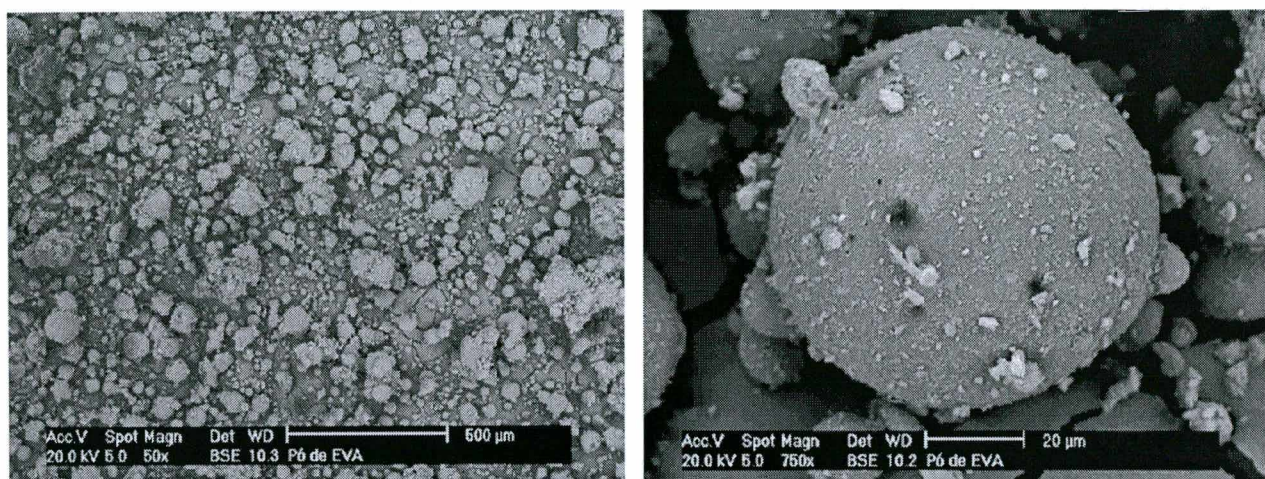


Figura 5.3 – Aspecto das partículas do pó redispersível de EVA em MEV.

Tabela 5.3 – Características físicas do EVA.

Características do pó	
Colóide protetor ^d	Álcool polivinílico (PVA)
Teor de sólidos (termogravimetria)	99±1 %
Teor de inorgânicos (30 min. a 1000°C)	7,63 %
Densidade aparente ^a	1,34 g/cm ³
Tamanho de partícula ^b	11% acima de 250µm
Temperatura de transição vítrea (Tg) ^c	11,2°C
Características da dispersão feita a partir do pó	
Tamanho de partícula predominante ^d	1 a 8 µm
Temperatura mínima de formação de filme ^d	Aproximadamente 4°C

^a características determinadas por porosimetria por intrusão de mercúrio, cujas suposições foram: ângulo de contato: 130°; tensão superficial do mercúrio: 485 dyn/cm²; densidade do mercúrio: 13,5389 g/ml; último ponto de baixa pressão: 0,2027 MPa; último ponto de alta pressão: 201,3177 MPa; tempo de equilíbrio: 300 segundos

^b característica determinada por granulometria a laser em etanol

^c característica determinada por DSC (calorimetria diferencial de varredura)

^d características informadas pelo fabricante

A Figura 5.4 mostra o espectro de infravermelho do copolímero em pó. As principais bandas de absorção identificadas são indicadas na figura e descritas na Tabela 5.4, enquanto que sua estrutura molecular aparece na Figura 2.3 (Capítulo 2). A identificação das bandas foi feita com base na literatura consultada (BELLAMY, 1975; SUGAMA e KUKACKA, 1979; NAKAMOTO, 1986; HARSH et al., 1992; IGARASHI e TAKAHASHI, 1992; SAKAI e SUGITA, 1995; GAO et al., 1999; MESZLÉNYI e KÖRTVÉLYESSY, 1999).

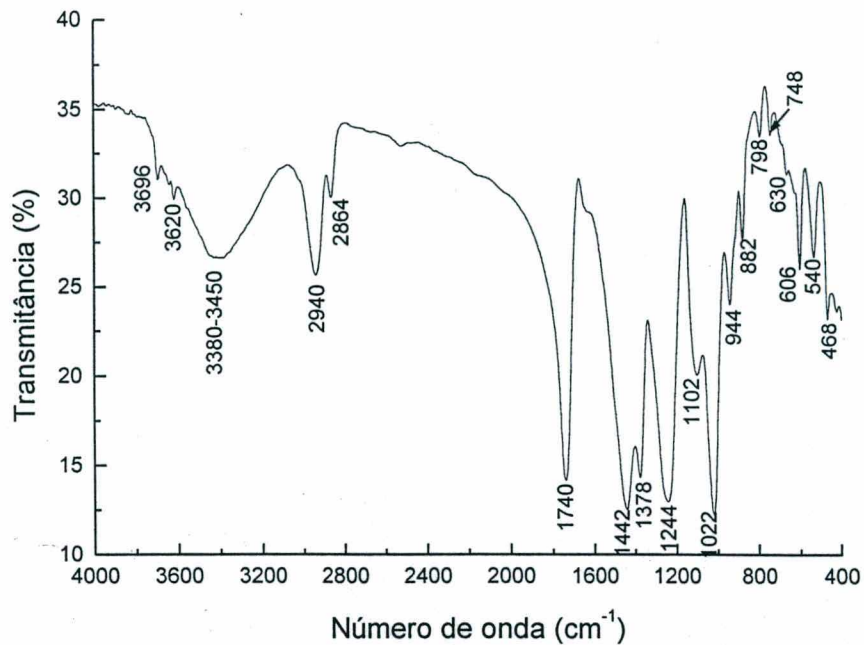


Figura 5.4 – Espectro de infravermelho do pó de EVA (em pastilha de KBr).

Tabela 5.4 – Bandas de absorção de infravermelho do pó de EVA e correlação com o tipo de ligação.

Posição da banda (cm ⁻¹)	Grupo ou ligação relacionado
3696	OH
3620	CH ₂
3380-3450	C=O
2940	CH ₂ , CH ₃
2864	CH ₂ , CH ₃
1740	C=O
1442	CH ₂ , CH ₃ , CO ₃ ²⁻
1378	C-CH ₃
1244	C-O
1102	C-O, OH
1022	C-O, CH ₃
944	C-C do grupo éster*
882	CO ₃ ²⁻
798	
748	CH ₂ , CO ₃ ²⁻
630	OCO
606	C=O; grupo éster - COOCH ₃
540	C=O
468	CH, COO

* grupo éster: (CH₃COO)⁻

FRANCIS, citado por BELLAMY (1975), demonstrou que a área do pico (intensidade integrada) na região de 1380 cm⁻¹ é aproximadamente relacionada com o número de grupos -CH₃, e pode ser usada, juntamente com dados de outras regiões do espectro, para a determinação dos grupos metil (-CH₃) presentes. As bandas em 3380-3450, 1740, 1244, 1022 e 606 cm⁻¹ são geradas pelo monômero acetato de vinila. O etileno é responsável pelo aparecimento das bandas em 3620, 2940, 2864, 1442 e 748 cm⁻¹. As bandas em 3696 e 1102

cm^{-1} são devidas, principalmente, ao grupo OH do álcool polivinílico, que é o protetor coloidal das partículas de EVA. As bandas em 1442 , 882 e 748 cm^{-1} devem-se, também, à presença de carbonatos no polímero (inorgânicos). A banda em 798 cm^{-1} não pôde ser identificada.

A Figura 5.5 mostra o espectro de difração de raios-X realizado em amostra compactada de EVA em pó. As únicas fases cristalinas foram identificadas como calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3), periclásio (MgO) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A quantidade total de inorgânicos presentes no pó foi determinada por calcinação a 1000°C ($7,63\%$ - Tabela 5.3). O largo pico observado entre 10 e 30° (2θ) é atribuído à parcela amorfa do polímero.

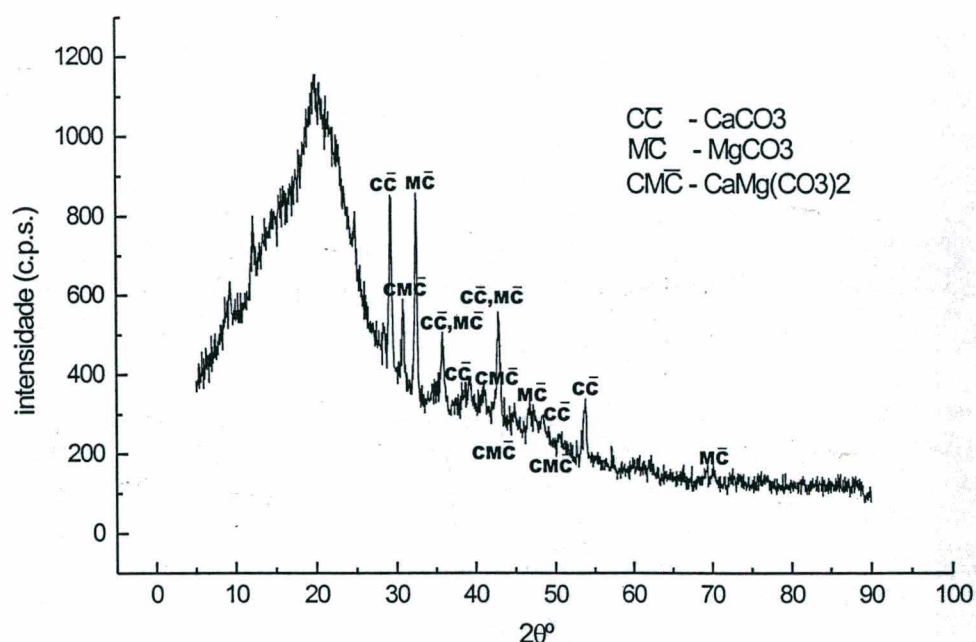


Figura 5.5 – Espectro de difração de raios-X do EVA, com identificação das principais fases cristalinas (condições de leitura: radiação $\text{CuK}\alpha$, $0,05^\circ/1 \text{ seg}$, pó compactado).

O EVA foi submetido, também, a aquecimento sob atmosfera dinâmica de gás inerte. O copolímero degrada termicamente liberando ácido acético (CH_3COOH) a temperaturas em torno de 350°C (MARIN et al., 1996), que é arrastado para fora do forno pelo gás. Sua cadeia principal decompõe em temperaturas superiores (cerca de 450°C), quando são quebradas as ligações entre os átomos de carbono (ALLEN et al., 2000). Pode haver a liberação de gás H_2 , restando um resíduo carbonoso sólido. A análise termogravimétrica do EVA em pó permitiu a determinação da sua composição, ou seja, do teor de meros de etileno e acetato de vinila do copolímero, a partir da perda de massa por liberação do ácido acético. O procedimento seguido foi sugerido por WENDLANDT (1986). Segundo o autor, a relação entre essa perda de massa e o teor de acetato de vinila é dada pela equação (5.1). De fato, levando-se em conta a

estrutura molecular do acetato de vinila, conclui-se que a relação entre a massa molecular do radical éster e a massa do monômero como um todo é de 1,4333.

$$AC(\%) = 1,4333 * \Delta m, \quad (5.1)$$

onde $AC(\%)$ é o teor de acetato de vinila no copolímero, e Δm é a perda de massa (%) relativa à liberação do ácido acético no aquecimento.

A Figura 5.6 mostra os perfis das curvas de perda de massa (TG) e DTG⁷ do EVA empregado nesta pesquisa. O primeiro e mais intenso evento da curva de decomposição do copolímero refere-se à liberação de ácido acético, enquanto que o segundo corresponde à degradação da cadeia principal. A parcela orgânica do EVA em pó é decomposta até temperatura em torno de 500°C. Temperaturas superiores causam a decomposição das fases inorgânicas. A perda de massa relativa à liberação do ácido acético representa cerca de 69% da perda da parcela orgânica. A partir da equação (5.1), chega-se a um teor de acetato de vinila em torno de 98,9% em massa. Isso significa que o copolímero EVA tem, aproximadamente, 29 meros de acetato de vinila por mero de etileno⁸.

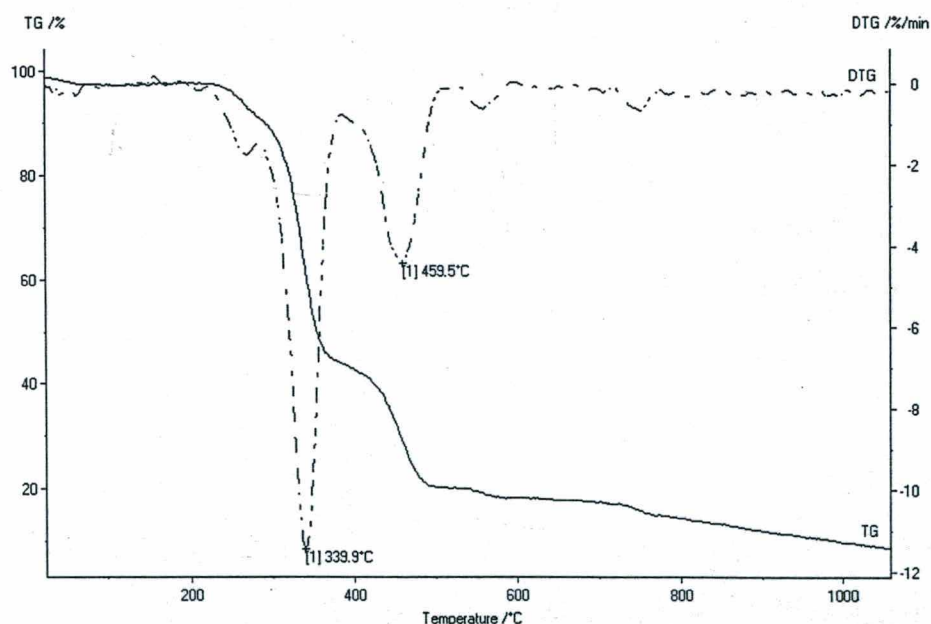


Figura 5.6 – Curvas TG e DTG do pó de EVA (condições experimentais: taxa de aquecimento: 10°C/min; atmosfera dinâmica de gás N₂ de 40 ml/min; massa da amostra: 30 mg).

⁷ DTG: primeira derivada da curva TG em relação à temperatura.

⁸ Seqüência para cálculo do número de meros *acetato de vinila (AV)* e *etileno (E)* no EVA:

- Massa molecular do AV = 86 u.m.a. por mero (C₄H₆O₂)
- Massa molecular do E = 28 u.m.a. por mero (C₂H₄)
- A proporção em massa é 98,9:1,1 (AV:E)
- Etileno: 1,1/28 = 0,0393 mero; Acetato de vinila: 98,9/86 = 1,15 mero; Total = 0,0393+1,15 = 1,1893
- Etileno: 0,0393/1,1893 = 0,9669; Acetato de Vinila: 1,15/1,1893 = 0,033; mas 0,9669/0,033 = 29
- Logo, tem-se 29 meros de acetato de vinila para cada mero de etileno na estrutura do EVA.

Segundo SOUZA e TAVARES (1998), o grau de cristalinidade do copolímero diminui com aumento do teor de acetato de vinila. Com 50% (em massa) de acetato de vinila, o copolímero já é amorfo (ALLEN et al., 2000), ou seja, o EVA empregado nesta pesquisa tem uma estrutura não cristalina.

5.2.3 Hidroxietil-celulose (HEC)

Foi empregado o polímero hidroxietil-celulose Cellosize 100CG-FF, fabricado pela Union Carbide, na forma de um pó de coloração creme solúvel em água. A Figura 5.7 mostra o aspecto das partículas do HEC vistas no MEV. A Tabela 5.5 apresenta as características do polímero.

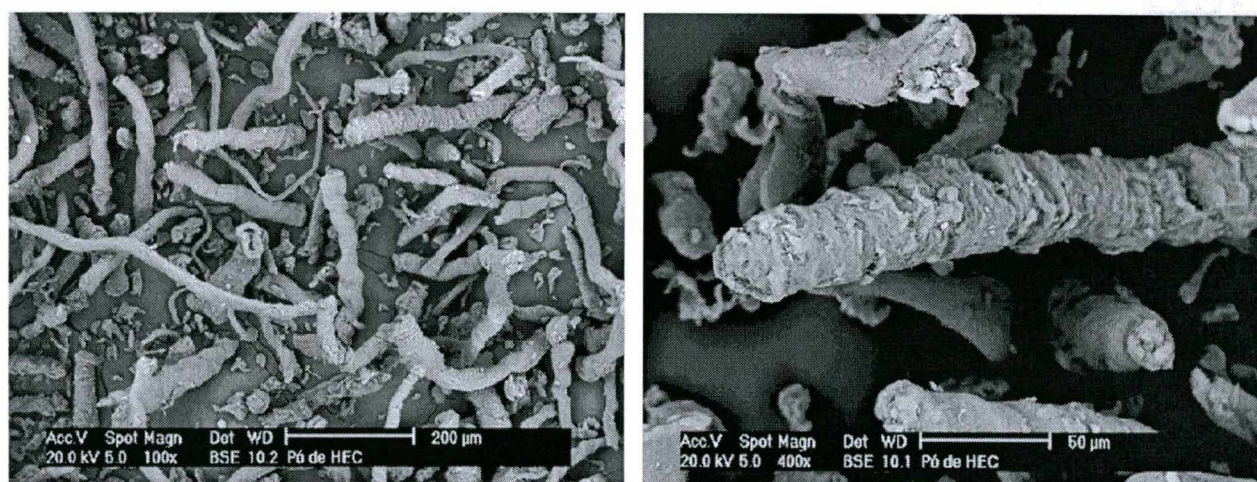


Figura 5.7 – Aspecto das partículas de HEC observadas em microscópio eletrônico de varredura.

Tabela 5.5 – Características do HEC.

Densidade aparente ^a	1,57 g/cm ³
Tamanho de partícula ^b	6% acima de 250μm
Temperatura de transição vítrea (Tg) ^c	-5,34°C
Pico de fusão ^c	100,42°C
Massa molecular ^d	1.900.000
Grau de polimerização ^d	7.600
Viscosidade (2% em solução aquosa) ^d	100.000 mPa.s
Teor de cinzas (30 min. a 1000°C)	2,47 %

^a características determinadas por porosimetria por intrusão de mercúrio, cujas suposições foram: ângulo de contato: 130°; tensão superficial do mercúrio: 485 dyn/cm²; densidade do mercúrio: 13,5389 g/ml; último ponto de baixa pressão: 0,2027 MPa; último ponto de alta pressão: 201,3177 MPa; tempo de equilíbrio: 300 segundos

^b granulometria a laser em etanol

^c característica determinada por DSC (calorimetria diferencial de varredura)

^d características informadas pelo fabricante

A difração de raios-X, realizada em uma amostra compactada do pó de HEC, não indicou a presença de fases cristalinas, como mostra a Figura 5.8. Da mesma forma que o

observado para o EVA, o largo pico entre 15 e 30° (2θ) deve-se à parcela amorfa do polímero. Na Figura 5.9 é apresentado o espectro de transmitância de infravermelho do polímero em pó, e a identificação das principais bandas é apresentada na Tabela 5.6, com base na literatura consultada (BELLAMY, 1975; LANGKILDE e SVANTESSON, 1995; KONDO e SAWATARI, 1996; MARÉCHAL e CHANZY, 2000). Observa-se que algumas bandas não puderam ser identificadas.

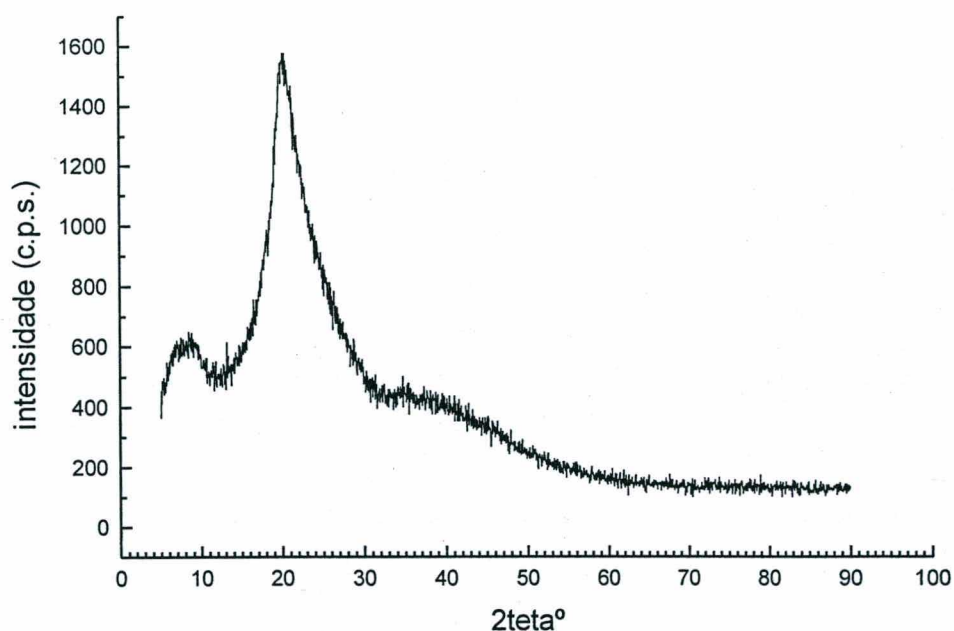


Figura 5.8 – Difratograma de raios-X do pó de HEC.

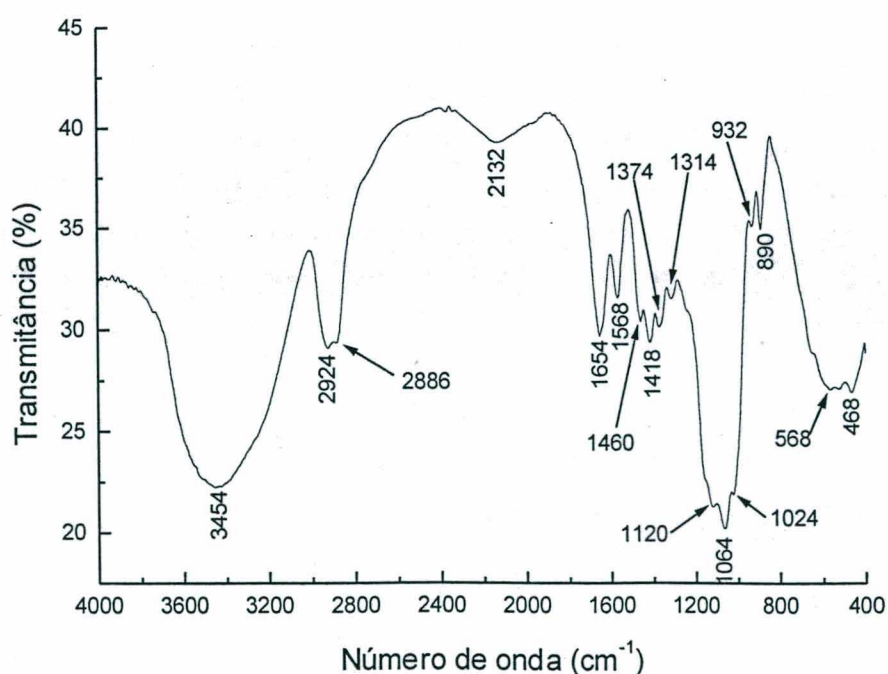


Figura 5.9 – Espectro de infravermelho do pó de HEC (em pastilha de KBr).

Tabela 5.6 – Bandas de absorção de infravermelho do pó de HEC e correlação com o tipo de ligação.

Posição da banda (cm ⁻¹)	Grupo ou ligação relacionado
3454	O-H da hidroxila livre ou com ponte de H fraca
2940 e 2886	C-H no CH ₂ e no CH
2132	
1654	HOH – água molecular
1568	
1460	CO ₃ ²⁻ , CH ₂
1418	C-H no CH ₂
1374	C-H no CH
1314	éter C-O-C; O-H no álcool
1120	C-O no éter C-O-C ou no C-O-H (álcool secundário)
1064	C-O no C-O-H (álcool secundário)
1024	C-O no C-O-H (álcool primário)
932	inorgânico
890	anel
568	inorgânico
468	inorgânico

5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1 Preparo e cura dos corpos de prova

As pastas foram preparadas com água de-ionizada, e com relação água/cimento de 0,4. Como ambos os polímeros possuem espécies químicas inorgânicas na sua composição, os teores de HEC e EVA nas pastas foram corrigidos para obtenção das relações polímero/cimento definidas no item 5.1. Dessa forma, para obtenção da relação polímero/cimento nominal de 10% e 20% de EVA em relação à massa de cimento, foram adicionados 10,8% e 21,6% do polímero, respectivamente. Para obtenção de 0,5% e 1,0% de HEC, foram adicionados 0,51% e 1,03%.

A mistura das pastas foi realizada em argamassadeira, sempre em velocidade baixa de rotação da pá, seguindo-se o procedimento descrito abaixo:

1. mistura a seco do cimento com os polímeros durante 120 segundos;
2. retirada da mistura seca do recipiente;
3. colocação da água no recipiente;
4. colocação da mistura seca sobre a água durante 30 segundos;
5. mistura por 60 segundos;
6. interrupção para auxílio da mistura com espátula, durante 60 segundos;
7. mistura por mais 60 segundos;
8. repouso da pasta por 15 minutos, coberta com filme de polietileno;
9. remistura por 15 segundos;
10. moldagem.

As pastas destinadas à microscopia eletrônica de varredura foram moldadas em molde de silicone, em formato prismático de 50 x 25 x 5 mm. Para os ensaios de permeabilidade,

moldes cilíndricos de PVC com diâmetro interno de 37 mm e altura de 60 mm foram empregados. Para o restante das análises no estado endurecido, as pastas foram moldadas em moldes cilíndricos de polietileno com diâmetro interno 31 mm e altura 50 mm. A moldagem nos recipientes cilíndricos foi realizada em quatro camadas, com 15 golpes do molde contra a mesa, em cada camada, para o adensamento.

Após a moldagem, as pastas foram imediatamente submetidas a uma rotação de 20 r.p.m. até o início da pega, para evitar a ocorrência de exsudação.

Os corpos-de-prova foram submetidos a dois tipos de cura. Convencionou-se chamar de *cura seca (cs)* a cura realizada a 75% de umidade relativa e 23°C a partir do momento do desmolde (realizado 24 horas após a moldagem) até a data do ensaio. Os corpos-de-prova que passaram por *cura mista (cm)* foram mantidos selados nos moldes durante os primeiros 7 dias de idade, sendo então desmoldados e mantidos em ambiente a 75% de umidade relativa e 23°C até a data do ensaio.

Para evitar a ocorrência de carbonatação, todos os corpos-de-prova foram mantidos em recipientes de vidro fechados contendo ar atmosférico isento de gás carbônico, removido por meio da passagem prévia do ar por uma solução saturada de Ba(OH)_2 , como ilustra a Figura 5.10. Para garantia da completa remoção do CO_2 do ar, o mesmo foi forçado a passar por dois frascos lavadores contendo a solução. O sal formado pela reação entre o CO_2 do ar e o Ba(OH)_2 - BaCO_3 (carbonato de bário) - ficava depositado no fundo do primeiro frasco lavador. O aparecimento de depósitos desse sal também no segundo torre era indicativo da necessidade de substituição da solução contida no primeiro frasco, o que era feito.

Para manutenção de umidade de 75%, foi colocada uma solução supersaturada de NaCl como corpo de chão no interior dos recipientes de vidro. A temperatura permaneceu constante em 23°C graças à imersão dos mesmos em banho de água nessa temperatura.

Foi necessária a interrupção da hidratação do cimento pelo fato de muitas das análises não poderem ser realizadas exatamente na idade especificada. A escolha do procedimento de interrupção da hidratação e remoção da água em excesso das amostras foi feita de modo a evitar sua influência sobre os resultados dos ensaios.

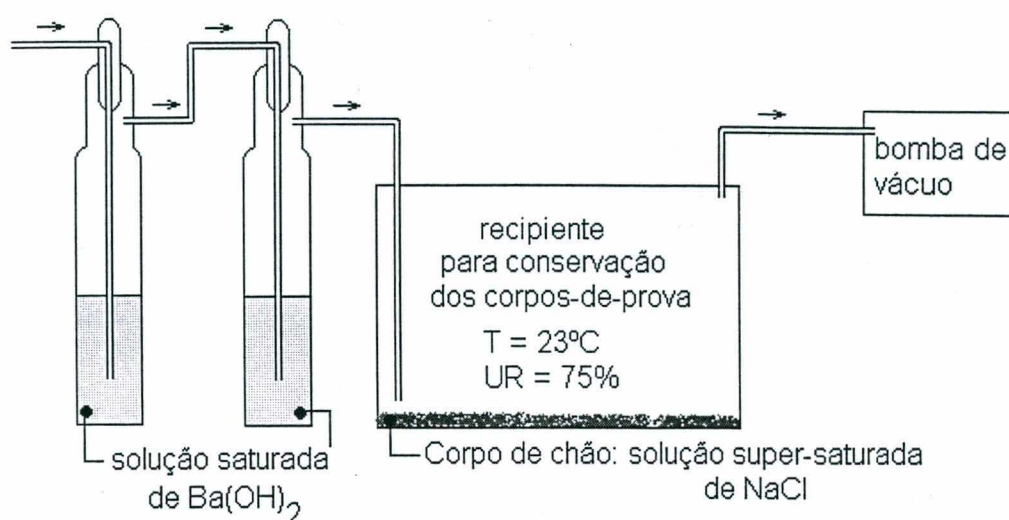


Figura 5.10 - Aparato de cura dos corpos-de-prova.

De acordo com levantamento bibliográfico, são empregadas técnicas como a saturação em líquidos orgânicos polares, secagem em estufa, secagem em vácuo, aplicação do método *D-drying*⁹, e aplicação do método *freeze-drying*. Entretanto, TAYLOR (1990) ressalta que os líquidos orgânicos polares somente são completamente removidos das pastas por meio de procedimentos drásticos de secagem que afetam seriamente o material. Amostras que se destinam a análises térmicas, como DTA e TG, não devem ser saturadas em líquidos orgânicos, pois, durante o aquecimento, pode haver reação com o C-S-H. Já análises por DRX podem não ser afetadas pela presença do líquido orgânico, mas a possibilidade de decomposição ou alteração das fases aluminato hidratadas deve ser considerada, segundo o autor.

A Tabela 5.7 sumariza os procedimentos de interrupção da hidratação, secagem e eventual moagem das amostras para os ensaios realizados nesta pesquisa. Foram empregados dois procedimentos para interrupção da hidratação e secagem das amostras nas idades de estudo (3, 28 e 90 dias): saturação com líquido orgânico polar (álcool etílico absoluto p.a.) e a técnica *freeze-drying*, que consiste basicamente no congelamento das amostras por imersão em nitrogênio líquido ($T \cong -200^\circ\text{C}$) e posterior sublimação do gelo através de aplicação de baixa pressão (vácuo de -750 mmHg).

Entretanto, como o descongelamento foi feito à temperatura ambiente, parte da água pode ter se liquefeito no interior dos poros e vazios das pastas, havendo, assim, dois fenômenos: sublimação do gelo e evaporação da água.

⁹ *D-drying*: processo de secagem em que a amostra é mantida, até constância de massa, em um dessecador conectado a um compartimento resfriado por uma mistura de gelo seco (CO_2) e etanol a uma temperatura de -79°C (ODLER, 1998).

Tabela 5.7 - Procedimentos adotados para interrupção da hidratação, secagem e eventual moagem das pastas.

MÉTODO DE ENSAIO	PROCEDIMENTO		
	Interrupção da hidratação	Secagem	Moagem
PIM	Imersão em álcool etílico	Estufa a vácuo (40°C, -486 mmHg) durante 25 horas	-
PER	Não interrompida	Vácuo (-750 mmHg) durante 1,5 hora	-
DTA/TG, IV	Congelamento por imersão em N ₂ líquido ou secagem direta em vácuo	Vácuo (-750 mmHg) durante 2 horas; manutenção em dessecador com sílica-gel, sob vácuo	Com almofariz e pistilo de ágata, a seco
DRX	Congelamento por imersão em N ₂ líquido ou secagem direta em vácuo	Vácuo (-750 mmHg) durante 2 horas	A úmido, com álcool etílico
MEV	Não interrompida	Vácuo (-486 mmHg) durante 24 horas	-

5.3.2 Calorimetria de condução

a) Considerações gerais

As reações de hidratação do cimento são exotérmicas, e o calor liberado depende das características do cimento, da temperatura ambiente e das características térmicas do sistema (LIVESEY et al., 1991). A medida do calor de hidratação pode fornecer informações sobre as reações químicas que ocorrem durante a hidratação do cimento, incluindo o efeito de adições, aditivos, etc.

São três as técnicas mais empregadas para a determinação do calor de hidratação do cimento: i) calor de dissolução; ii) calorimetria semi-adiabática; iii) calorimetria isotérmica ou de condução. Na primeira técnica, mede-se o calor de solução do cimento hidratado de determinada idade e também de cimento não hidratado em uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico. A diferença entre as duas determinações é igual ao calor de hidratação do cimento em uma determinada idade. Apesar de envolver um aparato relativamente barato, esta técnica caiu em desuso por ser muito trabalhosa, por requerer grande habilidade do operador e por não fornecer informações confiáveis no caso de cimento com adições.

Na calorimetria semi-adiabática ou de Langavant, a amostra é colocada no interior de um calorímetro isolado, calibrado e mantido em ambiente climatizado. No decorrer da

hidratação, a elevação da temperatura da amostra é registrada. A grande vantagem do método é possibilitar a determinação do calor de hidratação do cimento em argamassas e concretos, pois o calorímetro acomoda agregados com diâmetro de até 10 mm (LIVESEY et al., 1991).

A calorimetria isotérmica – ou calorimetria de condução – consiste na determinação do fluxo de calor (ou seja, da taxa de calor liberado) durante a hidratação do cimento. O calorímetro, onde é colocada a amostra, é mantido a uma temperatura constante por um banho termostaticado, e uma célula de condução permite que o calor gerado flua para fora do calorímetro. Pode-se determinar a taxa de evolução de calor de qualquer tipo de cimento a qualquer momento, desde os primeiros minutos de mistura do cimento com água. O ensaio permite, também, a determinação do calor total liberado até um dado momento.

A calorimetria de condução tem se mostrado muito útil no estudo da hidratação do cimento, permitindo a investigação da reatividade e do efeito da superfície específica do cimento, e também a investigação do fenômeno de pega. A técnica é especialmente útil no estudo da influência de aditivos na hidratação do cimento, pois os efeitos de retardo e aceleração das reações de hidratação são prontamente identificados nas curvas obtidas nos ensaios (BENSTED, 1987).

b) Procedimento experimental adotado

Para o estudo da evolução do calor de hidratação nas pastas de cimento, foi empregada nesta pesquisa a calorimetria de condução ou isotérmica, em calorímetro JAF (Wexham Developments), localizado no Laboratório de Microestrutura (LME) do Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da EPUSP. Foi empregada a técnica da amostra pequena, ou seja, cerca de 1 grama de amostra (mistura a seco do cimento e polímeros) foi colocada em uma embalagem de polietileno, posteriormente selada e colocada em um porta-amostras no interior do calorímetro, mantido em temperatura constante (22,9°C) por um banho termostaticado. A água para hidratação do cimento (relação água/cimento = 0,4) foi introduzida na amostra depois de atingido equilíbrio térmico do sistema, através de uma micropipeta adaptada à embalagem de polietileno. O calor gerado pela hidratação do cimento foi registrado a cada 3 minutos, por meio de um sistema de aquisição de dados ligado ao calorímetro e a um microcomputador, durante até 100 horas.

A calibração do calorímetro foi feita por meio do aquecimento controlado de uma resistência elétrica colocada dentro do porta-amostras, objetivando a obtenção das constantes do calorímetro (constante de condutância e constante de capacidade de calor). A taxa de liberação de calor foi calculada a partir da aplicação da equação de Tian (KILLOH, 1988):

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 * E + k_2 * \frac{dE}{dt} \quad (5.2)$$

onde $\frac{dQ}{dt}$ é a taxa de liberação ou fluxo de calor, E é o sinal registrado pelo equipamento (mV), k_1 é a constante de condutância (W/mV) e k_2 é a constante de capacidade de calor (J/mV) do calorímetro. A integração da equação (5.2) em relação ao tempo permite a obtenção do calor total liberado (kJ/kg).

O primeiro termo da equação ($k_1 \times E$) converte (de mV para W) e corrige o sinal registrado pelo equipamento. O segundo termo ($k_2 * \frac{dE}{dt}$) é uma correção aplicada ao primeiro termo, devido, principalmente, ao tempo transcorrido entre a liberação de calor pela amostra e a percepção desse sinal pelos sensores (termopares instalados no interior do calorímetro).

Como o valor de k_2 é de 400 a 500 vezes superior a k_1 , há a introdução de erros na análise quando a taxa de liberação de calor for alta (ou seja, quando a derivada da curva $E \times tempo$ for elevada), por haver majoração do segundo termo da equação.

Segundo KILLOH (1988), na maioria dos dados publicados, o segundo termo da equação de Tian (5.2) é ignorado, ou seja, ela simplesmente se transforma em:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 * E \quad (5.3)$$

Segundo o autor, a consideração de k_2 somente é satisfatória se a taxa de liberação de calor for baixa, ou seja, bem depois do pico principal de hidratação do cimento, ou quando o tempo de resposta do calorímetro for bastante pequeno (alguns minutos).

Assim, a consideração do segundo termo da equação (5.2) deve ser avaliada em cada caso. Nesta pesquisa, optou-se por não considerar este termo, tendo sido empregada a equação (5.3) para o cálculo da taxa de calor liberada e do calor total de hidratação do cimento.

Foram ensaiadas duas amostras para cada combinação de variáveis, que apresentaram resultados praticamente idênticos. Tendo em vista alguns problemas ocorridos na aquisição dos dados, são apresentados os resultados de apenas uma das duas amostras ensaiadas.

c) Critérios de análise dos resultados

Dois tipos de curvas foram obtidos dos ensaios de calorimetria das pastas de cimento: a) fluxo de calor ou taxa de calor liberado; e b) calor total liberado ou calor de hidratação (valores acumulados até 100 horas de hidratação). Em ambos os casos, os valores são dados por unidade de massa de cimento, e as curvas são plotadas em função do tempo. As curvas de fluxo de calor em relação ao tempo foram suavizadas por média móvel (50 a 100 pontos).

As curvas permitiram a determinação dos seguintes resultados, por meio dos critérios gráficos apresentados esquematicamente na Figura 5.11:

- Duração do período de indução
- Inclinação do período de aceleração
- Fluxo máximo de calor no pico principal
- Tempo para atingir fluxo máximo
- Calor total de hidratação em dado momento do ensaio

A inclinação do período de aceleração foi determinada por regressão linear, e está representada pela letra a na equação mostrada na Figura 5.11. O final do período de indução foi obtido a partir da intersecção das extrapolações do seu trecho horizontal e da linha de regressão do período de aceleração. O fluxo máximo de calor (ou máxima taxa de calor liberado) foi obtido por leitura direta nas curvas.

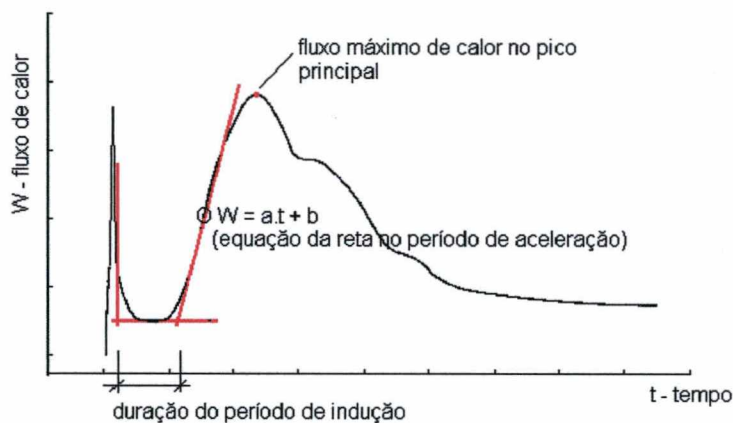


Figura 5.11 – Representação esquemática de curva de fluxo de calor de hidratação e critérios de determinação das variáveis.

Nas discussões dos resultados, são feitas referências aos tempos de pega do cimento, que podem ser obtidos, segundo UCHIKAWA (1994), a partir das curvas de fluxo de calor. De acordo como autor, o final do período de indução (ou início do período de aceleração) corresponde ao início da pega do cimento, enquanto que o tempo necessário para o fluxo máximo no pico principal indica o final da pega.

Para o cálculo dos valores de calor acumulado e para o traçado das curvas de calor total de hidratação, foi descontada a contribuição do pico inicial de calor. Essa medida foi tomada para descontar erros devidos a eventuais problemas de molhamento integral da amostra.

5.3.3 Análises térmicas

a) Considerações gerais sobre as técnicas

A análise termogravimétrica (TG) permite a determinação de variações de massa da amostra (ganho ou perda de massa) durante seu aquecimento no interior de um forno. As variações de massa podem ser causadas por alterações físicas no material, tais como sublimação, evaporação e sorção, ou por interações químicas. A decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas e poliméricas, determinação de umidade e voláteis, e determinação de taxas de evaporação são algumas aplicações da termogravimetria.

O equipamento consiste basicamente em um forno e uma termobalança, que permite a pesagem contínua da amostra durante o aquecimento. Controladores de temperatura e registradores também fazem parte do aparato. Alguns equipamentos modernos podem atingir temperaturas de 2400°C ou mais, empregando atmosferas diversas, como ar, vácuo, argônio, nitrogênio, etc. (SOUZA SANTOS, 1989).

A termogravimetria é um método basicamente quantitativo. Como resultado do experimento, obtém-se dados para o traçado de um gráfico que relaciona as variações de massa ocorridas na amostra durante o aquecimento com o tempo ou temperatura. Neste trabalho, convencionou-se chamar a curva resultante de *curva TG*. A partir dela, é possível a obtenção da *curva DTG*, que consiste na primeira derivada da curva TG em relação à temperatura, e permite determinar as temperaturas limites das reações (temperaturas inicial e final), além de indicar a ocorrência de reações sobrepostas na mesma faixa de temperatura.

Na análise térmica diferencial (DTA é a abreviatura adotada), a temperatura da amostra é comparada com a temperatura de um material termicamente inerte (material de referência ou padrão), e a diferença entre ambas é registrada em função da temperatura do forno, que é elevada a uma taxa constante. O método se baseia no fato de que o aquecimento da amostra causa a ocorrência de fenômenos físicos e químicos que podem ser endotérmicos ou exotérmicos, fazendo com que haja variação da temperatura da amostra. Quando acontecem esses fenômenos, aparecem deflexões em sentidos opostos na *curva DTA*. De uma maneira geral, as transições de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição são fenômenos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição são fenômenos exotérmicos (WENDLANDT, 1986; SOUZA SANTOS, 1989).

A DTA pode ser empregada como método qualitativo para identificação de substâncias presentes na amostra. As informações podem ser obtidas a partir do número, formato e posição dos vários picos endotérmicos e exotérmicos em função da temperatura do forno. Temperaturas de transição também podem ser obtidas, como temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão (TURI, 1989). Como método semiquantitativo e quantitativo, a DTA permite a determinação do calor específico, calor de

fusão, calor de cristalização e calor de reação. O teor de substâncias reativas também pode ser determinado, desde que o calor de reação envolvido em mudanças físicas ou químicas possa ser determinado.

Vários são os fatores que influenciam os resultados de DTA/TG, que WENDLANDT (1986) descreve extensivamente e classifica em duas categorias, conforme mostrado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Fatores que afetam os resultados de DTA/TG

<i>Fatores relativos à instrumentação</i>	
a.	taxa de aquecimento do forno
b.	atmosfera do forno
c.	localização do termopar na amostra
d.	velocidade do registrador de dados
e.	sensibilidade do mecanismo de registro
f.	geometria do cadinho e do forno
g.	composição do cadinho
<i>Características da amostra</i>	
a.	quantidade (massa)
b.	solubilidade dos gases liberados no aquecimento
c.	granulometria
d.	calor de reação
e.	compactação
f.	natureza
g.	condutividade térmica
h.	capacidade de calor
i.	retração ou expansão da amostra
j.	grau de cristalinidade

Alguns dos fatores enumerados na Tabela 5.8 são inerentes ao equipamento e à própria amostra em estudo, não podendo sofrer intervenção. Outros, no entanto, podem ser fixados de modo a reduzir as diferenças entre as análises e aumentar, com isso, a repetibilidade do ensaio.

b) Procedimento experimental adotado

Os ensaios foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, em equipamento da marca Netzsch modelo STA 409EP, que

permite a realização simultânea da análise termogravimétrica e termodiferencial em uma amostra.

As pastas foram preparadas e curadas conforme descrito no item 5.3.1. O tratamento dado aos corpos de prova variou em função da idade da análise. Os corpos de prova destinados a análises aos 28 e 90 dias foram fragmentados ao atingirem essas idades e submetidos a congelamento em nitrogênio líquido por imersão. Próximo à realização dos ensaios, os fragmentos foram submetidos a vácuo de -750 mmHg durante 3 horas, para sublimação da água congelada e remoção de água líquida, já que a aplicação do vácuo se deu à temperatura ambiente. Após esse processo, os fragmentos foram moídos manualmente com auxílio de um conjunto almofariz/pistilo de ágata. O pó foi peneirado, e o material passante ($\phi < 65\mu\text{m}$) foi armazenado sob vácuo em dessecador contendo sílica gel como corpo de chão até o momento do ensaio.

Os corpos-de-prova destinados a análises aos 3 dias de idade passaram por fragmentação e secagem a vácuo ao atingirem essa idade, sendo imediatamente moídos e peneirados. O material passante foi, então, imediatamente congelado. No dia do ensaio, o pó congelado foi submetido a 3 horas de vácuo para remoção do gelo/água. Optou-se pelo congelamento do pó e não dos fragmentos com 3 dias de idade para acelerar a secagem, minimizando a possibilidade de ocorrência de hidratação, pois nesta idade as reações se desenrolam rapidamente.

Todas as operações de moagem e peneiramento das amostras foram realizadas a seco no interior de um balão de polietileno preenchido com gás N_2 , para evitar a carbonatação das amostras.

Na busca de definição das condições experimentais, várias fontes existentes na literatura sobre análises térmicas de materiais à base de cimento, contendo ou não aditivos orgânicos, foram consultadas e, a partir das informações obtidas (Tabela 5.9), as condições experimentais da presente pesquisa foram padronizadas conforme Tabela 5.10.

Tabela 5.9 – Condições experimentais empregadas por pesquisadores em análises térmicas.

AUTOR(ES)	Instrumental			Amostra		
	Taxa de aquecimento (°C/min)	Gás	Fluxo (cm ³ /min)	Massa (mg)	Tamanho das partículas	Secagem
AFRIDI et al. (1989)	20	ar		16		
BAKOLAS et al. (1998)	10	N ₂			$\phi \leq 63\mu\text{m}$	
BERRY et al. (1994)	10	N ₂	100	30-55		
BRUNI et al. (1998)	10	N ₂				
CINCOTTO (1977)	10	N ₂	40		$\phi \geq 75\mu\text{m}$ $\phi \geq 75\mu\text{m}$	
COOK et al. (1976a)	10	N ₂		50	$\phi \leq 150\mu\text{m}$	
DAY (1981)	10	ar e N ₂	5			105°C até massa constante
ESCALANTE-GARCÍA e SHARP (1998)	20	N ₂	30	30	$\phi \leq 125\mu\text{m}$	24 horas em vácuo
FELDMAN e RAMACHANDRAN (1971)	10 e 20	vácuo		16		Estufa a vácuo (100°C, 3 horas) ou <i>d-drying</i>
KATYAL et al. (1998)	6	ar	zero	50		
KLIMESH e RAY (1997)	10	N ₂	100			
LILKOV et al. (1997)	10			200		Substituição por solvente + estufa a vácuo (105°C, 3 horas)
MIDGLEY (1979)	10 ± 1	ar	zero	600	$\phi \leq 50\mu\text{m}$	
PAAMA et al. (1998)	10	N ₂	80	20-25	$\phi \leq 120\mu\text{m}$	
PIASTA et al. (1984)	10	ar		500 g		
RAMACHANDRAN (1979)	10	ar		20		Estufa a vácuo (110°C, 3 horas)
RAY et al. (1996)	10	ar		11,5	$\phi \leq 75\mu\text{m}$	
TAYLOR (1984)	10	N ₂	15	50		
TAYLOR et al. (1985)	10	N ₂	5	45		Moagem em acetona e secagem em N ₂
TAYLOR e TURNER (1987)	10	N ₂	15	50		Substituição por solvente + estufa a vácuo (1 hora)
TUMIDAJSKI e THOMSON (1994)	20	N ₂	100	20		
XU et al. (1993)	10	N ₂	100	30-50		
ZHANG e GJORV (1991)	10	N ₂		150 g	$\phi \leq 75\mu\text{m}$	

Tabela 5.10 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de DTA/TG.

<i>Relativas à instrumentação</i>	
a.	taxa de aquecimento: 10°C/min, contínua
b.	atmosfera do forno: gás N ₂ , fluxo de 40 ml/min
c.	geometria do cadinho: aberto, cilíndrico, com volume de 0,34 cm ³ .
d.	composição do cadinho: alumina
e.	faixa de temperatura: 25 a 1100°C
f.	material de referência: α - Al ₂ O ₃ (coríndon)
<i>Relativas à amostra</i>	
a.	massa: aproximadamente 30 mg
b.	granulometria: $\phi < 65 \mu\text{m}$

Dentre as diversas condições estabelecidas para análises térmicas, a escolha da atmosfera se reveste de fundamental importância, pois pode haver interação da amostra com os gases presentes na atmosfera ou liberados na decomposição térmica de fases da própria amostra. Por exemplo, análises térmicas de polímeros, realizadas em atmosfera oxidante, resultam no aparecimento de picos exotérmicos nas curvas DTA devidos à oxidação das fases orgânicas. Em atmosferas inertes, a oxidação do polímero não ocorre. Por sua vez, o hidróxido de cálcio pode sofrer carbonatação durante o aquecimento na presença de CO₂, possibilidade que é também afastada com a remoção desse gás do forno por meio de atmosfera inerte dinâmica ou vácuo contínuo.

Vários pesquisadores, citados na Tabela 5.9, comprovaram a eficácia do emprego de atmosfera dinâmica de N₂ em análises térmicas de materiais à base de cimento, apesar de não haver consenso quanto à influência do fluxo do gás. Com base nisso, optou-se pelo fluxo normalmente empregado nos ensaios realizados no laboratório (40 ml/min).

De acordo com WENDLANDT (1986), quanto menor o tamanho das partículas da amostra, mais rápido será atingido o equilíbrio térmico na amostra. Com base nas informações contidas na Tabela 5.9, e levando-se em consideração, também, a produtividade das operações de peneiramento a seco, optou-se pela utilização da peneira com malha de abertura 65 μm .

c) Critérios de análise dos resultados

As curvas DTA, TG e DTG geradas nos ensaios das pastas de cimento foram analisadas com auxílio do programa computacional *Netzsch STA 409EP* versão 3.0. A caracterização das curvas foi feita com base na Tabela 5.11, que mostra as faixas de temperatura em que as principais fases presentes nas amostras sofrem transformações

químicas e físicas. Informações sobre a decomposição térmica dos polímeros HEC e EVA são apresentadas na mesma tabela.

Tabela 5.11 – Fenômenos térmicos característicos observados no aquecimento de pastas de cimento sob atmosfera inerte.

Fase/Espécie	Natureza do fenômeno	Temperatura (°C)	Referência
Fases do cimento			
Evaporação da água livre	endotérmico	~ 100	TAYLOR (1990)
Desidratação parcial do C-S-H	endotérmico	115 a 125	
Desidratação parcial das fases AFt	endotérmico	135 a 140	
Desidratação do gesso	endotérmico	145 a 165	
Desidratação parcial das fases AFm	endotérmico	185 a 200	
Desidratação do C_3AH_6	endotérmico	250 a 310	
	endotérmico	450 a 550	
Desidratação do $Ca(OH)_2$	endotérmico	425 a 550	
Decomposição do $CaCO_3$	endotérmico	700 a 900	PAAMA et al. (1990)
Desidratação do $Mg(OH)_2$	endotérmico	350 a 420	
Decomposição do $MgCO_3$	endotérmico	450 a 520	
Fases orgânicas do pó de EVA			
Liberação de ácido acético (CH_3COOH)	endotérmico	Em torno de 350	MARIN et al. (1996), WENDLANDT (1986)
Decomposição dos segmentos de hidrocarbonos	endotérmico	Em torno de 450	WENDLANDT (1986)
Fases orgânicas do pó de HEC			
Evaporação da água livre	endotérmico	Até 100	
Decomposição da celulose	pico endotérmico seguido de elevação exotérmica da linha base	Em torno de 350	WENDLANDT (1986)

A partir da caracterização das curvas DTA, foram determinadas a natureza das reações ocorridas durante o aquecimento das pastas (endotérmicas ou exotérmicas) e as temperaturas de pico das reações. As variações de massa decorrentes das reações químicas e físicas foram determinadas a partir da curva TG. A delimitação dos intervalos de temperatura (temperaturas inicial e final) das reações foi feita a partir da curva DTG, que permite uma definição mais exata dos limites das reações.

A perda ao fogo das pastas de cimento e dos materiais foi determinada por meio da termogravimetria e, com isso, foram obtidas as massas de resíduo calcinado do cimento e da amostra. Esses dados foram empregados como referência a outros resultados analíticos.

Para a verificação da hipótese de existência de interação química dos polímeros com as fases cimentícias, especialmente com os íons Ca^{2+} liberados na dissolução do cimento, foi realizada a quantificação do hidróxido de cálcio presente nas pastas de cimento hidratadas. A quantidade de fases carbonáticas também foi determinada, com objetivo o de verificar a ocorrência de carbonatação das amostras durante o seu manuseio e estocagem, e de possibilitar, assim, a correção das quantidades de hidróxido de cálcio obtidas.

O teor de hidróxido de cálcio está condicionado ao grau de hidratação do cimento, que foi estimado por meio da determinação da massa de água não evaporável nas pastas, representada em função do resíduo calcinado de cimento (%). Segundo TAYLOR (1990), essa é a água que fica retida em processos de secagem do tipo *d-drying* ou secagem em estufa a 105-110°C até constância de massa, e engloba a água quimicamente combinada e parte da água adsorvida no espaço interlamelar das fases hidratadas do cimento, como C-S-H, AFm e AFt. Na determinação da água não evaporável por termogravimetria, um desses processos de secagem deve ser adotado (DAY, 1981; GALLIAS, 1982; LILKOV et al., 1997; KATYAL et al., 1998). Entretanto, TAYLOR (1984) afirma que a perda de massa que ocorre nessas condições equivale àquela que ocorre em aquecimento até 170°C em condições semelhantes às estabelecidas na Tabela 5.10. Dessa forma, nesta pesquisa, considerou-se como massa de água não evaporável aquela liberada durante o aquecimento das pastas entre as temperaturas de 170 e 1000°C. Para evitar equívocos de nomenclatura, convencionou-se, neste trabalho, chamar essa variável de *água liberada acima de 170°C* (A_{170}).

Como o grau de hidratação do cimento pode, também, ser estimado a partir da quantificação do hidróxido de cálcio formado (COOK et al., 1976a; BEN-DOR et al., 1985), foram correlacionados os resultados obtidos pelos dois métodos.

5.3.4 Difractometria de raios-X

a) Considerações gerais sobre a técnica

A difração de raios-X permite a identificação das fases cristalinas que compõem materiais à base de cimento e a obtenção de informações sobre suas características cristalográficas. Pode-se, também, quantificar fases cristalinas e amorfas presentes no material em estudo, por meio de métodos especiais.

O ensaio de difração de raios-X consiste, basicamente, na incidência de um feixe de raio-X monocromático na amostra em estudo. Os sucessivos planos atômicos das diversas células unitárias que compõem a estrutura cristalina das fases presentes na amostra produzem um efeito de difração dos raios-X em várias direções. Entretanto, devido às interações entre as ondas da radiação X produzidas pelas células unitárias, aparece um feixe difratado de raios-X somente nas direções em que os efeitos de células vizinhas entre si provocarem uma interferência construtiva completa. Essas direções são representadas por picos nos diagramas de difração (SOUZA SANTOS, 1989).

As condições de difração de raios-X por uma família de planos cristalográficos são definidas pela lei de Bragg (MOORE e REYNOLDS Jr., 1989):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.4)$$

onde d é a distância entre os sucessivos planos do cristal (denominada distância ou espaçamento interplanar), θ é o ângulo de difração (ângulo formado pelo plano atômico e os feixes incidente e refletido), n é um número inteiro de comprimento de onda, e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. O ângulo θ é determinado durante a análise. Conhecido λ , os valores de d podem ser calculados, permitindo, assim, a identificação das fases cristalinas presentes.

Os diagramas de difração de raios-X são registrados em um sistema de eixos xy , sendo o eixo das ordenadas formado pela intensidade do raio-X difratado (intensidade de contagens por segundo, c.p.s.¹⁰), e o eixo das abscissas formado pelos valores de 2θ . A posição dos picos do difratograma está relacionada aos espaçamentos interplanares da fase, ou seja, aos parâmetros da célula unitária. A intensidade relativa dos picos está relacionada ao tipo de átomo do retículo e seu número de ocupação na célula unitária (BORBA, 2000).

BORBA (2000) descreve oito métodos diferentes para a quantificação de fases cristalinas por difração de raios-X, apresentando as vantagens e desvantagens de cada um (métodos: direto, padrão interno, *matrix flushing* de Chung, processo adiabático de Chung, padrão externo, adição, adição generalizada e Rietveld). Em todos, a quantificação é feita a partir da medida da intensidade de um ou mais picos da(s) fase(s) de interesse.

Segundo HURST et al. (1997), a precisão de análise quantitativa de pós por raios-X depende da precisão da medida da intensidade de difração, e também da interpretação dos dados de intensidade. CULLITY, citado por BORBA (2000), ressalta que é essencial a medição da intensidade integrada (área sob o pico), e não apenas o ponto máximo de intensidade, já que variações ocorridas no formato do pico podem indicar mudanças ocorridas na estrutura da fase. KLUG e ALEXANDER, citados pela mesma autora, sugerem a ponderação do valor máximo da intensidade do pico pela largura a meia altura.

b) Procedimento experimental adotado

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados com os seguintes objetivos: Identificação das principais fases cristalinas; determinação dos teores de fases anidras nas pastas de cimento endurecidas; e determinação da quantidade de hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento.

Os ensaios foram realizados em equipamento Philips X'Pert, localizado no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de níquel instalado na ótica secundária, potência de 40kV e 30mA, fenda de divergência de 1° e fenda de recebimento de 0,1mm. As amostras foram rotacionadas durante as leituras, para minimizar efeitos de orientação preferencial dos cristais.

¹⁰ c.p.s. = counts per second (contagem por segundo)

Para o estabelecimento das condições de ensaio e critérios de análise dos resultados, foi realizado um levantamento bibliográfico sobre análises quantitativas de fases em materiais à base de cimento por difração de raios-X. Esse levantamento é sumarizado na Tabela 5.12. A Tabela 5.13 apresenta as condições experimentais adotadas neste trabalho.

Segundo HURST et al. (1997), o pó ideal para análise quantitativa por raios-X é aquele que apresenta todas as partículas entre 0,2 e 5 μ m de diâmetro. Entretanto, tendo em vista a dificuldade de peneiramento das pastas modificadas com polímero em peneiras de malha tão fina, optou-se, neste trabalho, pela análise de amostras com partículas de diâmetro um pouco superior, como mostra a Tabela 5.13. O diâmetro do porta-amostras utilizado é de 28 mm. O passo e o tempo de passo escolhidos para a análise quantitativa permitem a obtenção de espectros com boa definição, tendo em vista a duração da análise e os prazos estabelecidos. Os intervalos de leitura da análise quantitativa englobam os ângulos de difração dos principais picos da alita, belita, calcita e hidróxido de cálcio.

O método de análise quantitativa de Chung, conhecido como *matrix-flushing* (CHUNG, 1974) foi selecionado nesta pesquisa por ser de fácil execução, possuir boa repetibilidade e possuir sensibilidade satisfatória para baixos teores de fase cristalina (BORBA, 2000). O método foi desenvolvido a partir das equações de Klug e Alexander (KLUG e ALEXANDER *apud* CHUNG, 1974), precursores da análise quantitativa, pela remoção dos coeficientes de absorção de massa (μ) das equações por meio do emprego de um agente *flushing*, que pode ser qualquer composto puro que inexista na amostra em estudo. Devido à sua pureza, estabilidade e disponibilidade, o coríndon (α -Al₂O₃) foi escolhido nesta pesquisa como agente *flushing*. Além disso, não existe sobreposição com picos importantes do cimento até 2 θ de 60°. O mesmo coríndon foi adotado pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS, 1981) para determinação de Intensidades de Referência (I/I_c) de misturas binárias feitas com um material puro, onde I e I_c são as intensidades dos picos mais fortes do material puro e do coríndon, respectivamente, em uma mistura com relação 1:1 em massa.

Tabela 5.12 – Condições experimentais adotadas por pesquisadores para análises quantitativas por difração de raios-X em materiais à base de cimento.

FONTE	Dimensões das partículas do pó	Método de análise quantitativa	Varredura (passo/tempo de passo)	Radiação Voltagem Corrente	Fendas de divergência e de recebimento	Padrão ou agente flushing
DYCZEC e TAYLOR (1971)		Padrão interno	1,0°/20 min	CuK α 32kV 20 mA	1,00° 0,2 mm	Fluorita (CaF ₂)
ADAMS et al. (1998)			2,0°/60 seg 0,02°	CuK α 45kV 40 mA	2 e 4 mm 1 e 0,2 mm	
ASH et al. (1993)	80% $\phi < 5\mu\text{m}$ 20% $5\mu\text{m} < \phi < 10\mu\text{m}$	Padrão interno	0,05°/30 seg	CuK α		Anatase (TiO ₂)
BEZJAK e JELENIC (1971)	$\phi < 15\mu\text{m}$	Padrão interno	0,125°/60 seg	CuK α 40kV 20 mA	1,00° 0,2 mm	Fluorita (CaF ₂)
GOLLOP e TAYLOR (1994)		Padrão interno		CuK α		Rutilio (TiO ₂)
GUTTERIDGE (1984)	$\phi < 5\mu\text{m}$	Padrão interno	0,05°/20 seg	CuK α 40kV 30 mA		Rutilio (TiO ₂)
LEWIS et al. (1995)		Padrão interno	0,04°/2 seg			Rutilio (TiO ₂)
LIANG e MINGSHU (1995)	$\phi < 5\mu\text{m}$	Chung	0,02°/5 seg	CuK α 40kV 100 mA	1,00° 0,15 mm	Coríndon (α -Al ₂ O ₃)
MANSOUTRE e LE QUEUX (1996)	$\phi \cong 5\mu\text{m}$	Padrão interno e Rietveld	0,03°/15 seg	CuK α		Coríndon (α -Al ₂ O ₃)
MIDGLEY (1979)	$\phi < 5\mu\text{m}$	Padrão interno	0,125°/60 seg	CuK α 40kV 20 mA	1,00° 0,1 mm	Rutilio (TiO ₂)
ODLER e ABDUL-MAULA (1984)			0,02°/40 seg	CuK α 28kV 320 mA		
OMOTOSO et al. (1996)	$\phi < 5\mu\text{m}$	Padrão interno	0,05°/10 seg	CuK α 40kV 110 mA		Rutilio (TiO ₂)
SAGRERA (1984)	$5\mu\text{m} < \phi < 10\mu\text{m}$					
SAGRERA-MORENO (1985)		Chung	0,02°/0,8 seg	CuK α 40kV 50 mA		Coríndon (α -Al ₂ O ₃)
TAYLOR et al. (1985)	$\phi < 90\mu\text{m}$	Padrão interno	1,0°/60 seg	CuK α		Coríndon (α -Al ₂ O ₃)
YANG (1996)		Padrão interno	0,1°/5 seg	37,5kV 40 mA		KCl
ZÜRZ e ODLER (1987)	$\phi < 32\mu\text{m}$	l ₀₀₁ /l ₁₀₁ Ca(OH) ₂		CuK α		

Tabela 5.13 – Condições experimentais adotadas nos ensaios de DRX.

Condições adotadas nas análises quantitativas	Condições adotadas nas análises qualitativas
Passo: 0,02° Tempo de passo: 5 segundos Intervalos de leitura: $2\theta = 24,5^\circ$ a $36,5^\circ$ $2\theta = 42$ a $44,5^\circ$ Tamanho das partículas do pó: 100% $\phi < 10\mu\text{m}$	Passo: 0,05° Tempo de passo: 1 segundo Intervalo de leitura: $2\theta = 5^\circ$ a 70° Tamanho das partículas do pó: 100% $\phi < 10\mu\text{m}$

A equação de Chung para análise quantitativa de fases é (CHUNG, 1974):

$$X_i = \frac{X_c}{k_i} \cdot \frac{I_i}{I_c} \quad (5.5)$$

onde: X_i = teor da fase i na amostra

X_c = teor de coríndon na amostra

I_i = intensidade dos raios-X difratados por um determinado plano cristalográfico da fase i na amostra, ou área do pico de difração

I_c = intensidade dos raios-X difratados por um determinado plano cristalográfico do coríndon na amostra, ou área do pico de difração

$k_i = \frac{I_i}{I_c}$ de uma mistura binária da fase i pura com coríndon na proporção 1:1 em massa

Para a determinação de k_i (ou k_{CH}), foi preparada uma mistura binária na proporção 1:1 (em massa) de coríndon e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A., e realizadas análises empregando os parâmetros especificados na Tabela 5.13. Os planos cristalográficos $(10\bar{1}1)$ e $(10\bar{1}0)^{11}$ do hidróxido de cálcio, com espaçamentos interplanares (d) de 2,63 Å e 3,11 Å, respectivamente, foram escolhidos para quantificação, considerando-se o que segue:

- O pico de difração referente ao plano de clivagem (0001) do hidróxido de cálcio é intenso (70% do pico principal) e aparece isolado nos espectros de difração das pastas ($d = 4,90$ Å), ou seja, distante de outros picos que possam distorcer sua quantificação. Entretanto, como os cristais de hidróxido de cálcio apresentam orientação preferencial segundo esse plano, as quantidades da fase obtidas por meio da medida da intensidade deste pico apresentaram elevada dispersão (16,5%) em testes preliminares, o que inviabilizou seu emprego para a quantificação.
- O plano $(10\bar{1}1)$ do hidróxido de cálcio é o que difrata os raios-X com maior intensidade (100%), estando menos sujeito à dispersão. Em análises preliminares realizadas, os teores de hidróxido de cálcio obtidos por meio da quantificação da intensidade deste pico

¹¹ Índices de Miller-Bravais ($hkil$): descrevem todos os possíveis planos dos sistemas hexagonais, onde são considerados quatro eixos, três dos quais coplanares. O índice l está relacionado à soma dos dois primeiros: $h + k = -l$ (VAN VLACK, 1994).

apresentaram baixo coeficiente de variação (1,79%). Apesar de ser recomendada por diversos autores a quantificação dos picos pela área, optou-se em quantificá-lo pela altura devido a essa pequena dispersão, e também por haver sobreposição parcial deste pico com o pico $d = 2,60 \text{ \AA}$ da alita e belita, o que viria a distorcer os resultados da análise.

- c) O plano (10•0) do hidróxido de cálcio ($d = 3,11 \text{ \AA}$), apesar de difratar raios-X com intensidade bem inferior aos picos $10\bar{1}1$ e 0001 (20%), não apresenta sobreposição com quaisquer outras fases hidratadas ou anidras do cimento. Por esse motivo, a quantificação do hidróxido foi feita, também, por meio da determinação da área e da intensidade deste pico de difração.

Os planos do coríndon com d igual a 2,55 e 3,48 \AA foram empregados como referência para a quantificação do hidróxido de cálcio pelos planos (10 $\bar{1}1$) e (10•0), respectivamente, sendo que o critério de escolha empregado foi o de proximidade com o pico da fase em estudo.

A quantificação do carbonato de cálcio (calcita) possibilitaria verificar a ocorrência de carbonatação das amostras. Entretanto, como há sobreposição do seu principal pico de difração (104)¹² com o pico referente ao plano com $d = 3,022 \text{ \AA}$ da alita, e pelo fato de seus outros planos difratarem raios-X com intensidade muito baixa, a quantificação da calcita não foi realizada.

Para a determinação da intensidade (altura) ou área (integração) dos picos de difração, foram descontadas as contagens de *background* e de material amorfo na base dos picos, com auxílio do programa computacional *X'Pert Graphics & Identify Versão 1.2a*.

Os valores de k_{CH} obtidos, para aplicação na equação de Chung, são apresentados na Tabela 5.14. As condições experimentais adotadas constam da Tabela 5.13 (condições para análise quantitativa).

Tabela 5.14 – Valores de k_{CH} .

d Fase pura (\AA)		Plano cristalográfico	Coríndon d (\AA)	Valores de k_{CH}			Média
				Repetição			
				1	2	3	
d_{CH}	2,63	$10\bar{1}1$	2,55	1,42	1,34	1,23	1,33 ^a
	3,11	$10\bar{1}0$	3,48	0,51	0,52	0,52	0,51 ^a
	3,11	$10\bar{1}0$	3,48	0,88	0,83	0,86	0,86 ^b

^a quantificação pelas intensidades dos picos

^b quantificação pelas áreas dos picos

¹² Os índices de Miller para carbonatos romboédricos, como é o caso da calcita, implicam na designação hkl , mas como a série romboédrica é isoestrutural, somente a designação hkl é necessária para o mesmo espaço interplanar em cada mineral (MOORE e REYNOLDS, 1989).

Para acompanhar a cinética da dissolução das fases anidras do cimento nas pastas e, com isso, estimar o grau de hidratação, as intensidades dos picos referentes aos espaçamentos interplanares de 3,03 Å, 2,77 Å, 2,74 Å e 2,60 Å foram determinadas, e a intensidade do pico de difração do plano $d = 2,55$ Å do coríndon foi adotada como referência. Entretanto, os teores absolutos das fases anidras não foram determinados, pelos seguintes motivos:

- a) Todos os picos das principais fases anidras do cimento (alita, belita, C_3A e C_4AF), com intensidade suficiente para a quantificação durante o progresso da hidratação, apresentam sobreposição total com picos de outras fases anidras.
- b) Seria necessária a síntese de fases anidras puras para a determinação dos valores de k . Por ser esta uma atividade extremamente laboriosa, optou-se pela apresentação dos resultados em função dessa constante ($\%/k$).

As pastas de cimento foram misturadas e curadas conforme descrito no item 5.3.1. O tratamento dado aos corpos de prova variou em função da idade da análise. Os corpos de prova destinados a análises aos 28 e 90 dias foram fragmentados ao atingirem essas idades e congelados em nitrogênio líquido, por imersão. Próximo à realização dos ensaios, os fragmentos foram descongelados em vácuo (-750 mmHg) durante 2 horas para remoção do gelo/água. Após a secagem em vácuo, os fragmentos foram imersos em álcool etílico e moídos, primeiramente em moinho de bolas durante 60 minutos (volume do moinho = 350 cm³, 32 bolas de alumina com diâmetro aproximado de 10mm), e posteriormente em moinho composto por pastilhas de ágata, durante 50 minutos. A pasta assim obtida foi peneirada em peneira de náilon com abertura de 10 μ m, e o material passante foi submetido à secagem em estufa à vácuo (T = 40°C, pressão = -686 mmHg). O pó resultante foi mantido congelado em nitrogênio líquido até a data do ensaio. Por sua vez, os corpos de prova destinados a análises aos 3 dias de idade passaram por fragmentação e secagem à vácuo ao atingirem essa idade, sendo pulverizados conforme descrição anterior e congelados no mesmo dia. Optou-se pelo congelamento do pó, e não dos fragmentos com 3 dias de idade, para acelerar as operações de secagem, minimizando a possibilidade de ocorrência de hidratação, já que nesta idade as reações se desenrolam rapidamente.

No dia do ensaio, o pó congelado foi submetido a 2 horas de vácuo (-750mmHg) para remoção do gelo/água. Após isso, o agente *flushing* (coríndon) foi misturado a seco ao pó das pastas, com auxílio do conjunto almofariz/pistilo de ágata, no interior de um balão de polietileno preenchido com gás N₂ para evitar a carbonatação das mesmas. A proporção da mistura entre pó da pasta e coríndon foi de, aproximadamente, 6:1 em massa.

Para colocação das amostras pulverizadas no porta-amostras, adotou-se a técnica de preenchimento e compactação do pó pela parte posterior do porta-amostras, que minimiza a

possibilidade de orientação preferencial de cristais de fases predispostas a isso (GUTTERIDGE, 1984; MOORE e REYNOLDS Jr., 1989; ASH et al., 1993; OMOTOSO et al., 1996). Todas as amostras foram preparadas por um único operador, visando reduzir a variabilidade dos resultados.

5.3.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

a) Considerações gerais sobre a técnica

A radiação de infravermelho faz parte do espectro eletromagnético, entre as regiões visível e de microondas. Radiações com frequência entre 10.000 e 100 cm^{-1} são absorvidas pelas moléculas e convertidas em energia de vibração molecular. Se houver variação do momento dipolar da molécula, as vibrações podem ser captadas pelo espectrômetro de infravermelho.

No espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), a radiação, gerada pelo aquecimento de um filamento, é dividida em dois feixes. Um espelho móvel gera um feixe de comprimento variável, enquanto outro espelho, fixo, gera um feixe de comprimento constante. Os feixes são então combinados, e o resultado é uma série oscilatória de combinações construtivas ou destrutivas, ou seja, um interferograma, que é transformado em um espectro completo de infravermelho por transformada de Fourier. Essa radiação passa pela amostra, resultando no espectro final (SILVERSTEIN et al., 1991).

Obtém-se, no ensaio, um espectro que é resultante de vários fenômenos relativos à vibração rítmica molecular, que depende de dois tipos de movimento (vibrações):

- Estiramento (*stretching*): movimento rítmico no plano da ligação entre os átomos, causando aumento e redução da distância interatômica. Em moléculas triatômicas, as vibrações de estiramento podem ser simétricas (as distâncias interatômicas aumentam ou diminuem de forma igual e simultânea) ou assimétricas (as distâncias interatômicas variam de forma desigual).
- Deformação (*bending*): movimento com mudança no ângulo de ligação com um átomo ou movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula. Esse movimento pode acontecer *no plano* que engloba todas as ligações, ou nos planos das ligações individuais, quando é chamado de movimento *fora do plano*. Geralmente, a energia associada à vibração de deformação é menor que para vibração de estiramento.

O espectro é formado por bandas, cuja posição é dada em função do comprimento de onda (Å ou μm) ou do número de onda (cm^{-1}), que é proporcional à energia de vibração. A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância, que é a relação entre a energia

radiante transmitida pela amostra e a energia radiante incidente na amostra, ou em absorvância, que é obtida pelo logaritmo, na base 10, do inverso da transmitância (SILVERSTEIN et al., 1991).

A posição da banda no espectro está relacionada à força de ligação: ligações mais fortes resultam em bandas de número de onda maior. A geometria e a massa do átomo, a eletronegatividade e o grau de ordenação das moléculas também influenciam a posição da banda no espectro (BORBA, 2000).

Da mesma forma que os raios-X difratados, cada substância tem um espectro característico de infravermelho, que pode servir para análises quantitativas e qualitativas. Por isso, a espectroscopia de infravermelho tem se mostrado uma eficiente ferramenta para estudar a influência de diversos fatores no processo de hidratação do cimento. Segundo LEHMANN e DUTZ (1960), o método permite a observação direta da combinação com a água, da absorção de CO₂ e das mudanças estruturais de silicatos e aluminatos durante a hidratação do cimento. Os efeitos da adição de superplastificantes e outros produtos orgânicos também podem ser estudados por essa técnica.

b) Procedimento experimental adotado

Foram realizadas análises qualitativas com objetivo de complementar a caracterização microestrutural das pastas de cimento modificadas com os polímeros EVA e HEC. Foi empregado um equipamento Perkin Elmer modelo 16PC por transformada de Fourier (FT-IR), localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

As análises por infravermelho foram realizadas em pastas de cimento, com idade de 28 dias, submetidas à cura mista. Fragmentos de cada pasta foram moídos com auxílio do conjunto almofariz/pistilo de ágata. O pó assim obtido foi peneirado em peneira com abertura de malha de 38µm. Cerca de 1mg de material passante na peneira foi, então, misturado a 80-100mg de KBr, e a mistura foi compactada à vácuo, formando pastilhas transparentes.

O KBr é um composto que apresenta razoável higroscopicidade, o que pode causar o aparecimento das bandas da água nos espectros de amostras não adequadamente secas (HUNT, 1960). Para evitar esse problema, o mesmo foi permanentemente mantido em dessecador evacuado contendo sílica-gel como corpo de chão.

Para evitar a carbonatação das amostras, as operações de moagem e peneiramento foram realizadas no interior de um balão de polietileno preenchido com gás N₂. Até o momento do ensaio, as amostras foram também armazenadas em dessecador evacuado contendo sílica-gel como corpo de chão. Durante o ensaio, não houve acondicionamento da atmosfera no interior do equipamento.

Os espectros foram traçados dentro do intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , e a intensidade das bandas foi expressa em transmitância (%T).

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

a) Considerações gerais sobre a técnica

O princípio da microscopia eletrônica de varredura é a emissão e incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra a ser analisada, que interage com o feixe incidente e emite diversos sinais. Esses sinais, se convenientemente detectados e analisados, podem fornecer informações e imagens da amostra. A imagem é formada pelo método de varredura, ou seja, o feixe de elétrons percorre a amostra e, em cada momento, apenas um ponto da amostra interage, fornecendo sinais que são captados. Como a varredura é suficientemente rápida, a imagem é contínua para o olho humano (GOODHEW e HUMPHREYS, 1988).

O feixe de elétrons penetra na amostra e atinge um volume de amostra que depende da energia desse feixe e do número atômico médio das fases da amostra. Materiais menos densos permitem maior penetração do feixe incidente. Segundo REGOURD e HORNAIN (1975), são quatro os tipos de interação que a amostra tem com o feixe de elétrons: a) difusão elástica com os núcleos dos átomos, que gera os elétrons retroespalhados e raios-X; b) difusão elástica com os elétrons dos átomos, que é desprezível; c) difusão inelástica com os núcleos, também desprezível; e d) difusão inelástica com os elétrons combinados, devido aos choques com os átomos da amostra. Essa última interação gera os elétrons secundários e raios-X. Os elétrons secundários possuem baixa energia (inferior a 50 eV), e permitem a análise da morfologia da microestrutura em duas ou três dimensões (MARUSIN, 1995). Os elétrons retroespalhados possuem energia superior à dos elétrons secundários, e o retroespalhamento depende do número atômico médio das diferentes fases da amostra. Por isso, permitem a distinção entre diferentes fases da amostra a partir de diferenças no contraste da imagem gerada. Os fótons X permitem identificar e determinar a concentração de elementos químicos na amostra, pois existe uma correlação entre o comprimento de onda desses raios e o número atômico do elemento. A intensidade do raio permite estimar a concentração do elemento.

Para ser analisada, a amostra deve estar seca e a superfície de análise deve ser condutora. No caso de materiais à base de cimento, é necessário o seu recobrimento com uma fina película de material condutor, sendo ouro e carbono os mais comuns. Durante o recobrimento e análise, a amostra é submetida a alto vácuo, o que pode provocar alterações na sua estrutura, especialmente nas primeiras idades de hidratação do cimento.

Para análise de materiais à base de cimento, a voltagem de aceleração do feixe de elétrons normalmente é de 15 ou 20 kV (MARUSIN, 1995).

b) Procedimento experimental adotado

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios-X para análise química (EDAX). O equipamento está localizado no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Para as análises, foram moldados corpos de prova prismáticos (5 x 25 x 50 mm) das pastas de cimento, em molde de silicone. Tendo em vista a pequena quantidade de materiais, as misturas foram realizadas manualmente, por meio de manipulação de sacos de polietileno contendo os materiais (água, cimento e polímeros) no seu interior. Foram respeitadas as etapas de repouso durante 15 minutos e remistura antes da moldagem. Imediatamente após a moldagem, os corpos de prova foram armazenados no interior dos aquários descritos em 5.3.1, a 75% de umidade relativa, 23°C de temperatura e ausência de CO₂. O desmolde foi realizado após 40 horas da moldagem, e os corpos de prova permaneceram no interior dos aquários até a idade de 21 dias, quando foram, então, rompidos transversalmente e submetidos à secagem sob vácuo durante 24 horas.

As superfícies de ruptura transversal, de evaporação e em contato com o molde foram recobertas, para a análise, por uma camada de ouro com espessura aproximada de 100 a 200 Å, cujo objetivo é conferir maior condutividade elétrica superficial à amostra.

A Tabela 5.15 apresenta os teores de polímeros empregados nas pastas analisadas. Em todas, foi usada água de-ionizada numa relação de 0,4 em relação à massa de cimento.

Tabela 5.15 – Teores de HEC e EVA (% em relação à massa de cimento) nas pastas analisadas por MEV.

PASTA	HEC (%)	EVA (%)
1	0	0
2	0	10
3	0	20
4	0,5	0
5	1	0
6	0,5	10
7	1	20

Não foi buscada representatividade estatística na aquisição das imagens, tendo em vista o elevado custo do ensaio. A análise química por EDAX também não teve qualquer objetivo de quantificação, mas foi realizada para auxílio na identificação das fases observadas.

5.3.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio

a) Considerações gerais sobre a técnica

Dentre as técnicas empregadas para determinação da distribuição de diâmetro de poros de materiais à base de cimento, a mais comum é a intrusão de mercúrio, que tem como base a aplicação de pressão sobre um fluido não molhante (mercúrio, no caso) para que penetre nos poros da amostra. São feitas medições acumuladas do volume de mercúrio forçado a entrar na amostra à medida que a pressão sobre ele é gradativamente elevada (JONES e BERARD, 1997). As pressões são convertidas em diâmetros equivalentes de poros através da forma *Washburn* da equação de LaPlace (COOK e HOVER, 1993),

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p}, \quad (5.6)$$

onde d é o diâmetro equivalente dos poros preenchidos pelo mercúrio, γ é a tensão superficial do mercúrio, θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e as paredes dos poros, e p é a pressão aplicada pelo equipamento para a intrusão do mercúrio no interior da amostra. Além do formato dos poros, assumido como cilíndrico na grande maioria dos casos (índice 4 na equação de Washburn), normalmente são arbitrados os valores de γ , θ e densidade do mercúrio. Esses valores, entretanto, podem ser determinados experimentalmente.

A aplicação da pressão não deve ser contínua, já que o mercúrio é um líquido viscoso, necessitando de um intervalo de tempo para preencher poros vazios. O tempo permitido ao escoamento do mercúrio sob pressão depende do volume de poros a serem preenchidos, seu comprimento, diâmetro e formato. Assim, o tempo de equilíbrio entre cada patamar de pressão é um parâmetro importante do ensaio a ser definido. Em materiais com poucos poros ou com poros que são rapidamente preenchidos, esse tempo pode ser pequeno. Por outro lado, materiais com poros alongados e/ou tortuosos demandam mais tempo para preenchimento completo. Assim, um tempo de equilíbrio maior entre cada patamar de pressão gera um deslocamento das curvas para poros maiores, já que permite que uma maior quantidade de mercúrio penetre na amostra. Obviamente, esse efeito é mais pronunciado quanto mais alongados e tortuosos forem os poros da amostra (WEBB e ORR, 1997). É importante ressaltar que, quando é definido um tempo de equilíbrio muito longo, ocorre o aquecimento do mercúrio com conseqüente dilatação térmica, e os resultados podem indicar extrusão de mercúrio ao invés de intrusão.

COOK e HOVER (1993) enumeram uma série de correções e suposições que devem ser aplicadas para que se tenha informações válidas sobre a estrutura de poros de materiais à base de cimento a partir dos resultados de intrusão de mercúrio. Além de suposições a respeito do ângulo de contato, formato dos poros e tensão superficial do mercúrio, os autores

enumeram como fontes de erro das medidas: expansão do equipamento, compressão do mercúrio e compressão dos poros vazios das amostras sob altas pressões. Para minimizar os primeiros dois efeitos, normalmente se realiza uma corrida branca no equipamento (sem amostra) nas mesmas condições dos ensaios, e os dados da corrida branca são subtraídos dos dados brutos dos ensaios. Correções para compressão da parte da amostra não preenchida por mercúrio no decorrer do ensaio não são simples, uma vez que existem poucos dados na literatura sobre índices de compressibilidade de materiais à base de cimento. Obviamente, o efeito é mais intenso para pressões elevadas. Os autores citam, também, correções nos valores de pressão aplicada devido à altura de coluna de mercúrio no interior do capilar do penetrômetro, sendo que, para valores acima de 50 kPa, as correções são negligenciáveis.

Uma das grandes críticas ao método se deve à suposição de que os poros têm formato cilíndrico (diâmetro constante ao longo do seu comprimento), e o que fica determinado é o diâmetro da entrada do poro, e não o diâmetro do poro propriamente dito, que pode ser diversas vezes maior. Além disso, as elevadas pressões necessárias para a intrusão do mercúrio no interior dos poros podem causar danos na estrutura interna das amostras, distorcendo os resultados. Entretanto, apesar de a porosimetria por intrusão de mercúrio não representar de forma real a microestrutura de materiais como pastas, argamassas e concretos, os resultados podem ser indiretamente relacionados à mesma, servindo como um bom suplemento para caracterização detalhada da microestrutura com ênfase na porosidade (SARKAR, 1992). Além disso, o método permite análises comparativas das características da estrutura de poros entre diversas amostras.

b) Procedimento experimental adotado

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi adotada nesta pesquisa para o estudo da estrutura de poros das pastas puras e modificadas com polímeros HEC e EVA. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microestrutura (LME) do Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da EPUSP. Foi empregado um porosímetro da marca Micromeritics, modelo Auropore III 9420, capaz de aplicar uma pressão máxima de intrusão de 414 MPa.

Para o estabelecimento do método de obtenção das amostras, determinação dos parâmetros de ensaio e adoção de valores não determinados experimentalmente, foi realizado um extenso levantamento bibliográfico sobre a análise da estrutura de poros de materiais à base de cimento por intrusão de mercúrio. A Tabela 5.16 apresenta, de forma bastante resumida, as informações obtidas. Observa-se que há pequena variação entre os valores de γ empregados pelos pesquisadores, resultando em pequenas discrepâncias entre resultados de diferentes pesquisas (COOK e HOVER, 1991). Entretanto, os valores de θ variam muito - de

116° (Tabela 5.16) a 180° (CUNHA NETO, 1992) para pastas de cimento endurecidas, e como a equação (5.6) considera o cosseno do ângulo de contato, as diferenças são maximizadas.

Experimentos realizados para determinação do ângulo de contato entre o mercúrio e pastas de cimento são reportados na literatura (HEARN e HOOTON, 1992; WINSLOW e LIU, 1990; COOK e HOVER, 1991), e os valores obtidos variam dentro de uma faixa larga (116 a 150°). GOOD, citado por TAYLOR (1990), afirma que, na ausência de dados experimentais diretos, é melhor assumir um ângulo de contato de 130°.

Além do formato cilíndrico dos poros, admitiu-se: tensão superficial do mercúrio (γ) igual a 0,485 N/mm², densidade do mercúrio igual a 13,5413 g/cm³ (correspondente a uma temperatura de 22°C mantida no laboratório) e ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido igual a 130°. O tempo de equilíbrio entre cada patamar de pressão foi mantido constante em 60 segundos, tanto para alta quanto para baixa pressão.

Como se observa na Tabela 5.16, é usual a realização de ensaios de porosimetria em fragmentos de corpos de prova submetidos à compressão, ou em amostras obtidas da serragem de corpos de prova íntegros. Entretanto, é importante considerar que, no primeiro caso, pode haver o desenvolvimento de microfissuras nas amostras, causando distorções dos resultados de porosidade. De fato, HEARN e HOOTON (1992) relataram o aparecimento de um grande pico nas curvas de distribuição de tamanho de poros referente a um raio em torno de 1 μ m, atribuído à existência de porosidade externa entre os grãos da pasta. Resultados semelhantes foram obtidos por KLEMM e KLEMM (1997a) e SILVA et al. (1999).

Na presente pesquisa, as amostras foram obtidas de corpos-de-prova com idade de 28 dias, preparados e curados conforme descrito no item 5.3.1. Para tanto, os mesmos foram fatiados com auxílio de serra adiamantada em cortadeira de precisão, sendo retiradas quatro fatias de espessura $1,0 \pm 0,2$ mm de pontos diferentes de cada corpo de prova. Para resfriamento da serra e amostra, o corte foi feito com álcool etílico P.A. (absoluto). Após o corte, os discos obtidos foram imersos no álcool e limpos em ultrassom durante 20 minutos, para remoção da pulverulência superficial. Os discos foram então fragmentados manualmente e imediatamente imersos no álcool, onde permaneceram durante, pelo menos, 6 dias, para remoção da água do sistema.

Tabela 5.16 - Parâmetros de ensaios adotados por diversos pesquisadores.

AUTOR (ES)	Dados da amostra e preparo			θ γ Hg (N/mm ²)
	Tipo	Forma e massa	Secagem da amostra	
BAGER e SELLEVOLD (1975)	pasta de cimento	Fragmentos e pó	6 dias em dessecador com sílica-gel; 1 semana em estufa a 107°C	117°
COOK e HOVER (1999)	pasta de cimento	Cubos serrados; Aresta = 13 ± 1 mm	<i>D-drying</i> por 27 a 29 dias	130° 0,48
FELDMAN (1984)	pasta de cimento com adições	Discos serrados, Diâmetro = 32 mm; Espessura = 1,3 mm	Vácuo seguido de estufa a vácuo a 105 °C por 24 horas	130°
FELDMAN e BEAUDOIN (1991)	pasta de cimento	Fatias serradas, Espessura = 1,3 mm	Substituição por solventes (metanol e isopropanol); ou secagem a vácuo; ou estufa à vácuo; ou <i>D-drying</i> ; tempos variados	130°
HEARN e HOOTON (1992)	pasta de cimento	Fragmentos de ensaio de compressão e amostras serradas	Imersão das amostras saturadas em isopropanol; vácuo por 16 horas; remoção do álcool; vácuo até constância de massa	140°
JOHN (1995)	pasta de cimento de escória	Fatias serradas; Espessura = 1,2 mm; Massa ~ 1 g	Imersão em isopropanol por 10 dias; secagem em estufa a vácuo a 50°C por 18 horas; dessecador	130° 0,485
KHATIB e WILD (1996)	pasta de metacaolim	Amostras quebradas; Massa = 1 a 2 g		140°
KLEMM e KLEMM (1997a)	argamassa modificada com MHEC e PVAc	Fragmentos de ensaio de compressão		130°
LASKAR et al. (1997)	concreto	Fragmentos de ensaio de compressão; Massa = 18 g	Estufa a 105 - 110°C por 24 horas; dessecador	117° 0,484
LIU e WINSLOW (1995)	pasta de cimento		Estufa a 105°C por 24 horas	116° 0,48
MANGAT et al. (1994)	pasta de cimento com adições	Massa = 0,8 a 2,5 g		142° 0,486
MARCHAND et al. (1996)	concreto	Massa = 6 g	Estufa a 110°C por 48 horas	116°
MIDGLEY e ILLSTON (1983)	pasta de cimento		Estufa a vácuo, T=105°C	140° 0,48
OHAMA et al. (1991)	argamassa modificada com EVA e outros polímeros	Discos serrados	<i>D-drying</i>	
RAY et al. (1996)		Fragmentos de ensaio de compressão	Vácuo de 0,005 mmHg a 25°C	140° 0,48
SHI (1996)	argamassas de escória ativadas com álcalis	Fragmentos de ensaio de compressão	Imersão em nitrogênio líquido por 2 a 3 minutos, seguida de liofilização	140° 0,48
SU et al. (1995)	argamassa modificada com polímero	Fragmentos de ensaio de compressão	Vácuo de 0,5 mbar até constância de massa	141° 0,485
WINSLOW e LIU (1990)	pasta, argamassa e concreto	Amostra serrada; 4 g para concreto; 1,5 g para argamassa; 0,8 g para pasta	Estufa a vácuo, T=105°C	116°
WINSLOW et al. (1994)	concreto		Estufa a 105°C	116°
WU et al. (1996)	concreto autoclavado	Fragmentos de ensaio de compressão; Massa = 1,5 a 2,5 g	Imersão em metanol por 14 dias, seguida de estufa a 105°C por 24 horas	130°

Previamente ao teste, os fragmentos foram removidos do álcool e secos em estufa à vácuo (-486 mmHg, 40°C) durante 25 horas, sendo então armazenados em dessecador contendo sílica-gel até o momento do ensaio. A massa aproximada de cada amostra foi de cerca de 1,0g, sendo constituída de diversos fragmentos de discos de pasta serrados, com espessura em torno de 1mm. Este procedimento é uma variação do método recomendado por FELDMAN e BEAUDOIN (1991), pois a temperatura recomendada pelos autores para a secagem (100°C) poderia causar degradação dos polímeros presentes nas pastas. Segundo os autores, a secagem das amostras pela técnica de substituição da água por solvente é a mais adequada por não causar tensões excessivas nos capilares das pastas na retirada da água. Os autores afirmam, também, que o tempo de vácuo e a temperatura de aquecimento não têm grande influência na distribuição de poros.

c) Critérios de análise dos resultados

Para a análise dos resultados, foi feito o agrupamento dos valores brutos de mercúrio introduzido (volume de mercúrio introduzido por unidade de massa da amostra - ml/g) em quatro faixas diferentes de diâmetro de poros, que podem ser relacionadas às propriedades macroscópicas das pastas, como mostra a Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Classificação do tamanho de poros em pastas de cimento hidratadas e propriedades da pasta afetadas.

Designação	Diâmetro de poro	Propriedades afetadas
Porosidade das fases hidratadas ("gel")	< 10 nm	Retração e fluência
Capilares médios	10 - 50 nm	Resistência, permeabilidade, fluência e retração a altas UR
Capilares grandes	50 nm - 1µm	Resistência e permeabilidade
Capilares grandes e ar incorporado	> 1µm	Resistência

Essa classificação foi estabelecida após levantamento bibliográfico sobre os critérios de análise adotados por diversos pesquisadores, resumido na Tabela 5.18, juntamente com comentários sobre as propriedades afetadas. Apesar de não se observar limites rígidos entre as faixas de poros, parece haver um consenso de que poros com diâmetro maior que 50 nm afetam principalmente a permeabilidade e resistência da pasta, enquanto que as deformações por retração e fluência são governadas principalmente por poros com diâmetro menor que 50 nm. Além disso, a maioria dos autores é unânime em afirmar que 10 nm é a máxima dimensão dos poros existentes nas fases hidratadas do cimento.

As faixas de poros mostradas na Tabela 5.17 associam-se aos valores de pressão pela equação de Washburn (5.6), indicadas na Tabela 5.19. Devido a alguns problemas técnicos

ocorridos durante a aplicação do último estágio de pressão, a máxima pressão considerada para a análise estatística dos resultados foi 375,7 MPa, relacionadas a poros de diâmetro 3.9nm para o ângulo de contato considerado (130°).

Foi empregada a análise de variâncias (ANOVA) aos resultados obtidos. Os teores de EVA e HEC (% em relação à massa de cimento), o método de cura (seca ou mista) e a pressão aplicada pelo porosímetro (relacionada ao diâmetro de poro pela equação de Washburn) foram considerados como fatores controláveis (variáveis independentes). A variável dependente foi o volume de mercúrio introduzido por unidade de massa da amostra (ml/g), agrupado nas quatro faixas de diâmetro de poro descritas na Tabela 5.17. A Tabela 5.20 sumariza as nomenclaturas adotadas para as variáveis.

Os resultados brutos dos ensaios permitiram o traçado de gráficos que correlacionam *volume incremental de Hg x diâmetro* (curvas diferenciais). A partir dos resultados brutos, foi possível determinar o diâmetro crítico ou de percolação (*threshold diameter*), que é o maior diâmetro de poro a partir do qual a intrusão de mercúrio se torna contínua (MASSAZZA, 1998). De acordo com COOK e HOVER (1999), esse diâmetro pode dar uma indicação melhor das características de permeabilidade e difusão da pasta. Ele pode ser obtido também das curvas incrementais de volume introduzido, no ponto em que há um rápido aumento da $\Delta V/\Delta d$ (FELDMAN e BEAUDOIN, 1991). Os resultados de porosidade total e diâmetro crítico também foram submetidos à análise de variâncias. O diâmetro crítico foi determinado pelo critério de Massazza, tendo sido considerada como intrusão contínua aquela superior a 0,0004 ml/g (valor incremental). Para essas análises, os teores de EVA e HEC (% em relação à massa de cimento) e o tipo de cura (seca e mista) foram considerados variáveis independentes.

Tabela 5.18 - Critérios de análise de resultados de porosimetria reportados na literatura - aproximação com propriedades e comentários.

AUTOR	FAIXAS DE DIÂMETRO DE PORO ESTUDADAS	PROPRIEDADES AFETADAS e/ou COMENTÁRIOS
FELDMAN e BEAUDOIN (1991)	$\phi < 100 \text{ nm}$ $\phi < 10 \text{ nm}$	
HUANG (1997)	$\phi > 50 \text{ nm}$	Grandes poros capilares; prejudicam a resistência e impermeabilidade da pasta
	$10 < \phi < 50 \text{ nm}$	Poros capilares médios; prejudicam a resistência e impermeabilidade da pasta
	$\phi < 10 \text{ nm}$	Poros do gel; importantes para a retração por secagem
JENNINGS e TENNIS (1994)	$\phi < 10 \text{ nm}$	Porosidade do gel (inteiramente contida dentro do C-S-H)
JOHN (1995)	$\phi < 30 \text{ nm}$	
	$\phi < 3 \text{ nm}$	Principalmente espaço interlamelar do C-S-H
	$3 < \phi < 30 \text{ nm}$	
KHATIB e WILD (1996)	$\phi < 20 \text{ nm}$	
	$\phi > 20 \text{ nm}$	
KLEMM e KLEMM (1997a)	$\phi < 300 \text{ nm}$ $300 < \phi < 3000 \text{ nm}$ $\phi > 3000 \text{ nm}$	
MANGAT et al. (1994)	$\phi > 100 \text{ nm}$	
	$\phi < 100 \text{ nm}$	
MEHTA e MONTEIRO (1994)	$0,5 < \phi < 2,5 \text{ nm}$	Espaço interlamelar do C-S-H (modelo de Feldman e Sereda); pode afetar retração por secagem e fluência
	$5 < \phi < 50 \text{ nm}$	Capilares pequenos (microporos); água retida por tensão capilar; afeta retração por secagem
	$\phi > 50 \text{ nm}$	Capilares grandes (macroporos); água livre; efeito prejudicial à resistência e impermeabilidade
MINDESS e YOUNG <i>apud</i> JENNINGS (1988)	$100 < \phi < 1000 \text{ }\mu\text{m}$	Poros esféricos de ar incorporado; afetam resistência
	$50 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ }\mu\text{m}$	Grandes poros capilares; a água não sofre efeitos da tensão superficial; afetam resistência, permeabilidade e retração a altas umidades relativas
	$10 < \phi < 50 \text{ nm}$	Poros capilares médios; efeitos moderados da tensão superficial; afetam resistência, permeabilidade e retração a altas umidades relativas
	$2,5 < \phi < 10 \text{ nm}$	Capilares pequenos ("gel"); tensão superficial elevada; afetam retração a 50% de umidade relativa
	$0,5 < \phi < 2,5 \text{ nm}$	Microporos; a água está fortemente absorvida; não há formação de meniscos; afetam retração e fluência
	$\phi < \sim 0,5 \text{ nm}$	Microporos interlamelares; água estrutural; afetam retração e fluência
SU et al. (1995)	$\phi > 1000 \text{ nm}$	Ar incorporado durante o preparo
	$1 < \phi < 100 \text{ }\mu\text{m}$	Efeito importante na permeabilidade
	$0,1 < \phi < 1 \text{ }\mu\text{m}$	
	$30 < \phi < 100 \text{ nm}$	
	$\phi < 30 \text{ nm}$	Pequenos poros
VOCKA et al. (2000)	$2 < \phi < 4 \text{ nm}$	Nanoporos (porosidade do C-S-H interno)
	$20 < \phi < 30 \text{ nm}$	Microporos (porosidade do C-S-H externo)
	$\phi > 30 \text{ nm}$	Macroporos (porosidade capilar)
WU et al. (1996)	$\phi > 50 \text{ nm}$	Afetam permeabilidade e durabilidade

Tabela 5.19- Pressões associadas às faixas de poros estudadas.

Diâmetro	Pressão média associada (MPa)	Pressão máxima (MPa)
3,9 - 10 nm	231,5	375,7
10 - 50 nm	80,4	142,9
50 nm - 1 μm	10,0	28,6
> 1 μm	0,2	1,6

Tabela 5.20 - Variáveis envolvidas no experimento.

Designação	Variável independente (fator)	Níveis
A	Teor de EVA (% da massa de cimento)	0, 10 e 20
B	Teor de HEC (% da massa de cimento)	0, 0,5 e 1
C	Método de cura	Seca e Mista
D	Faixas de tamanho de poro	1: $\phi < 10\text{nm}$ 2: $10\text{nm} < \phi < 50\text{nm}$ 3: $50\text{nm} < \phi < 1\mu\text{m}$ 4: $\phi > 1\mu\text{m}$

5.3.8 Permeabilidade ao gás N₂

a) Considerações gerais sobre a técnica

Segundo DULLIEN (1992), o termo “permeabilidade” define a condutividade de um fluido Newtoniano em um meio poroso, e seu valor pode mudar de acordo com as propriedades do fluido e com o mecanismo de permeação. Assim, para a caracterização de um meio poroso com respeito à permeação de um fluido qualquer, é mais correto considerar a *permeabilidade específica* (k), denominada aqui simplesmente de *permeabilidade*, pois seu valor é definido unicamente pela estrutura porosa. Para um fluxo estável, unidirecional e suficientemente lento, a permeabilidade é definida pela lei de Darcy:

$$Q = (kA / \mu)(\Delta P / L), \quad (5.7)$$

onde Q é a vazão do fluido, A é a área da seção transversal da amostra, L é o comprimento da amostra na direção do fluxo, ΔP é a diferença de pressão entre as duas faces da amostra ($P_2 - P_1$), e μ é a viscosidade do fluido.

Líquidos e gases podem ser empregados para medidas de permeabilidade de materiais porosos. Entretanto, Dullien ressalta que os líquidos podem alterar a estrutura porosa do material em estudo, alterando assim sua permeabilidade. Por exemplo, no caso de materiais à base de cimento, a água pode dissolver parcialmente e carrear o hidróxido de cálcio presente, levando a alterações na microestrutura do material.

No caso de fluxo de gases, tanto o volume deslocado quanto a velocidade de deslocamento podem variar de uma face à outra da amostra devido à compressibilidade do gás. Como a equação de Darcy (5.7) assume que esses parâmetros são constantes, é

necessário integrar sua forma diferencial, considerando que o produto entre pressão e velocidade é constante ao longo da amostra para condições normais e temperatura constante. Dessa forma, a lei de Darcy toma a seguinte forma (DULLIEN, 1992):

$$v = -(k/\mu)(P_2^2 - P_1^2)/(2P_2L) = (k/\mu)(P_M/P_2)(\Delta P/L), \quad (5.8)$$

onde $v = Q/A$ e $P_M = (P_1 + P_2)/2$.

O fenômeno de escorregamento das moléculas de gás ao longo das paredes dos poros também deve ser considerado por contribuir para o seu fluxo total (SAHIMI, 1995). Esse efeito passa a ser mais expressivo quando o livre caminho médio das moléculas do gás for da mesma ordem de magnitude que o diâmetro do poro. Para maiores diâmetros, a velocidade de escorregamento vai se tornando menos importante. O efeito de escorregamento das moléculas de gás ao longo das paredes dos poros é expresso pela equação de *Klinkenberg* (DULLIEN, 1992):

$$vP_2L\mu/(\Delta PP_m) = k[1 + (b/P_m)], \quad (5.9)$$

onde b é uma constante característica tanto do fluido quanto do meio poroso.

Os valores obtidos em ensaios de permeabilidade (termo à esquerda da equação (5.9)), plotados em função de $1/P_m$, alinham-se em uma reta com inclinação bk que intercepta o eixo das ordenadas em k .

b) Procedimento experimental adotado

Nesta pesquisa, optou-se pelo estudo da permeabilidade das pastas a um gás, pois, conforme comentado anteriormente, a água poderia causar dissolução de algumas fases presentes na pasta de cimento hidratada, alterando sua microestrutura. Além disso, existe possibilidade de o filme de EVA sofrer redispersão quando em contato com a água, o que viria a alterar substancialmente a permeabilidade das pastas modificadas com esse polímero.

Optou-se pelo gás N_2 devido à sua disponibilidade, baixos risco e toxicidade, e baixo custo.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas de Materiais (LMPT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, onde foi desenvolvido um aparato no qual as amostras foram submetidas à passagem do gás sob pressão conhecida, mostrado na Figura 5.12.

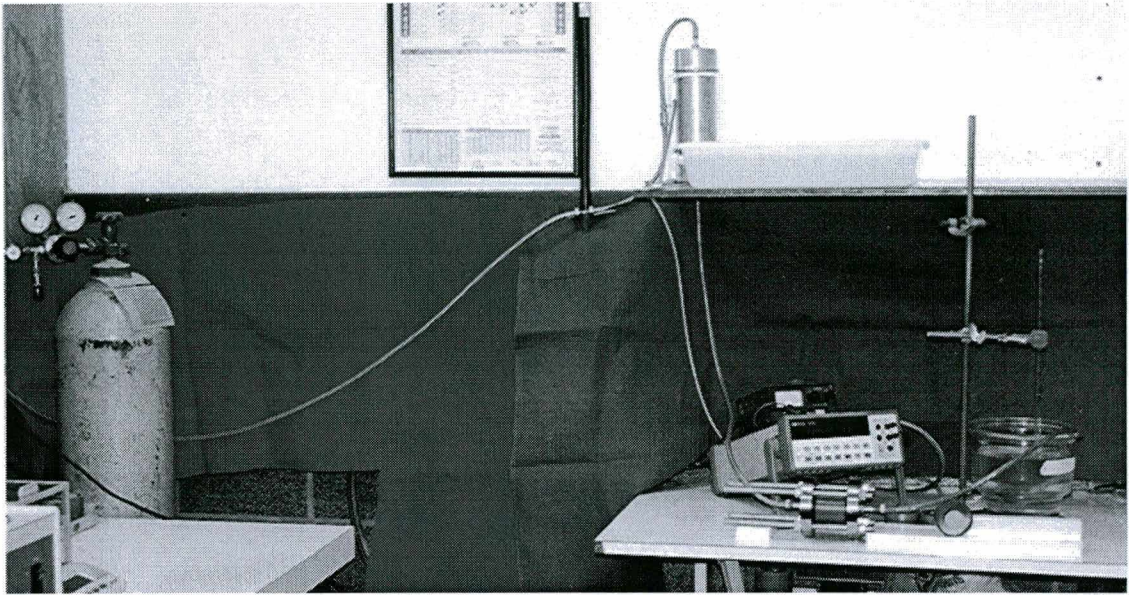


Figura 5.12 – Aparato para ensaio de permeabilidade ao gás N_2 .

Aos 28 dias de idade, os corpos-de-prova foram embutidos em resina epóxica, serrados, lixados e limpos durante 15 minutos em equipamento de ultrassom com álcool etílico. As amostras assim confeccionadas foram submetidas a vácuo contínuo de -750mmHg durante 90 minutos, sendo então embaladas em filme de PVC até o momento do ensaio, a fim de evitar carbonatação e trocas de umidade com o meio ambiente.

O teor de umidade da amostra é um parâmetro de ensaio que afeta de forma significativa o fenômeno de transporte de um fluido. A água pode se dispor em camadas ao longo das superfícies internas de vazios capilares e microfissuras da pasta, vindo a reduzir o fluxo de gás no seu interior. No caso de saturação do material com água, o fluxo de gás desaparece (KROPP, 1997).

Os métodos de acondicionamento de amostras comumente adotados para a realização de ensaios de permeabilidade podem ser enquadrados em duas categorias (YSSORCHE-CUBAYNES e CARCASSES, 1997): (i) secagem das amostras durante tempo padronizado e (ii) manutenção em ambiente com temperatura e umidade constantes até que seja atingido um estado hídrico de equilíbrio com o meio ambiente e uniforme na amostra.

O acondicionamento das amostras ensaiadas nesta pesquisa pode ser considerado como uma combinação das duas categorias citadas, pois as amostras permaneceram em ambiente estanco a 23°C e 75% UR até os 28 dias de idade (supõe-se que tenham atingido equilíbrio hídrico com o meio), sendo então submetidas a uma secagem por tempo padronizado (90 minutos em vácuo contínuo de -750 mmHg).

Para cada pasta, foram ensaiadas, pelo menos, duas amostras retiradas de corpos-de-prova diferentes, mas moldados simultaneamente (mesma mistura). Para cada amostra, foram

realizadas duas medidas em três ou quatro diferentes níveis de pressão, objetivando o traçado de uma reta em um sistema de eixos *permeabilidade x inverso da pressão média (1/Pm)*, permitindo assim considerar o efeito de Klinkenberg (escorregamento das moléculas do gás nas paredes dos poros) no fluxo de N₂ no interior da amostra.

O valor da permeabilidade (k) pode ser obtido para diferentes valores de pressão média (Pm), a partir da equação da reta resultante do ensaio. Nesta pesquisa, considerou-se uma pressão média de 1,5 atmosferas para determinação de k.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios das pastas de cimento são apresentados neste capítulo, que está dividido conforme o tipo de ensaio, na mesma ordem de descrição adotada nos sub-itens 5.3.2 a 5.3.8 do Capítulo 5. A exposição dos resultados obtidos em cada ensaio foi dividida em *Apresentação dos resultados*, onde os mesmos são descritos, sejam quantitativos ou qualitativos, na forma de textos, gráficos e tabelas. A seguir, são apresentadas as *Discussões* sobre esses resultados, onde se busca atribuir explicações ao comportamento observado a partir de ponderações, comparações, informações existentes na literatura consultada, e conhecimento desenvolvido ao longo do trabalho. Ao final de cada item, são apresentadas as *Principais conclusões*, respectivas de cada ensaio. Quando pertinente, são feitos comentários sobre correlações entre os resultados de dois ou mais ensaios.

6.1 CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO

6.1.1 Apresentação dos resultados

As curvas de taxa de liberação ou fluxo de calor por massa de cimento (W/kg), plotadas em função do tempo, são mostradas na Figura 6.1 e os resultados numéricos são apresentados na Tabela 6.1. Observa-se que a adição dos polímeros não altera o perfil típico de curvas de condução de calor de hidratação de pastas de cimento Portland, ou seja, em todas as curvas foi observado um pico inicial, intenso e agudo, seguido de um patamar referente ao período de indução. O final do período de indução culmina com o início do período de aceleração do pico principal, que apresenta configuração arredondada, mais ou menos alargada, e com intensidade máxima (altura) inferior ao pico inicial.

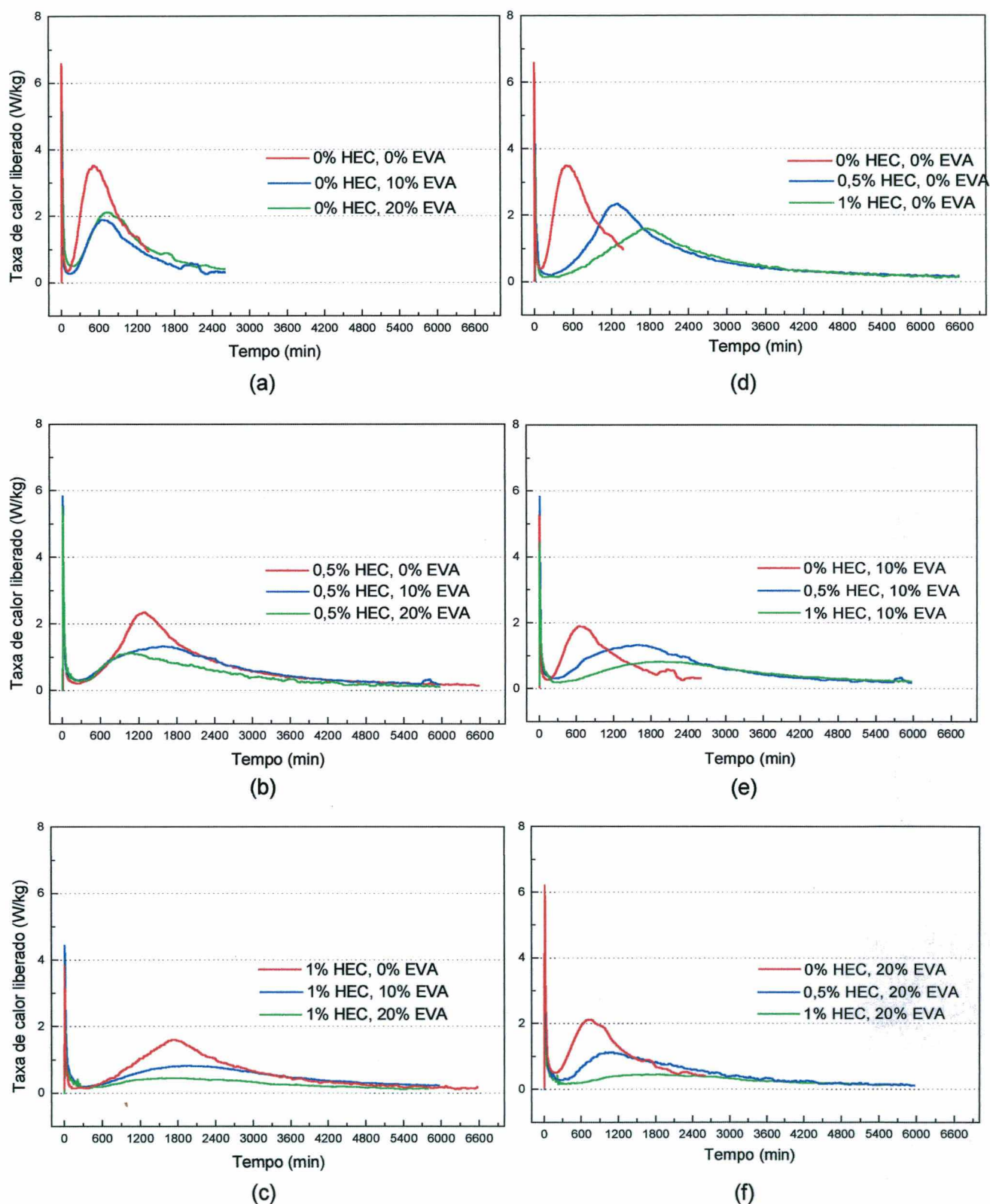


Figura 6.1 - Curvas de calorimetria de condução de pastas de cimento Portland modificadas com polímeros – efeito da adição de EVA em pastas puras (a) e em pastas com 0,5% (b) e 1% de HEC (c), e efeito da adição de HEC em pastas puras (d) e em pastas com 10% (e) e 20% de EVA (f).

Tabela 6.1 – Resultados numéricos relativos às curvas de fluxo de calor liberado na hidratação do cimento na presença de EVA e HEC.

HEC (%)	EVA (%)	Duração do período de indução (horas : minutos)	Inclinação da curva no período de aceleração	Pico principal	
				Fluxo máximo (W/kg)	Tempo p/fluxo max. (horas : minutos)
0	0	2:00	0,0128	3,49	8:23
0	10	3:03	0,0047	1,89	11:06
0	20	3:21	0,0043	2,11	12:06
0,5	0	5:45	0,0032	2,35	21:21
0,5	10	4:54	0,0011	1,32	26:39
0,5	20	5:39	0,0016	1,13	17:42
1	0	6:45	0,0012	1,61	28:51
1	10	5:12	0,0006	0,83	32:30
1	20	5:35	0,0004	0,45	28:03

A análise da figura e tabela permite observar que, independentemente do teor de EVA nas pastas, o HEC prolonga o período de indução, reduz a taxa de liberação de calor no período de aceleração e reduz a taxa máxima no pico principal. Os efeitos são mais intensos para maiores teores de HEC: teores elevados chegam a triplicar os intervalos de tempo que caracterizam as curvas de liberação de calor durante as reações de hidratação do cimento.

O efeito do EVA, de uma maneira geral, também é de reduzir a cinética das reações, mas o copolímero atua, principalmente, na redução da altura do pico principal. O efeito do aumento do teor de EVA no calor liberado parece depender da quantidade de HEC presente: na ausência desse polímero, a elevação do teor de EVA de 10 para 20% aumenta, de forma leve, a altura do pico principal. O oposto é observado nas pastas que contêm também o polímero celulósico. Aquelas com os máximos teores dos dois polímeros são as que apresentam as menores taxas de liberação de calor.

Na Tabela 6.2 são apresentados os valores de calor total liberado (valores acumulados) durante o tempo de hidratação estudado das pastas de cimento na presença dos polímeros, e na Figura 6.2 são apresentadas as curvas obtidas para todas as pastas. Para o cálculo dos valores da tabela e figura, foi descontada a parcela de calor produzida nos primeiros minutos da hidratação, responsável pelo pico inicial, conforme comentado em 5.3.2. Devido a alguns problemas técnicos ocorridos no decorrer dos ensaios da pasta pura e das pastas com EVA, a aquisição dos dados foi interrompida previamente aos demais. Assim, a comparação dos efeitos dos polímeros em todas as pastas só é possível até 20 horas após a adição de água.

Observa-se que, nas pastas que contêm HEC, o efeito do EVA na redução da quantidade total de calor liberado só se faz sentir depois de transcorridas 15 horas de hidratação do cimento, independentemente do teor do copolímero. Em pastas puras, o EVA reduz a quantidade de calor a partir de cerca de 3 horas de hidratação. Por sua vez, a redução do calor gerado na presença de HEC passa a ser perceptível a partir das primeiras horas de

mistura. Comparando os efeitos dos dois polímeros na quantidade de calor, conclui-se que as pastas que contêm apenas HEC apresentam um grau de hidratação maior que as pastas que contêm apenas EVA, até a idade analisada, enquanto que as pastas que contêm os teores mais elevados de ambos os polímeros são as que liberam a menor quantidade de calor acumulado.

Tabela 6.2 – Calor total liberado nas primeiras idades de hidratação do cimento na presença de EVA e HEC.

HEC (%)	EVA (%)	Calor total liberado após ... horas (kJ/kg)										
		2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
0	0	2,94	18,69	78,20	123,47	151,09						
0	10	2,21	7,73	35,61	66,63	87,60	102,01	112,01	121,55	127,42		
0	20	4,14	11,09	40,08	76,62	103,40	121,44	135,87	145,92	154,76		
0,5	0	1,63	4,63	15,49	39,64	79,66	116,09	142,28	162,51	178,52	191,21	201,63
0,5	10	2,42	6,14	17,64	35,85	57,40	80,82	103,64	122,96	139,54	152,68	163,47
0,5	20	2,13	5,37	16,87	35,40	54,94	71,77	86,20	99,19	109,99	119,20	126,60
1	0	1,06	2,84	7,74	17,92	34,77	58,35	87,01	111,60	130,68	145,97	158,80
1	10	1,60	3,82	8,76	17,02	28,28	41,76	56,36	70,95	84,94	97,56	108,81
1	20	2,18	4,09	7,42	13,14	20,51	28,40	36,42	44,20	51,34	58,20	64,61

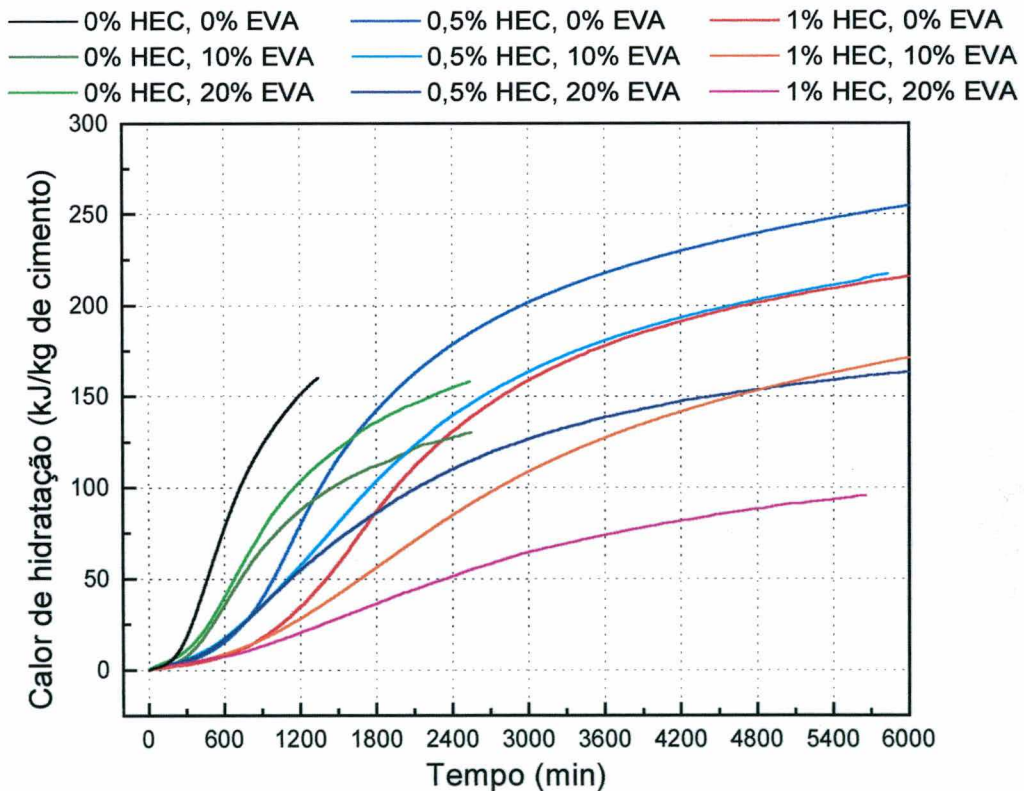


Figura 6.2 - Curvas de calor total liberado na hidratação das pastas de cimento.

Os gráficos da Figura 6.3 foram traçados para análise do efeito da adição de EVA no calor acumulado do cimento em dado momento. O tempo, em horas, é representado no eixo x.

No eixo y é plotada a inclinação da reta que correlaciona o calor acumulado (J) com o teor de EVA. Maiores valores de y ($\Delta J/\Delta EVA$, em módulo) representam maior intensidade de variação - aumento ou redução - da quantidade de calor liberado. O sinal negativo representa redução da quantidade de calor com a adição de EVA.

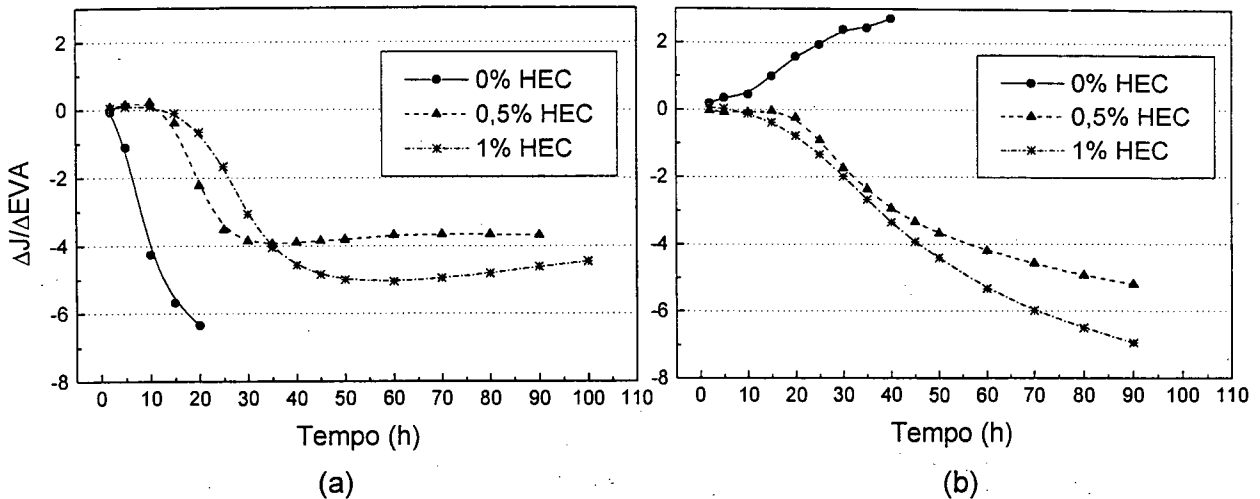


Figura 6.3 – Gráficos que mostram o efeito da variação do teor de EVA entre 0 e 10% (a) e entre 10 e 20% (b) na quantidade de calor de hidratação, em função do tempo.

A adição de 10% de EVA em pastas puras reduz o calor total liberado a partir de duas horas de mistura (Figura 6.3-a). Adicionando-se mais EVA, as reações são aceleradas, ou seja, o calor total liberado aumenta em todas as idades analisadas (Figura 6.3-b). O efeito global da adição de 20% do copolímero em uma pasta pura é de aceleração das reações até 3 horas de hidratação e, após isso, o efeito é de retardo. Na presença de HEC, o efeito do EVA é alterado. Quando são adicionados 10% do copolímero, o calor total liberado pelas reações aumenta, de forma leve, até 10 horas de hidratação, quando passa então a diminuir. Teores adicionais reduzem a cinética das reações.

Independentemente da presença de EVA, o efeito do HEC é de reduzir, de forma expressiva, a quantidade de calor gerado pelas reações de hidratação do cimento. Entretanto, observa-se uma inversão desse efeito quando é adicionado 0,5% de HEC em pastas que contêm 10% de EVA, a partir da 35ª hora.

De forma semelhante à figura anterior, foram traçados os gráficos da Figura 6.4. Observa-se que a diminuição do calor de hidratação causada pela presença de 0,5% de HEC nas pastas é pequena nas primeiras cinco horas de hidratação do cimento, sendo, entretanto, mais intensa em pastas que não contêm EVA. Esse efeito vai se tornando mais forte com o decorrer do tempo até atingir um pico entre 15 e 30 horas, cuja posição exata depende do teor do copolímero (Figura 6.4-a). Após isso, há tendência à inversão do efeito, ou seja, gradativamente, com o decorrer do tempo, o HEC passa a causar aumento da quantidade de

calor liberado nas reações de hidratação do cimento, sendo o efeito mais intenso para menores teores de EVA nas pastas. Infelizmente, a interrupção precoce do ensaio de calorimetria da pasta pura prejudicou a análise, e não permite que conclusões adicionais sejam obtidas.

O aumento do teor de HEC de 0,5 para 1% em relação à massa de cimento (Figura 6.4-b) causa redução adicional do calor de hidratação já depois de transcorrida uma hora de reação com a água, mas o efeito se torna mais intenso a partir de sete horas de hidratação, independentemente do teor de EVA. A presença de 1% de HEC nas pastas tem efeito máximo de redução do calor a partir de 25 horas de hidratação. A presença do copolímero parece retardar e prolongar esse efeito. Essa influência do EVA é mais intensa se o mesmo estiver presente no sistema em grandes quantidades.

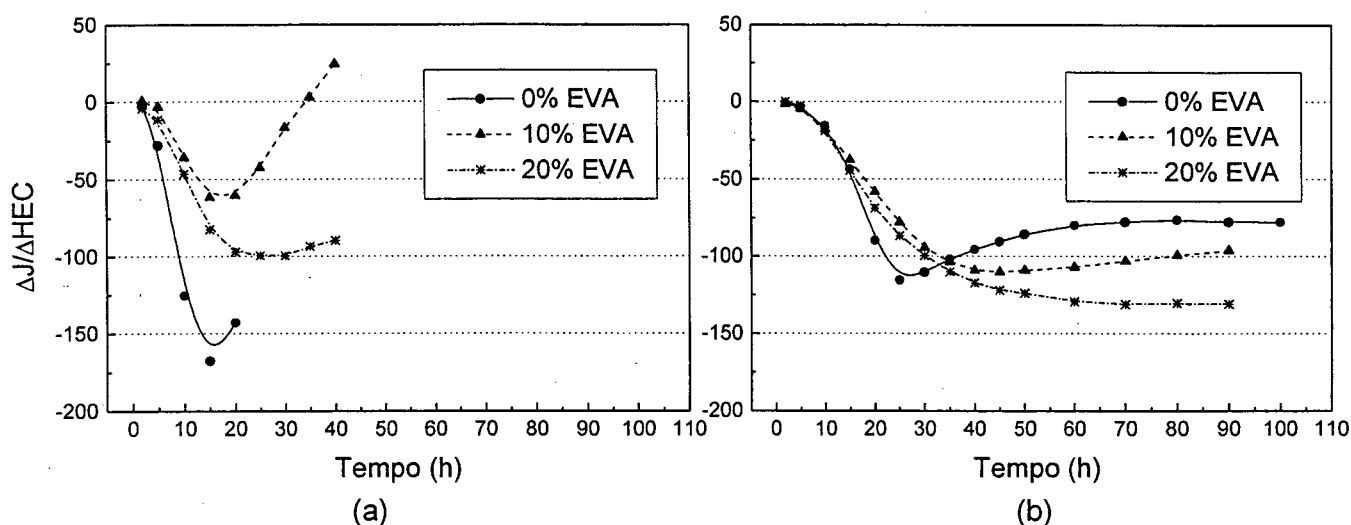


Figura 6.4 – Gráficos que mostram o efeito da variação do teor de HEC entre 0 e 0,5% (a) e entre 0,5 e 1% (b) na quantidade de calor de hidratação, em função do tempo.

Em nenhum momento, o aumento do teor de HEC de 0,5 para 1% parece causar elevação da quantidade de calor produzido na hidratação do cimento com o passar do tempo, contrariamente ao observado quando se adiciona 0,5% do polímero às pastas. Depois de transcorridas 50 horas, praticamente não há variação na intensidade da sua ação.

6.1.2 Discussão

Ambos os polímeros exercem influência significativa nas reações de hidratação do cimento, expressas pela liberação de calor.

O EVA aumenta a cinética da hidratação nas primeiras horas de reação, especialmente se presente em teores elevados. Isso se deve, provavelmente, à sua ação plastificante, ou seja, ele pode reduzir a tensão superficial da fase aquosa e causar dispersão das partículas sólidas, favorecendo a defloculação dos grãos de cimento (UCHIKAWA, 1994). Com isso, há

maior área de contato entre fases anidras do cimento e água, o que causa aumento da taxa de dissolução, confirmando as afirmações feitas por outros pesquisadores sobre o efeito genérico de látices poliméricos (COLLEPARDI, 1984; CHANDRA e OHAMA, 1994; KARDON, 1997; AITCIN e BARON, 1997). Além disso, como as partículas do copolímero apresentam dimensões bastante reduzidas quando dispersas na água (entre 1 e 8 μm – Tabela 5.3), é possível que as mesmas atuem como pontos preferenciais para a nucleação das fases hidratadas, encurtando o período de indução. Esse efeito é comentado por TAYLOR et al. (1984) quando pós inertes estão presentes nas misturas, e justificaria o maior calor de hidratação com aumento do teor do copolímero para 20% na ausência do HEC.

O efeito do copolímero inverte depois de transcorridas algumas horas de hidratação, quando passa a causar diminuição da quantidade de calor produzido, ou seja, as reações tornam-se mais lentas. A partir das informações obtidas na literatura consultada, apresentadas no item 3.2 do Capítulo 3, pode-se descrever, da seguinte forma, a ação do EVA na redução da cinética da hidratação:

- a) Logo após a mistura com água e cimento, as partículas do copolímero vão sendo gradativamente adsorvidas na superfície das partículas anidras do cimento, o que dificulta o acesso de água às mesmas, prejudicando sua dissolução. De acordo com UCHIKAWA (1994), a adsorção pode ocorrer a nível químico ou físico.
- b) Pode haver adsorção das partículas poliméricas também sobre os núcleos das fases hidratadas formados durante o período de indução, tornando necessário um maior nível de supersaturação iônica na solução para o desenvolvimento desses núcleos. Por consequência, há aumento da duração do período de indução e aumento dos tempos de pega.
- c) O EVA aumenta a viscosidade da fase aquosa¹, reduzindo a mobilidade dos íons, que levam mais tempo para chegar aos locais de precipitação das fases hidratadas. Além disso, as partículas poliméricas podem retardar a difusão iônica na solução, pois representam obstáculos a serem ultrapassados, tornando mais tortuosos os caminhos dos íons (ZENG et al., 1996). Esses dois fatores podem fazer com que a concentração iônica permaneça alta na solução, o que reduz a taxa de dissolução das fases anidras, já que a concentração iônica é a força motriz para esse fenômeno (TAYLOR, 1990).
- d) Eventuais interações químicas entre EVA e os íons do cimento dissolvidos na água de poro podem, também, ser responsáveis pelo retardo das reações de hidratação. Se forem consumidos íons importantes nessas interações, como Ca^{2+} , por exemplo, torna-se necessário um intervalo de tempo maior para que seja atingida a supersaturação iônica suficiente para o crescimento dos núcleos das principais fases hidratadas do cimento, tais

¹ Segundo OHAMA (1984) e a partir de observação visual.

como hidróxido de cálcio e C-S-H, devido à diminuição da concentração iônica na solução. Por outro lado, a redução da concentração iônica na solução pode causar aumento da taxa de dissolução das fases anidras. O efeito final – retardo ou aceleração do período de indução – vai depender da preponderância de um ou outro efeito.

O álcool polivinílico (PVA), presente no EVA como protetor coloidal das suas partículas, também afeta a cinética da hidratação, provavelmente pelos mesmos motivos comentados nos itens a, b, c e d (SINGH e RAI, 2001).

O HEC causa expressivo aumento da duração do período de indução e, por consequência, aumenta significativamente os tempos de pega, independentemente da presença de EVA. Não há evidências de que o HEC aumente a taxa de dissolução das fases anidras nos primeiros estágios da hidratação, ao contrário do observado para o EVA. As hipóteses descritas anteriormente nos itens a, b e c para a ação do EVA também podem ser adotadas para explicar o mecanismo de ação do HEC na cinética da hidratação do cimento, com algumas diferenças, discutidas a seguir.

Por aumentar de forma muito expressiva a viscosidade da fase aquosa², gerando uma gelificação, o HEC provavelmente tem sua ação mais concentrada na redução da mobilidade iônica na solução. Além disso, é provável que haja, também, uma dificuldade maior na solubilização das fases anidras do cimento na água, pois a mesma se encontra aprisionada.

De acordo com EDMEADES e HEWLETT (1998), os polímeros celulósicos também interagem com os íons Ca^{2+} em solução, o que poderia resultar em maior taxa de dissolução das fases anidras. Entretanto, COLLEPARDI (1984) lembra que os compostos formados podem apresentar alta instabilidade, garantindo que a concentração iônica seja mantida alta. Esse pode não ser o caso dos produtos da interação entre EVA e o cimento em hidratação, tendo em vista o pequeno efeito do copolímero na duração do período de indução.

Devido ao aumento da viscosidade, o HEC pode não favorecer a hidratação por dissolução/precipitação, pois a mobilidade iônica é bastante reduzida. É mais provável que a precipitação se dê mais próxima à superfície dissolvida. Pelo mesmo motivo, o HEC pode favorecer o desenvolvimento de reações topoquímicas, ou seja, reações que ocorrem diretamente na superfície das partículas anidras.

Apesar de não terem sido obtidos resultados que permitam a comparação da quantidade de calor total liberado pelas pastas ao final do período de desaceleração, é possível concluir, a partir da análise do perfil das curvas de calorimetria das Figuras 6.1-a, 6.1-d e 6.2, que o grau de hidratação do cimento nas pastas que contêm apenas HEC supera o grau de hidratação das pastas com EVA depois de transcorridas algumas dezenas de horas da mistura

² Segundo KHAYAT (1998) e a partir de observação visual.

com água. De fato, o HEC aumenta a quantidade total de calor se presente em até 0,5% em relação à massa de cimento, especialmente com baixos teores de EVA, provavelmente devido a sua capacidade de reter água, o que assegura maior grau de hidratação do cimento. Por outro lado, maiores teores de HEC provavelmente resultam em aumento adicional da viscosidade da fase aquosa, tornando-se preponderante o efeito de retardo das reações por redução da mobilidade iônica.

6.1.3 Conclusões

A partir dos ensaios de calorimetria de condução realizados, foi possível concluir que:

- a) A adição dos polímeros HEC e EVA em pastas de cimento Portland não altera o perfil típico de curvas de calorimetria de condução de pastas de cimento, mas altera a cinética da hidratação do cimento.
- b) O polímero HEC mostrou significativo poder de retardo das reações de hidratação do cimento e, por consequência, dos tempos de pega, devido, principalmente, ao aumento expressivo da viscosidade da fase aquosa, o que reduz a mobilidade iônica. É provável que a adsorção física ou química das partículas poliméricas na superfície das fases anidras e hidratadas do cimento acentue o efeito de retardo. Por outro lado, há aumento do calor total liberado após algumas dezenas de horas de hidratação com baixos teores do polímero, devido à maior retenção de água, o que assegura maior grau de hidratação do cimento.
- c) O copolímero EVA exerce efeito inicial de aceleração das reações, invertendo sua ação depois de transcorridas algumas horas. De uma maneira geral, o EVA causa leve aumento da duração do período de indução e redução da quantidade de calor gerado na hidratação, provavelmente devido a fenômenos de adsorção na superfície das fases anidras e hidratadas. Eventuais interações químicas entre EVA e íons do cimento em solução podem contribuir para esse efeito.
- d) O efeito da adição de EVA em pastas com HEC só se faz sentir, em termos de calor total liberado, depois de transcorridas cerca de 15 horas de hidratação. O efeito é de redução da quantidade de calor. As curvas de fluxo de calor indicaram que o copolímero não afeta, de forma apreciável, o tempo de início de pega do cimento em pastas com HEC.
- e) De uma maneira geral, os efeitos de um polímero estão condicionados à presença do outro. Isso indica que, provavelmente, ocorrem interações físicas e/ou químicas entre HEC e EVA nos sistemas estudados. A presença conjunta dos dois polímeros em pastas de cimento tem grande influência na cinética da hidratação, transformando o pico principal em uma leve ondulação.

6.2 ANÁLISES TÉRMICAS

6.2.1 Apresentação dos resultados

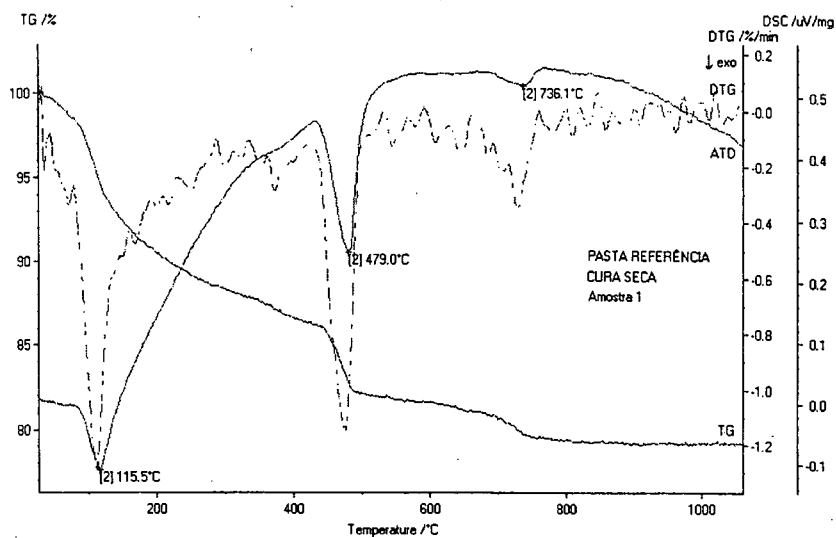
Todas curvas de DTA, TG e DTG geradas nos ensaios estão apresentadas no Anexo 2. Apenas para efeito de visualização, as curvas geradas nos ensaios de algumas pastas são apresentadas na Figura 6.5. É possível a pronta identificação de três reações endotérmicas principais ocorridas durante o aquecimento das amostras:

- 1) liberação da água evaporável e parte da água interlamelar das fases hidratadas, em temperaturas próximas a 110 -120°C;
- 2) decomposição do hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento, no intervalo de temperatura de 420 a 500°C;
- 3) decomposição de fases carbonáticas na faixa de temperatura entre 550 e 850°C. As curvas DTG indicam a sobreposição de mais de uma reação nesse intervalo de temperatura.

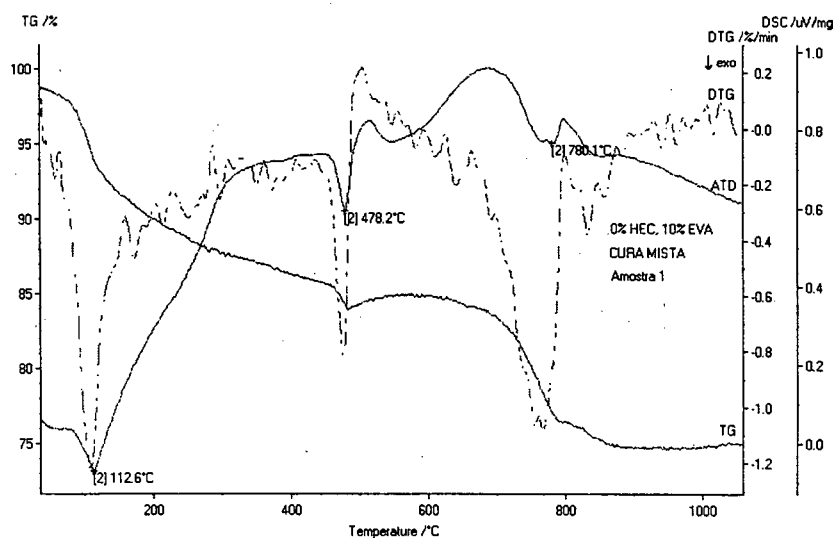
A decomposição de fases poliméricas ou derivadas de produtos de interação dos polímeros com o cimento ocorre, provavelmente, até temperaturas bastante elevadas (em torno de 850°C), o que implica em sobreposição de reações ao longo da análise.

A presença das fases AFt não pôde ser constatada pela análise térmica das pastas, pois sua temperatura de decomposição coincide com a temperatura de liberação da água evaporável (ODLER e ABDUL-MAULA, 1984). As fases AFm foram detectadas, em algumas pastas, por leves efeitos endotérmicos nas curvas DTA, acompanhadas por discretos picos de perda de massa nas curvas DTG em temperatura próxima a 170°C. A ausência de eventos mais nítidos de decomposição dessas fases provavelmente se deve a uma combinação de baixa cristalinidade da fase, presença de outras fases no sistema que decompõem na mesma faixa de temperatura, e presença de fases AFm de diferentes composições ou na forma de solução sólida com outros compostos (TAYLOR, 1990).

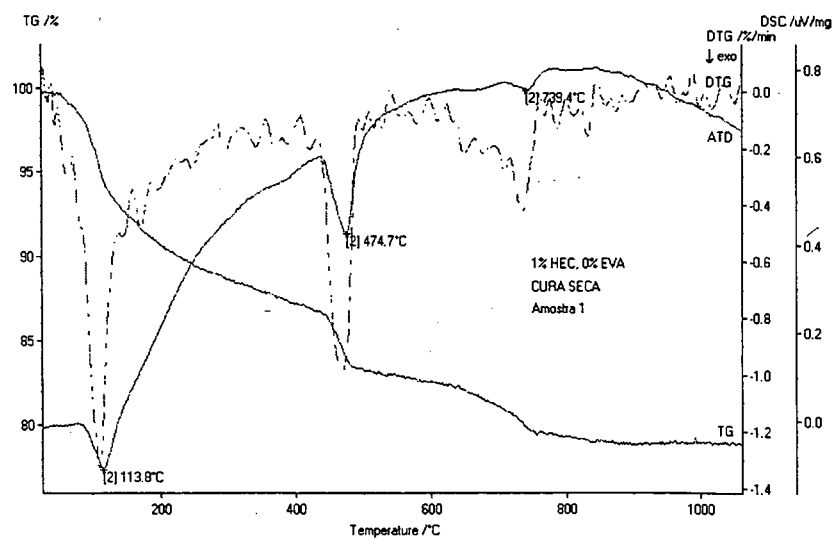
Os fatores estudados (teor de HEC, teor de EVA e idade de hidratação) exercem influência sobre as características das curvas, em maior ou menor intensidade. O efeito do tipo de cura nos resultados das análises térmicas somente pôde ser avaliado por procedimento estatístico, tendo em vista o fracionamento do experimento realizado para redução do número de ensaios (Tabela 5.1 – item 5.1).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.5 – Curvas DTA, TG e DTG da pasta pura (a), da pasta que contém 10% de EVA (b) e da pasta que contém 1% de HEC (c), aos 28 dias de idade.

Os resultados das análises térmicas são apresentados a seguir, agrupados de acordo com o tipo de análise realizada (qualitativa/comparativa e quantitativa/estatística). Ao final, são apresentadas as discussões sobre os resultados, e as principais conclusões tiradas a partir desses ensaios.

Além das curvas DTA, TG e DTG, no Anexo 2 são apresentados, também, os resultados numéricos e as seqüências de cálculo envolvidas na análise dos resultados dos ensaios térmicos.

a) Análise comparativa das curvas

Foi avaliada, de forma comparativa entre as pastas, a influência dos diferentes fatores nas características das curvas DTA, TG e DTG geradas nos ensaios. A presença do copolímero EVA é, sem dúvida, a causadora das alterações mais importantes. Apesar da dificuldade de interpretação das curvas DTA devida à curvatura da linha base e à razoável variabilidade das mesmas, os seguintes efeitos do EVA puderam ser identificados:

- a) alargamento do evento exotérmico entre 200 e 400°C;
- b) redução da intensidade do pico endotérmico de decomposição do Ca(OH)_2 , efeito que é mais intenso com maiores teores de EVA;
- c) mudança expressiva nas curvas em temperaturas superiores a 500°C, comparativamente às pastas puras. Na maioria dos casos, aparecem eventos endotérmicos, em torno de 550°C, e outros exotérmicos, com pico entre 630 e 660°C. Entretanto, não foram constatadas tendências claras de comportamento em função de variações dos níveis de EVA e dos demais fatores, provavelmente devido à insuficiente sensibilidade do equipamento;
- d) alargamento da faixa de temperatura de decomposição das fases carbonáticas (de 680 – 760°C para 580 – 850°C) e elevação da temperatura do pico de decomposição (de aproximadamente 730°C para 790°C). Na presença de 10% de EVA, independentemente dos outros fatores, ao invés de um, aparecem dois picos endotérmicos entre 765 e 790°C. A intensidade do primeiro pico aumenta em função da idade da pasta, sendo bastante suave aos 3 dias e praticamente se igualando ao segundo pico aos 90 dias;
- e) Entre 800 e 810°C, há o surgimento de um evento exotérmico, em todas as idades estudadas.

Simultaneamente às mudanças ocorridas nas curvas DTA na presença de EVA, ocorrem alterações na massa das amostras (curva TG) nas mesmas faixas de temperatura, conforme descrito a seguir:

- a) há variações na taxa de perda de massa entre 200 e 400°C, especialmente para pastas com 3 dias de idade, indicando a ocorrência de reações que não são observadas nas pastas sem o copolímero, ou que ocorrem em menor intensidade;
- b) a curva TG mostra uma grande redução na perda de massa na faixa de temperatura entre 420 e 500°C, associada à decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- c) imediatamente após a decomposição do hidróxido de cálcio, foi detectado um leve aumento de massa no intervalo de temperatura de 480 a 570°C, especialmente nas pastas contendo 10% de EVA, independentemente do teor de HEC. Nas pastas com 20% de EVA observa-se um patamar na curva TG nesse intervalo, ou seja, se houver ganho de massa, há também perda em igual intensidade;
- d) há, nas curvas TG, uma maior perda de massa na faixa de temperatura associada à decomposição das fases carbonáticas (entre 550 e 850°C), e deslocamento desta para uma faixa de temperatura mais elevada;
- e) nas curvas TG de pastas com idades de 28 e 90 dias ocorre novo incremento da perda de massa entre 800 e 900°C, indicando a ocorrência de outra reação.

Além dessas alterações, outras constatações puderam ser feitas a partir dos resultados das pastas contendo o copolímero. Independentemente do teor de HEC e da idade de hidratação do cimento, as maiores taxas de perda de massa ocorrem para pastas modificadas com 20% de EVA, especialmente nos intervalos de temperatura de 250 a 440°C e de 550 a 770°C. Quanto maior o teor de EVA, maior também é a perda de massa total da amostra.

O HEC exerce pouca influência sobre as curvas de análises térmicas das pastas de cimento, sejam quais forem as idades de hidratação do cimento e o teor de EVA. Apesar de pouco intensos, os seguintes efeitos da presença do éter de celulose podem ser listados:

- a) alargamento da região exotérmica entre 110 e 400°C, efeito que é mais intenso para o máximo teor de HEC, seja qual for a idade da pasta;
- b) a presença de HEC torna semelhantes as taxas de perda de massa entre 110 e 400°C quando há variações no teor de EVA, especialmente para pastas com idades de 28 e 90 dias. Quanto maior o teor de HEC, mais alta é a taxa de perda de massa nesse intervalo;
- c) para pastas com 28 e 90 dias de idade e na ausência de EVA, houve o aparecimento de um evento endotérmico em temperaturas pouco inferiores a 200°C, acompanhada de leve incremento da perda de massa (curvas DTG), que pode ser devida à presença das fases AFm nas amostras.

Como seria de se esperar, a idade de hidratação do cimento também exerce influência nas curvas TG. Observou-se que seu efeito é bem mais intenso nas pastas modificadas com polímeros do que nas pastas puras, provavelmente porque estes influenciam o grau de hidratação do cimento. As maiores diferenças ocorrem na taxa de perda de massa entre 110 a 400°C, sendo as perdas mais intensas nas pastas mais jovens, conforme o esperado.

b) Resultados da análise quantitativa

O projeto experimental para análise estatística foi detalhado na Tabela 5.1 (item 5.1). Para cada tratamento, foram realizadas duas repetições, ou seja, duas amostras diferentes, obtidas da pulverização de corpos de prova provenientes do mesmo preparo, foram ensaiadas. As seguintes variáveis dependentes foram determinadas:

- Temperatura de pico da reação de liberação da água evaporável (T_H).
- Temperatura de pico de decomposição do hidróxido de cálcio (T_{CH}), e teor de hidróxido de cálcio (CH).
- Temperatura de pico (T_{cc}) e perda de massa (PM_{cc}) ocorrida na reação de decomposição das fases carbonáticas.
- Teor de água liberada acima de 170°C (A_{170}).

Foram estabelecidas rotinas de cálculo para obtenção dos teores de hidróxido de cálcio e A_{170} , e de perda de massa por decomposição das fases carbonáticas, a partir das curvas TG e da massa inicial de cada amostra. Essas rotinas e os resultados obtidos são apresentados no Anexo 2.

Os dados de perda de massa, parciais ou totais, são expressos em relação à massa de cimento calcinado, com exceção das fases carbonáticas, expressas em função da massa de resíduo calcinado da amostra. A apresentação em termos de resíduo calcinado é recomendada na literatura (TAYLOR, 1984; TAYLOR, 1990), pois a representação da perda de massa em relação à massa inicial poderia introduzir erros nos resultados, já que o ponto inicial do ensaio com relação à quantidade de água na amostra (teor de umidade) é arbitrário.

Conforme já comentado, os limites de temperatura para o cálculo da perda de massa ocorrida nas reações de decomposição foram estabelecidos a partir das curvas DTG. Esses limites são apresentados na Tabela A2.4 (Anexo 2), juntamente com os demais dados referentes à decomposição térmica do hidróxido de cálcio e das fases carbonáticas.

As curvas DTG das pastas com EVA apresentam dois ou até três picos de perda de massa parcialmente sobrepostos, na faixa de temperatura associada à decomposição das fases carbonáticas. Apenas os limites do pico principal, de maior intensidade, foram adotados para o cálculo da PM_{cc} , por terem ocorrido em todas as amostras.

Os resultados foram analisados estatisticamente por meio do programa computacional *Statgraphics plus for Windows*.

Temperatura de liberação da água evaporável

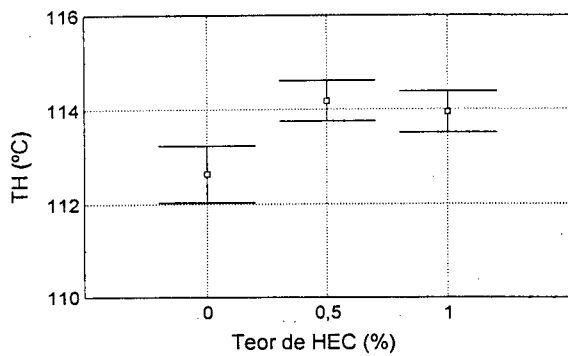
A Tabela 6.3 mostra os resultados da análise de variâncias dos dados referentes à temperatura de liberação da água evaporável e parte da água interlamelar adsorvida nas fases hidratadas (T_H). Os fatores que influenciam essa variável de forma mais significativa são a idade de hidratação (fator C), o teor de HEC (fator A), e a interação entre a idade de hidratação e o método de cura (fatores C e D). Na Figura 6.6 são apresentados os gráficos que mostram a influência desses fatores na T_H . Observa-se que, independentemente da presença de polímeros na pasta, a água é liberada a temperaturas mais baixas com menor idade de hidratação do cimento (Figura 6.6-b). Esse efeito é observado com maior intensidade nas pastas submetidas à cura mista (Figura 6.6-c). A presença de HEC na pasta faz com que sejam necessárias temperaturas um pouco mais elevadas para a saída da água (Figura 6.6-a).

Tabela 6.3 – Análise de variâncias dos resultados de temperatura de liberação da água evaporável.

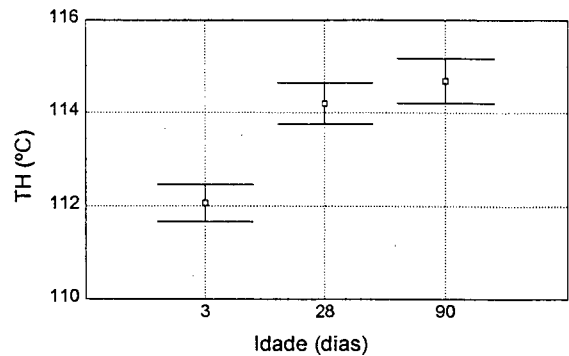
Fonte	Somas dos quadrados	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	25,4849	2	12,7425	4,29	0,0189
B: teor de EVA	18,0738	2	9,03692	3,05	0,0563
C: idade de hidratação	75,777	2	37,8885	12,77	0,0000
D: método de cura	0,270758	1	0,270758	0,09	0,7638
Interações					
CD	24,8906	2	12,4453	4,19	0,0206
Resíduo	151,319	51	2,96704		
Total (Corrigido)	306,08	60			

* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas

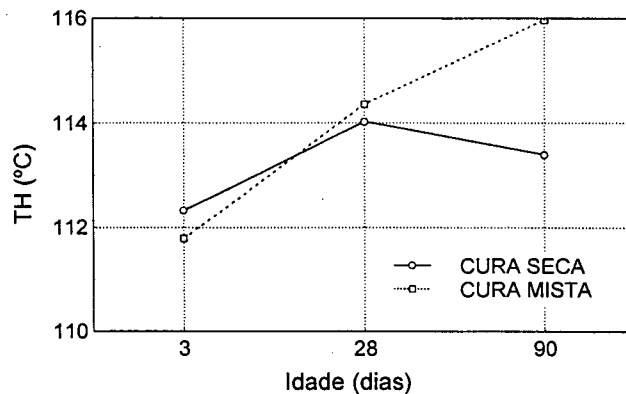
Apesar de os fatores estudados exercerem alguma influência na temperatura de liberação da água evaporável, a faixa de variação dessa variável é muito pequena, restringindo conclusões sobre seus efeitos. Além disso, como o pico endotérmico é bastante sensível à história de secagem da amostra previamente ao ensaio (TAYLOR, 1990), é possível que o teor de umidade inicial tenha afetado os resultados.



(a) Efeito do teor de HEC na TH.



(b) Efeito da idade de hidratação do cimento na TH.



(c) Efeito da idade de hidratação do cimento e do método de cura na TH.

Figura 6.6 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na TH.

Temperatura de decomposição e teor de hidróxido de cálcio

Os resultados das análises de variâncias dos dados de temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio (T_{CH}) e do teor dessa fase nas pastas de cimento (CH) são apresentados nas Tabelas 6.4 e 6.5, respectivamente. Como se pode observar, o teor de EVA, a idade de hidratação e a interação entre eles são os fatores que afetam de forma mais significativa as duas variáveis. O método de cura também exerce influência sobre a T_{CH}. Já a interação entre os teores de EVA e HEC tem efeito significativo sobre a quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas, mas não sobre sua temperatura de decomposição.

As Figuras 6.7 e 6.8 apresentam os gráficos dos efeitos de um e dois fatores na T_{CH} e CH, respectivamente. Observa-se que, na presença de EVA, há redução de até cerca de 50% na quantidade de Ca(OH)₂ nas pastas, e que a decomposição da fase acontece em temperaturas mais baixas. Os efeitos são mais intensos para os níveis mais altos de EVA, apesar de o aumento do teor do copolímero de 10 para 20% causar alterações menos expressivas (Figuras 6.7-a e 6.8-a).

Maiores idades de hidratação do cimento resultam em aumento da quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas (Figura 6.8-b) e aumento na temperatura de decomposição da fase (Figura 6.7-b). Entretanto, o efeito da idade na T_{CH} parece depender da presença do copolímero na pasta (Figura 6.7-d): na presença de EVA, há redução da temperatura de decomposição entre 28 e 90 dias de hidratação, ocorrendo o contrário nas pastas sem o copolímero.

Como seria de se esperar, nas pastas submetidas à cura mista, o Ca(OH)₂ ocorre em maior quantidade e decompõe em temperaturas levemente superiores, se comparadas às pastas que passaram por cura seca (Figura 6.7-c).

Os resultados das análises de variâncias indicaram que o teor de HEC exerce influência pouco significativa sobre a temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio. Entretanto, como pode ser visto na Figura 6.8-c, seu efeito na quantidade da fase depende do teor do copolímero adicionado à pasta. O HEC provoca redução do teor dessa fase quando o EVA não está presente no sistema, invertendo seu efeito na presença de altos teores do copolímero.

Tabela 6.4 – Análise de variâncias dos resultados de temperatura de decomposição do Ca(OH)₂.

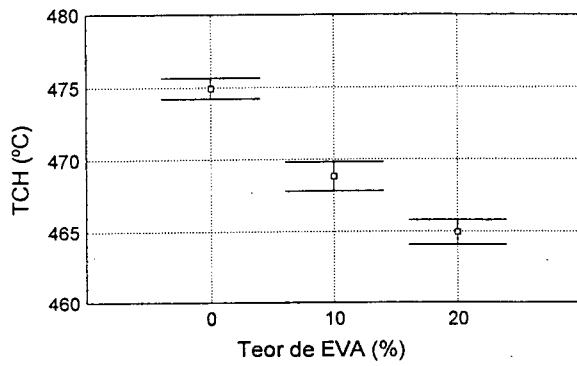
Fonte	Somas quadradas	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	13,4096	2	6,70478	0,99	0,3780
B: teor de EVA	948,506	2	474,253	70,26	0,0000
C: idade de hidratação	426,387	2	213,194	31,59	0,0000
D: método de cura	44,5407	1	44,5407	6,60	0,0134
Interações					
BC	53,4067	4	13,3517	1,98	0,1133
CD	39,5721	2	19,7861	2,93	0,0631
Resíduo	317,237	47	6,74972		
Total (Corrigido)	1874,32	60			

* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas

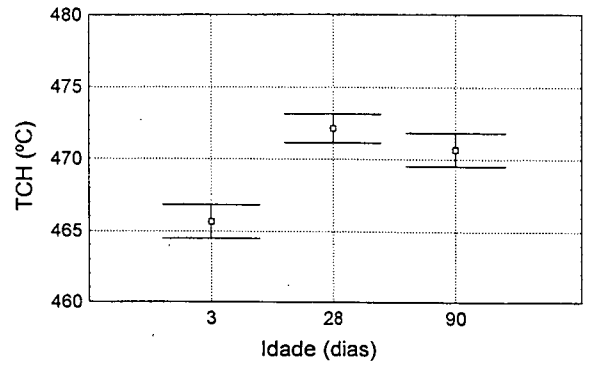
Tabela 6.5 – Análise de variâncias dos resultados do teor de Ca(OH)₂.

Fonte	Somas quadradas	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	1,91708	2	0,958542	0,76	0,4784
B: teor de EVA	1227,038	2	613,5189	483,69	0,0000
C: idade de hidratação	103,0954	2	51,54769	40,64	0,0000
D: método de cura	1,47653	1	1,47653	1,16	0,2892
Interações					
AB	32,64543	4	8,1614	4,8548	0,0021
Resíduo	87,41747	52	1,681105		
Total (Corrigido)	1684,88365	60			

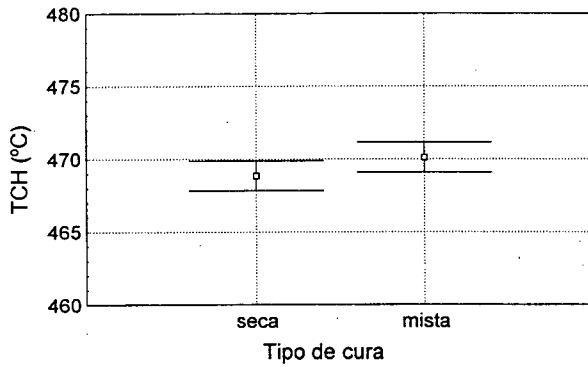
* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas



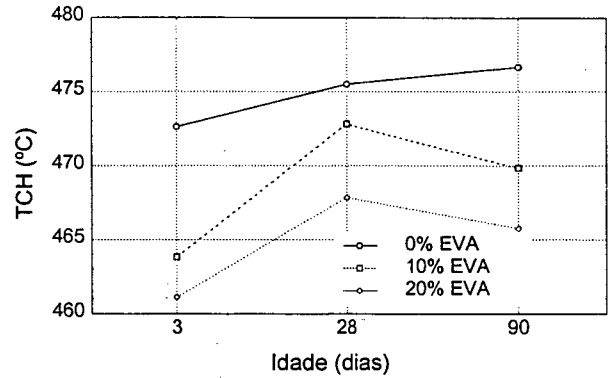
(a) Efeito do teor de EVA na TCH.



(b) Efeito da idade de hidratação do cimento na TCH.

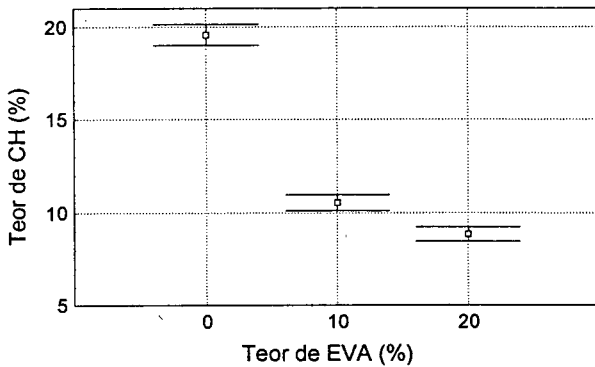


(c) Efeito do método de cura na TCH.

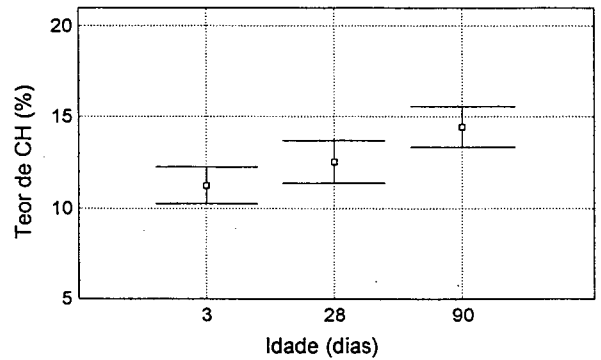


(d) Efeito do teor de EVA e da idade na TCH.

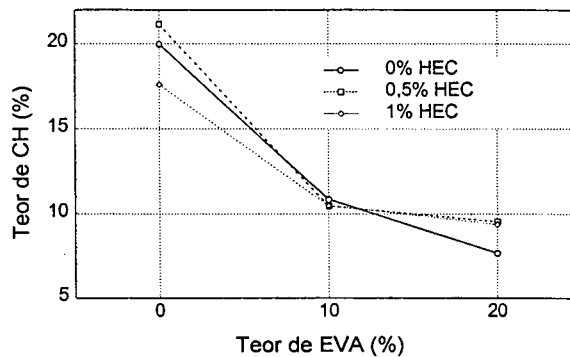
Figura 6.7 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na TCH.



(a) Efeito do teor de EVA na CH.



(b) Efeitos da idade de hidratação do cimento na CH.



(c) Efeitos dos teores de EVA e HEC na CH.

Figura 6.8 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na CH.

Temperatura e perda de massa na decomposição das fases carbonáticas

Os resultados das análises de variâncias dos dados referentes à decomposição das fases carbonáticas (temperatura de decomposição – Tcc – e perda de massa – PMcc) são apresentados nas Tabelas 6.6 e 6.7. Optou-se pela apresentação dos resultados em termos de massa de CO₂ liberado (% em relação à massa de resíduo calcinado da amostra), e não de quantidade de fases carbonáticas, pelo fato de não se conhecer a estequiometria exata das reações de decomposição. As perdas de massa associadas à decomposição das fases carbonáticas existentes no cimento anidro e no EVA não foram descontadas dos valores analisados estatisticamente, por serem suficientemente pequenas para não exercerem influência significativa nos resultados.

Tabela 6.6 – Análise de variâncias dos resultados de temperatura de decomposição das fases carbonáticas (Tcc).

Fonte	Somas quadradas	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	290,25	2	145,125	5,68	0,0061
B: teor de EVA	27425,3	2	13712,6	536,31	0,0000
C: idade de hidratação	155,895	2	77,9477	3,05	0,0565
D: método de cura	23,8704	1	23,8704	0,93	0,3387
Interações					
BC	937,693	4	234,423	9,17	0,0000
Resíduo	1252,86	49	25,5685		
Total (Corrigido)	32859,4	60			

* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas

Tabela 6.7 – Análise de variâncias dos resultados de perda de massa na decomposição das fases carbonáticas (PMcc).

Fonte	Somas quadradas	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	13,4597	2	6,72986	15,75	0,0000
B: teor de EVA	722,967	2	361,484	846,14	0,0000
C: idade de hidratação	18,361	2	9,18051	21,49	0,0000
D: método de cura	0,435102	1	0,435102	1,02	0,3183
Interações					
AB	9,52314	4	2,38078	5,57	0,0010
BC	22,1189	4	5,52972	12,94	0,0000
Resíduo	19,2246	45	0,427213		
Total (Corrigido)	1017,76	60			

* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas

Os dois polímeros influenciam a temperatura de decomposição e a quantidade das fases carbonáticas, mas é o teor de EVA que o faz de forma mais significativa. A presença de EVA nas pastas causa um grande aumento do valor dessas duas variáveis, como se pode observar nas Figuras 6.9-b e 6.10-b. Entretanto, o aumento do teor do copolímero de 10 para 20% em relação à massa de cimento não parece exercer influência sobre os valores.

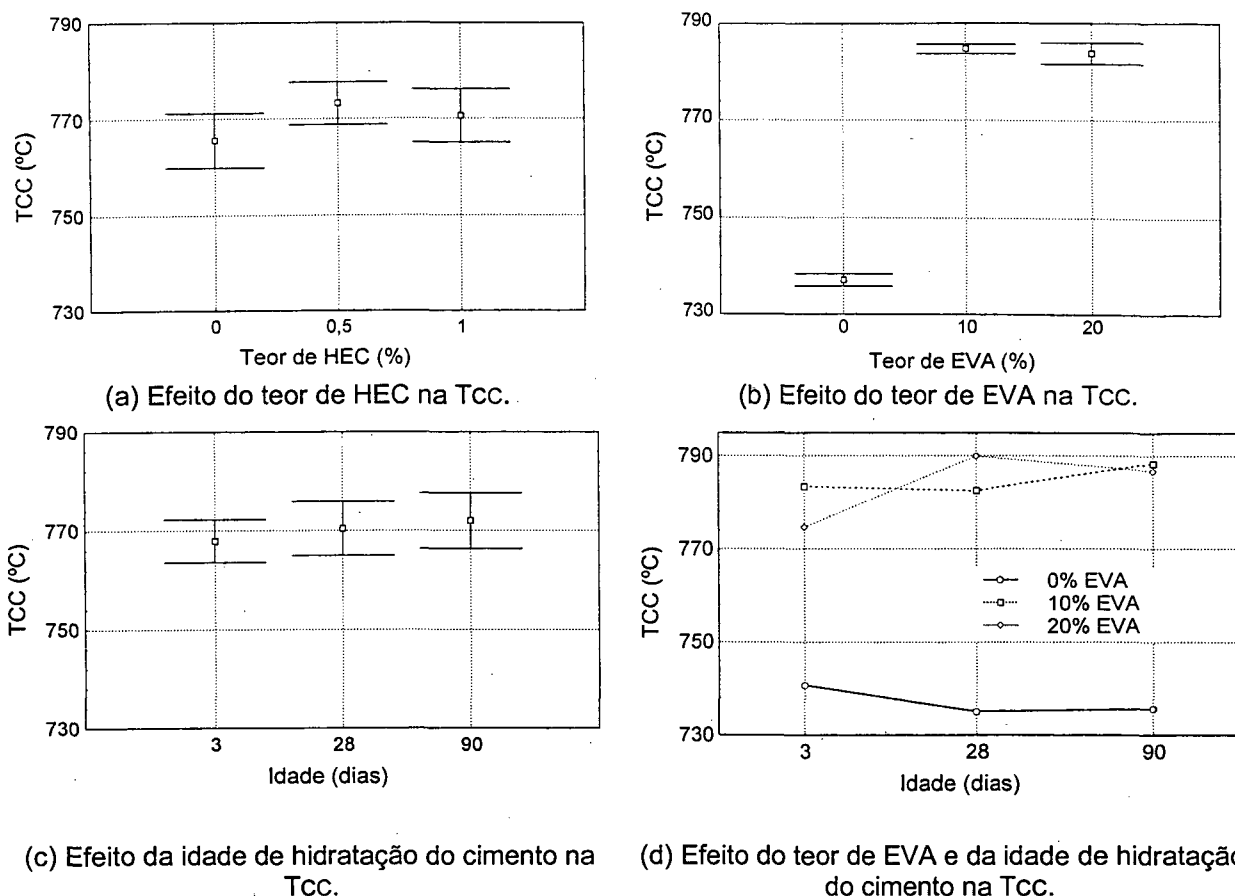
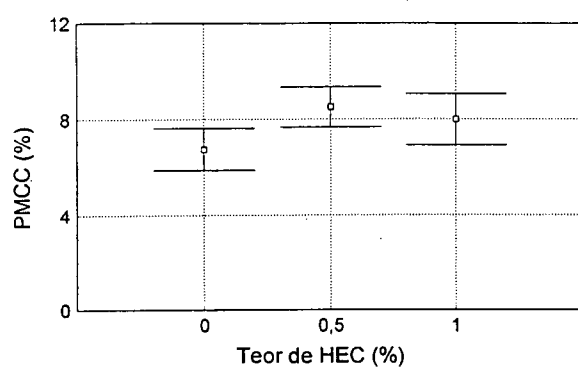
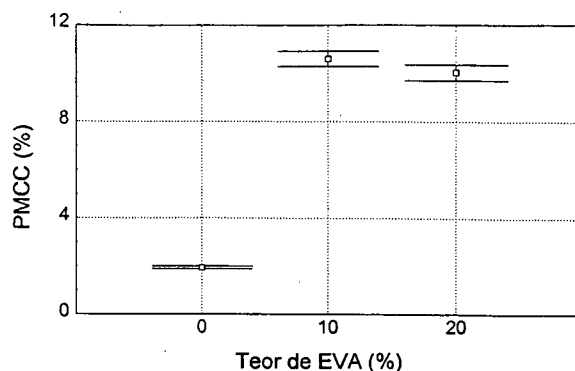


Figura 6.9 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na Tcc.

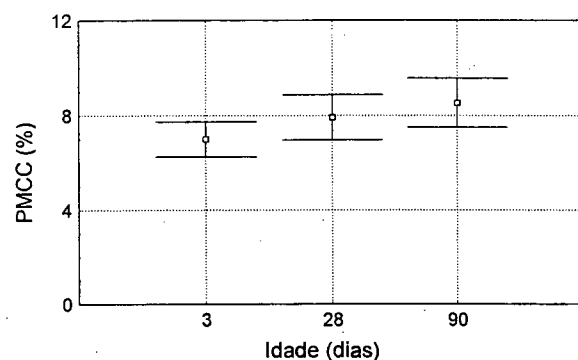
O HEC também causa aumento da temperatura de decomposição e da quantidade de fases carbonáticas (Figuras 6.9-a e 6.10-a), mas seus efeitos são bem menos intensos que os do EVA, e estão condicionados à presença do copolímero nas pastas, como mostra a Figura 6.10-e. As Figuras 6.9-c e 6.10-c indicam que a idade de hidratação do cimento exerce alguma influência sobre as variáveis: pastas com mais idade apresentam maior quantidade de fases carbonáticas, e também há deslocamento da temperatura de decomposição para faixas de maiores valores. Entretanto, as Figuras 6.9-d e 6.10-d parecem indicar que esses efeitos também estão ligados à presença de EVA nas pastas, pois os mesmos são mínimos nas pastas sem o copolímero. O método de cura, por sua vez, não é um fator a exercer influência estatisticamente significativa na decomposição das fases carbonáticas.



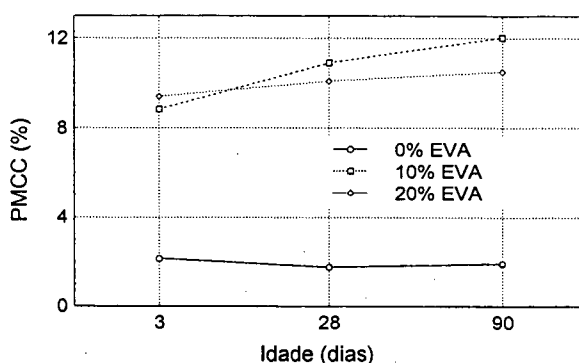
(a) Efeito do teor de HEC na PMcc.



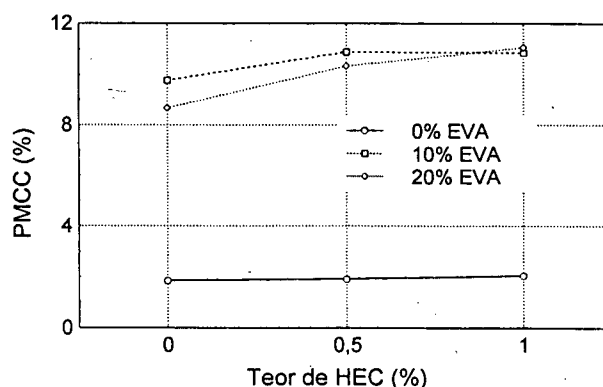
(b) Efeito do teor de EVA na PMcc.



(c) Efeito da idade de hidratação do cimento na PMcc.



(d) Efeito do teor de EVA e da idade de hidratação do cimento na PMcc.



(e) Efeito do teor de EVA e da idade de hidratação do cimento na PMcc.

Figura 6.10 – Gráficos que mostram a influência dos fatores isolados e da interação entre dois fatores mais significativos na PMcc.

Teor de água liberada acima de 170°C

Os teores de água liberada acima de 170°C (A_{170}) são apresentados na Tabela A2.3 (Anexo 2), e referem-se à massa de cimento calcinado das pastas. Para o cálculo desses teores, partiu-se das massas de resíduo calcinado dos materiais (cimento e polímeros) e, a partir da perda ao fogo desses materiais, chegou-se a sua massa inicial em cada amostra. Entretanto, a massa inicial da amostra engloba, além da massa dos materiais secos, também a massa de água evaporável e aquela liberada acima de 170°C. A partir da suposição de que a

massa de água evaporável é aquela perdida em aquecimento da amostra até 170°C em ensaio de termogravimetria (TAYLOR, 1984), obteve-se A_{170} (massa de água liberada em temperaturas superiores a 170°C). Os valores parciais e totais obtidos são apresentados, na íntegra, na Tabela A2.2 (Anexo 2).

Os resultados da análise de variâncias dos dados de A_{170} das pastas de cimento são apresentados na Tabela 6.8. A idade de hidratação é o fator de maior relevância estatística. Independentemente do tipo de cura, maiores idades resultam em maior teor de A_{170} , o que equivaleria a dizer, segundo TAYLOR (1984), maior grau de hidratação do cimento ou maturidade da pasta (Figura 6.11-a). O teor de EVA também exerce influência significativa, mas em sentido contrário, ou seja, níveis mais elevados de EVA causam redução da A_{170} (Figura 6.11-b).

Tabela 6.8 – Análise de variâncias dos resultados de teor de água liberada acima de 170°C (A_{170}).

Fonte	Somas quadradas	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	27,510	2	13,755	6,80	0,0027
B: teor de EVA	77,021	2	38,5105	19,03	0,0000
C: idade de hidratação	133,987	2	66,9937	33,11	0,0000
D: método de cura	0,191312	1	0,191312	0,09	0,7599
Interações					
AC	30,9927	4	7,74817	3,83	0,0094
BC	28,1109	4	7,02773	3,47	0,0150
Resíduo	89,0377	44	2,02358		
Total (Corrigido)	413,429	59			

* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas

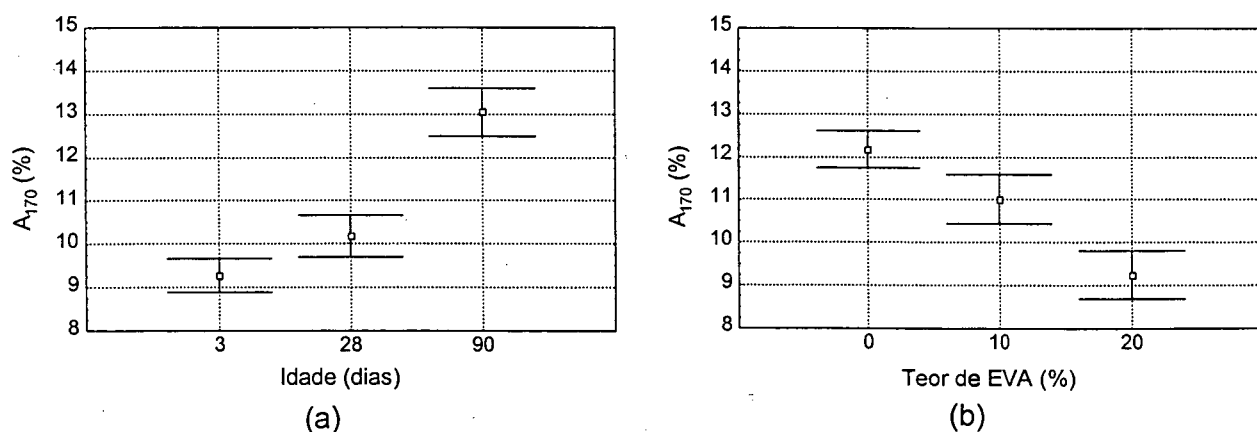


Figura 6.11 – Efeito da idade de hidratação (a) e do teor de EVA (b) no teor de A_{170} das pastas.

A interação entre teor de EVA e idade também exerce influência significativa (Figura 6.12). Aos 90 dias e independentemente do teor de HEC, as pastas com 0 e 10% de EVA apresentam grau de hidratação semelhante. Na presença de 20% do copolímero, o teor de A_{170}

é bem menor. A figura parece indicar também que, até três dias de idade, não há diferença entre os efeitos de 10 e 20% de EVA no teor de água liberada a partir de 170°C.

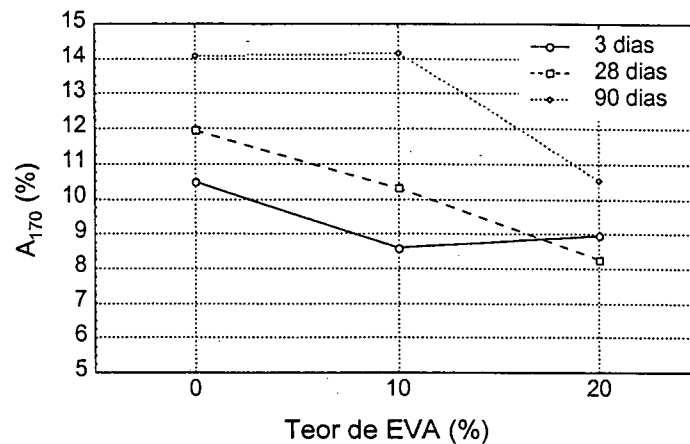


Figura 6.12 – Efeito da interação entre EVA e idade de hidratação no teor de A_{170} das pastas.

Conforme o esperado, a cura mista causa aumento na maturidade das pastas. Entretanto, esse efeito é leve e pouco significativo do ponto de vista estatístico (Tabela 6.8), provavelmente devido ao efeito preponderante dos outros fatores principais.

O HEC também exerce influência na quantidade de água liberada acima de 170°C. Seu efeito geral é de aumento do grau de hidratação do cimento, mas somente até teores de 0,5% e nas idades de 28 e 90 dias (Figura 6.13).

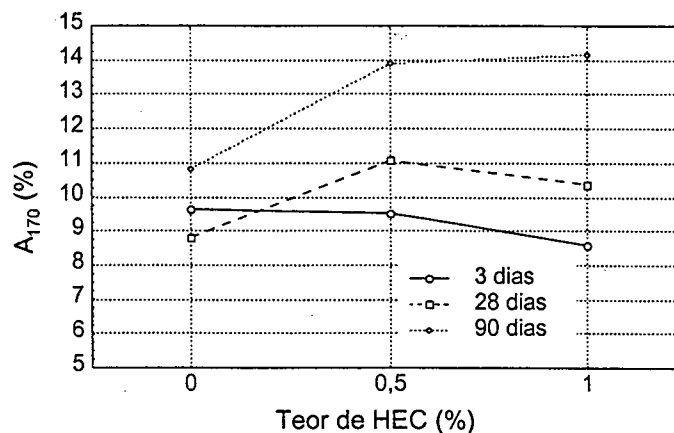


Figura 6.13 – Efeito da interação entre HEC e idade de hidratação no teor de A_{170} das pastas.

Na Tabela 6.9 é apresentado o resultado do estudo de correlação entre as variáveis dependentes estudadas na análise térmica. Os coeficientes de correlação variam entre -1 e $+1$, e medem a força da relação linear entre as variáveis. Foram usados 60 pares de dados para o cálculo de cada coeficiente. Aparece também, em cada célula, o valor de p , que testa a significância estatística das correlações estimadas. Valores de p inferiores a 0,05 indicam correlações estatísticas significativas para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 6.9 – Correlação linear entre as variáveis dependentes determinadas por TG.

	TH	TCH	Teor Ca(OH) ₂	A ₁₇₀	TCC	PMCC
TH ^c		0,4859 ^d (0,0001) ^b	0,2027 (0,4382)	0,4876 (0,0001)	0,1293 (0,3248)	0,1969 (0,1316)
TCH ^d	0,4859 (0,0001)		0,7204 (0,0000)	0,4843 (0,0001)	-0,5511 (0,0000)	-0,4971 (0,0001)
Teor Ca(OH) ₂	0,2027 (0,4382)	0,7204 (0,0000)		0,5849 (0,0000)	-0,8562 (0,0000)	-0,7998 (0,0000)
A ₁₇₀	0,4876 (0,0001)	0,4843 (0,0001)	0,5849 (0,0000)		-0,2716 (0,0358)	-0,1030 (0,4336)
TCC ^e	0,1293 (0,3248)	-0,5511 (0,0000)	-0,8562 (0,0000)	-0,2716 (0,0358)		0,9478 (0,0000)
PMCC ^f	0,1969 (0,1316)	-0,4971 (0,0001)	-0,7998 (0,0000)	-0,1030 (0,4336)	0,9478 (0,0000)	

^a coeficiente de correlação linear (r)

^b valor p

^c TH: temperatura de liberação da água evaporável (liberada até 170°C)

^d TCH: temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio

^e TCC: temperatura de decomposição das fases carbonáticas

^f PMCC: perda de massa na decomposição das fases carbonáticas

Conforme indica a tabela, há várias correlações significativas (valor de $p < 0,05$). Dentre elas, quatro podem ser classificadas como fortes ($r > 0,70$):

- Correlação positiva entre CH e TCH ($r = 0,72$)
- Correlação positiva entre TCC e PMCC ($r = 0,95$)
- Correlação negativa entre CH e TCC ($r = -0,86$)
- Correlação negativa entre CH e PMCC ($r = -0,80$)

Além de indicar que a quantidade de fases carbonáticas é influenciada praticamente da mesma forma que sua temperatura de decomposição, o alto valor do coeficiente de correlação entre TCC e PMCC ($r = 0,95$) indica que as duas variáveis medem, essencialmente, a mesma coisa. A correlação negativa entre CH (ou TCH) e PMCC (ou TCC) indica que o aumento da quantidade das fases carbonáticas nas pastas está ligado a uma redução no teor de Ca(OH)₂.

A correlação entre A₁₇₀ e CH não é forte, contrariamente ao que ocorre, com frequência, em materiais à base de cimento.

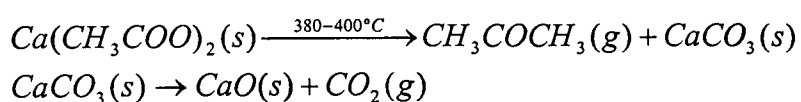
6.2.2 Discussão

Dentre os fatores estudados, o copolímero EVA causou as alterações mais significativas nos resultados obtidos da análise térmica das pastas. De uma maneira geral, seus efeitos foram de redução do teor de hidróxido de cálcio e de aumento expressivo da perda de massa na faixa de temperatura correspondente à decomposição de fases carbonáticas. Além disso, as curvas DTA de pastas com o copolímero mostraram alargamento do evento exotérmico entre 200 e 400°C.

Resultados reportados por KASSELOURI et al. (1995) permitem supor que a região exotérmica entre 200 e 400°C possa ser devida à decomposição de acetato de cálcio (hemi ou

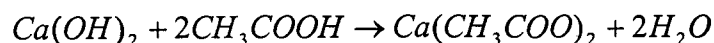
di-hidratado) – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - formado pela interação entre os íons Ca^{2+} do cimento e os íons acetato (CH_3COO^-) do EVA desde os primeiros instantes de mistura dos materiais com água. Isso significa que o copolímero, que apresenta acetato de vinila na sua composição, pode sofrer hidrólise na água alcalina das pastas, liberando os ânions acetato, que ficam livres para interagir com cátions metálicos. Se consumir íons Ca^{2+} nessa interação, o EVA pode causar redução na quantidade de fases que contenham esse elemento na sua estrutura, como é o caso do hidróxido de cálcio. Outras fases que contenham cálcio, como o C-S-H e a etringita, podem ter sua composição alterada.

A decomposição térmica do acetato de cálcio resulta na formação de carbonato de cálcio, de acordo com as seguintes reações (SASAOKA et al., 1998; ADÁNEZ et al., 1999; FRANTZ, 2000):



A decomposição de carbonato de cálcio formado a partir do acetato de cálcio ocorre em temperaturas menores que as normalmente observadas em carbonatos de cálcio de outras origens, provavelmente devido a uma maior instabilidade da fase. Segundo KASSELOURI et al. (1995), em temperaturas inferiores a 550°C já é observada a presença de CaO. Isso justifica o alargamento da faixa de decomposição das fases carbonáticas observado nas pastas com EVA.

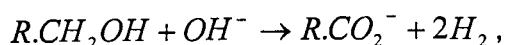
O aumento da perda de massa na decomposição dessas fases com a idade em pastas com EVA, como mostrado na Figura 6.10-d, indica que, provavelmente, o processo de formação de acetato de cálcio prossegue no estado endurecido das pastas, por interações dos ânions acetato com íons Ca^{2+} presentes na água de poro, ou por ataque de ácido acético (CH_3COOH) à fase sólida do hidróxido de cálcio, de acordo com a seguinte reação:



A menor temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio entre 28 e 90 dias nas pastas com EVA (Figura 6.7-d) é um indício desse fenômeno. Pode-se supor que a estrutura da fase seja desorganizada pela ação do ácido acético, havendo redução da sua cristalinidade com o passar do tempo.

O alargamento do pico exotérmico entre 200 e 400°C observado nas pastas poliméricas pode ter sido causado por interação das fases orgânicas e das fases do cimento. TAYLOR e TURNER (1987), que realizaram análises térmicas em pastas de cimento previamente imersas em óleo, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, e também constataram esse alargamento, atribuem o fenômeno à formação gradual de fases carbonáticas naquele intervalo de

temperatura, pela interação da fase orgânica com as hidroxilas provenientes das fases hidratadas, a partir de reações da seguinte natureza:



onde o primeiro termo da equação é um álcool, o segundo é a hidroxila e o terceiro termo é o íon carboxilato. É possível, segundo os autores, que haja interação do íon carboxilato formado no aquecimento com fases inorgânicas presentes na amostra, formando íons carbonato.

Nas pastas modificadas com EVA, existe o álcool polivinílico, empregado como protetor coloidal das partículas do copolímero. Além disso, a hidrólise dos grupos acetato resulta na formação de álcool polivinílico na cadeia do copolímero, como pôde ser visto na Figura 2.2 (Capítulo 2). É possível que parte desse álcool venha a interagir, durante o aquecimento, com as hidroxilas provenientes da desidratação das fases do cimento, dando origem a produtos carbonáticos. Com a captura dos íons OH^- pelos compostos poliméricos, esperar-se-ia uma menor taxa de perda de massa no intervalo de desidratação das fases hidratadas do cimento. Ao contrário, o que se observa nas curvas TG é uma maior taxa de perda de massa para maiores teores de EVA na faixa de temperatura considerada (200 a 400°C). Isso provavelmente se deve a uma sobreposição deste fenômeno com as próprias reações de decomposição do polímero, o que dificulta a análise. O patamar/ganho de massa observado na curva TG entre 480 e 570°C pode ser devido, em parte, a uma continuidade da interação das hidroxilas com compostos orgânicos, como descrita por Taylor e Turner.

Como mostrou o estudo de correlação entre as variáveis determinadas por DTA/TG (Tabela 6.9), a redução da quantidade de hidróxido de cálcio está ligada ao aumento da perda de massa por decomposição de fases carbonáticas, o que reforça a teoria de interação entre grupos do EVA e íons Ca^{2+} ou partículas de hidróxido de cálcio à temperatura ambiente. Além disso, o mecanismo de formação de fases carbonáticas a partir de interações entre álcool e hidroxila no aquecimento das amostras, comentado anteriormente, pode ocorrer em detrimento à quantidade de hidróxido de cálcio detectável por TG. No primeiro caso (interação à temperatura ambiente), há redução da concentração de íons Ca^{2+} na água de poro das pastas devido ao consumo dos mesmos por ânions acetato, com conseqüente redução da quantidade de hidróxido de cálcio. No segundo caso (interação durante o aquecimento), a carbonatação da amostra pode iniciar em temperaturas inferiores à decomposição do hidróxido de cálcio, por interações entre essa fase e compostos orgânicos no estado sólido (TAYLOR e TURNER, 1987), o que reduz a perda de massa na decomposição do $Ca(OH)_2$ e aumenta a perda associada às fases carbonáticas. Segundo PIASTA et al. (1984), existe carbonatação crescente do hidróxido de cálcio durante elevação de temperatura entre 200 e 500°C. Por outro lado, segundo WEBB, citado por CINCOTTO (1977), a carbonatação exotérmica do hidróxido de cálcio a partir do momento da sua decomposição, se ocorrer, torna-se a reação

preponderante, e normalmente acontece em torno de 600°C. Nas análises realizadas na presente pesquisa, foram constatados eventos exotérmicos em torno de 600°C na presença de EVA, apontando para a possibilidade de carbonatação das amostras durante o aquecimento.

Outras fontes de fases carbonáticas constatadas nas amostras são o filer calcário presente como adição ao cimento, e o material calcário adicionado ao pó de EVA para evitar seu empelotamento durante o estoque, ambos constatados na caracterização desses materiais que foi apresentada nos itens 5.2.1 e 5.2.2. A eventual ocorrência de carbonatação das fases hidratadas da amostra por ação do gás carbônico atmosférico previamente ao ensaio também pode ter contribuído para a formação de fases carbonáticas. Entretanto, a comparação dos valores de perda de massa por decomposição dessas fases no cimento anidro (1,63%) e nas pastas não poliméricas (1,97%, 1,70% e 1,87% aos 3, 28 e 90 dias, respectivamente) indica que esse fenômeno não ocorreu de forma apreciável durante o preparo, cura, moagem e estocagem das amostras, comprovando que os vários cuidados tomados para evitar esse fenômeno foram eficazes.

O EVA causou, também, deslocamento do pico da reação endotérmica de decomposição das fases carbonáticas para faixas de maiores temperaturas, apesar de ter alargado a faixa de temperatura na qual ocorre a decomposição. Na presença de 10% de EVA, dois picos endotérmicos foram observados entre 700 e 800°C, sendo que a intensidade do primeiro pico aumenta com a idade. Outra reação endotérmica de decomposição de fases carbonáticas ocorre em pastas com EVA com 28 e 90 dias de idade, entre 800 e 900°C, havendo redução adicional da massa da amostra. A determinação da temperatura inicial de decomposição das fases carbonáticas nas amostras com EVA com idade de três dias pelas curvas DTG foi dificultada pela existência de uma reação que provocou incremento da perda de massa entre 600 e 690°C, sobrepondo-se parcialmente com a reação principal de decomposição das fases carbonáticas. Nas amostras com 28 e 90 dias, apesar de perceptível, essa reação resulta em perda de massa bem menor.

Todas essas observações provavelmente estão ligadas à existência de diferentes fontes de carbonatos nas amostras, o que resulta em fases que apresentam estabilidades distintas frente à elevação de temperatura. Para caracterização dessas fases carbonáticas, seriam necessárias análises dos produtos formados durante o aquecimento das amostras, que não fizeram parte desta pesquisa.

Além dos processos de formação de acetato de cálcio à temperatura ambiente e carbonatação da amostra durante o aquecimento no forno, a redução da quantidade de hidróxido de cálcio detectável por análises térmicas em pastas modificadas com EVA pode ser devida a um menor grau de hidratação do cimento, conforme apontam os resultados de calorimetria de condução. A redução da temperatura de decomposição dessa fase na presença

de EVA (Figura 6.7-a) pode ser um indício desse fenômeno (BEN-DOR et al., 1985). Entretanto, o fenômeno pode ser atribuído, também, à redução da cristalinidade e/ou do tamanho dos cristais da fase (MIDGLEY, 1979).

É importante salientar que a forte correlação negativa que existe entre os teores de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio nas pastas indica que o teor do primeiro não pode ser empregado como medida indireta do grau de hidratação do cimento. Para avaliação dessa característica, optou-se pela determinação do teor de água liberada acima de 170°C (A_{170}). A Figura 6.11-b mostrou que o teor de A_{170} é menor nas pastas com EVA, o que indicaria que o copolímero resulta em menor grau de hidratação do cimento, independentemente da idade de observação. Entretanto, nas pastas com EVA, o teor de água liberada acima de 170°C pode não retratar o grau de hidratação do cimento, devido à possibilidade de haver liberação da água quimicamente combinada numa eventual interação entre o hidróxido de cálcio e o ácido acético para formação de acetato de cálcio. Essa interação, se ocorrer em temperaturas inferiores a 170°C, aumentaria a quantidade de água evaporável.

Comparativamente à ação do EVA, o HEC exerce pouca influência sobre os resultados de análises térmicas de pastas de cimento, em parte devido às menores quantidades desse polímero nas pastas.

O efeito do HEC no teor de hidróxido de cálcio depende da presença de EVA na pasta. Por exemplo, nas pastas sem o copolímero, maiores teores de HEC apresentam leve tendência à redução da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na presença de EVA, há inversão dessa tendência para os teores mais elevados do copolímero, ou seja, o HEC causa aumento do teor de hidróxido de cálcio nas pastas que contêm 20% de EVA. Seu efeito nas pastas com 10% de EVA não é significativo. Conforme discutido no item 6.1.2, a maior viscosidade da fase aquosa na presença de HEC, e a conseqüente menor mobilidade iônica, pode dificultar interações entre os íons Ca^{2+} e os ânions acetato do EVA. Além disso, conforme comentado por KIRATZIS e LUCKHAM (1998), o HEC pode provocar a aglutinação das partículas do copolímero, reduzindo a quantidade de pontos livres para interação com os íons Ca^{2+} e favorecendo, assim, a formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Existe possibilidade, também, de acetilação do HEC, ou seja, o ânion acetato, liberado na hidrólise alcalina do EVA, pode vir a substituir o grupo hidroxila de um ou mais radicais hidroxietil da unidade do HEC, conforme comentado por JOHN (2000) para o caso de materiais lignocelulósicos. Essa interação retiraria parte dos ânions acetato que, porventura, estivessem disponíveis na fase aquosa do sistema, reduzindo o consumo de Ca^{2+} na formação de acetato de cálcio. Com isso, haveria maior quantidade desse íon para cristalização de hidróxido de cálcio, o que justificaria a maior quantidade da fase com maiores teores de HEC em pastas

contendo EVA. Entretanto, são necessários estudos adicionais para verificação dessa possibilidade.

A Figura 6.10-e mostrou que o HEC, mesmo que de forma leve, resulta na formação de maior quantidade de fases carbonáticas durante o aquecimento de amostras contendo EVA. Em pastas sem o copolímero, o HEC não exerce qualquer efeito sobre a quantidade das fases carbonáticas. Entretanto, independentemente do teor de EVA, o HEC desloca, de forma leve, o pico endotérmico de decomposição das fases carbonáticas para maiores valores de temperatura, indicando que esse polímero afeta, de alguma forma, a estabilidade das fases carbonáticas formadas frente a elevações de temperatura. O aumento do teor de fases carbonáticas com aumento do teor de HEC em pastas com EVA pode ser atribuído, em parte, à carbonatação do hidróxido de cálcio dissolvido na fase aquosa pelo ar incorporado durante o preparo das pastas, já que a mistura dos materiais foi feita em ambiente de laboratório. Segundo JANOTKA et al. (1996), a presença de polímeros formadores de filme nas pastas de cimento pode resultar em maior teor de fases carbonáticas, já que uma maior cristalização dessas fases pode ser promovida pela superfície do filme polimérico. Por conter um grande número de bolhas de ar, a superfície do filme fornece CO_2 para a carbonatação do Ca(OH)_2 presente na fase aquosa.

A verificação da influência do polímero HEC no grau de hidratação do cimento, por meio da determinação do teor de água liberada acima de 170°C , somente foi feita para as pastas isentas de EVA, já que a eventual formação de acetato de cálcio a partir de interações entre hidróxido de cálcio e ácido acético envolve a liberação da água de constituição do hidróxido de cálcio, conforme já comentado. Os resultados são apresentados na Tabela 6.10 a seguir. Tendo em vista o fracionamento do experimento, não foi possível a análise isolada do teor do polímero, havendo variação, também, do tipo de cura. Entretanto, observa-se tendência à redução dos teores de hidróxido de cálcio e A_{170} com teores elevados de HEC, indicando que o efeito desse polímero é de provocar retardo ou inibir a hidratação do cimento. Por outro lado, essa tendência não foi observada nas pastas com 90 dias de idade, podendo ser um indício de que, com maiores idades de hidratação, o efeito de retardo das reações seja compensado por uma maior hidratação do cimento na presença do HEC, devido a sua capacidade de reter água no sistema. Assim, a influência do HEC na A_{170} pode estar ligada à combinação de dois fatores. Por um lado, conforme comentado, o HEC retém água no sistema, favorecendo a hidratação do cimento e causando, por consequência, aumento da A_{170} . Por outro, o polímero aumenta a viscosidade da fase aquosa da pasta, reduzindo a mobilidade iônica, o que resulta em retardo das reações de hidratação do cimento.

Tabela 6.10 – Teores de hidróxido de cálcio e A_{170} em pastas sem EVA.

HEC	CURA	Amostra	Teor de Ca(OH)_2 (%)			Teor de A_{170} (%)		
			3 dias	28 dias	90 dias	3 dias	28 dias	90 dias
0	seca	1	18,44	20,86	19,76	10,70	12,05	12,00
0	seca	2	18,37	21,85	20,68	10,08	12,08	12,30
0,5	mista	1	18,08	20,92	23,39	10,61	12,22	14,94
0,5	mista	2	19,03	21,18	24,27	11,87	11,83	16,35
1	seca	1	16,07	17,50	19,93	9,94	11,79	14,24
1	seca	2	15,40	16,82	19,86	9,76	11,70	14,67

Por estar ligada ao grau de hidratação do cimento, espera-se que maiores idades resultem em maior temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio. De fato, isso é observado no caso de pastas que não contêm EVA. Em pastas com o copolímero, a temperatura de decomposição da fase cai entre 28 e 90 dias, independentemente do teor de HEC, enquanto que a quantidade da fase cresce (Figuras 6.7-d e 6.8-b), o que pode ser um indício de que, com maiores idades de hidratação, o Ca(OH)_2 formado na presença de EVA apresenta-se mais instável, com menor grau de cristalinidade, ou com cristais de tamanho reduzido. Esses resultados divergem dos encontrados por AFRIDI et al. (1989), que observaram aumento da temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio com aumento do teor de EVA, e atribuíram o fenômeno à ação cimentante do copolímero entre as placas da fase hidratada. Segundo esses autores, sempre que essa ação for forte, formar-se-á no sistema uma melhor estrutura da fase, e maior energia será necessária para dissociar a estrutura, o que resulta em maior temperatura do pico endotérmico. RAY et al. (1996) confirmaram essas observações. A divergência com os resultados da presente pesquisa pode estar relacionada a uma menor quantidade de grupos acetato de vinila no copolímero estudado por aqueles autores.

A pequena variação nas quantidades de hidróxido de cálcio e fases carbonáticas com aumento do teor de EVA de 10 para 20% (Figuras 6.8-a e 6.10-b) parece sugerir que existe um limite de reação entre polímero e cimento, ou seja, para teores de EVA superiores a aproximadamente 10% em relação à massa de cimento, praticamente não ocorre interação adicional com os íons Ca^{2+} ou com o hidróxido de cálcio. Entretanto, para confirmação dessa hipótese, seriam necessárias análises químicas da água de poro das pastas nas primeiras idades de hidratação do cimento, que não fizeram parte do escopo deste trabalho.

6.2.3 Conclusões

As principais conclusões que podem ser tiradas das análises térmicas das pastas de cimento são:

- a) Dentre os fatores estudados, o que exerce maior influência nas curvas DTA e TG das pastas é o teor de EVA. O HEC exerce algum efeito, mas de pouca intensidade, provavelmente pela pequena quantidade adicionada às pastas (até 1% em relação à massa de cimento). A influência do tempo de hidratação do cimento e do método de cura na decomposição das pastas independe da presença dos polímeros.
- b) De uma maneira geral, a adição de EVA nas pastas tem os seguintes efeitos, independentemente do teor de HEC, do tipo de cura e da idade de observação: redução da quantidade de hidróxido de cálcio e da temperatura de decomposição dessa fase, aumento da quantidade de fases carbonáticas e da temperatura de decomposição dessas fases, e redução do teor de água liberada acima de 170°C.
- c) O efeito do HEC depende da presença de EVA nas pastas. De uma maneira geral, a adição de HEC em pastas com EVA causa leve aumento dos teores de hidróxido de cálcio, de fases carbonáticas e de água liberada acima de 170°C.
- d) O aparecimento de um largo pico exotérmico entre 200 e 400°C nas curvas DTA de pastas modificadas com EVA parece indicar que, quando o copolímero e o cimento são misturados em água à temperatura ambiente, há formação de acetato de cálcio, a partir da interação dos grupos acetato do copolímero e os íons Ca^{2+} provenientes da dissolução das fases anidras do cimento, ou a partir da interação entre ácido acético e partículas de hidróxido de cálcio. Esse evento exotérmico pode ser devido, também, à formação de fases carbonáticas pela interação entre a hidroxila liberada na desidratação das fases hidratadas do cimento e a fase orgânica, durante o aquecimento da amostra.
- e) A redução da quantidade de hidróxido de cálcio na presença de EVA pode ser devida tanto a um menor grau de hidratação do cimento, a interações entre o copolímero e os íons Ca^{2+} do cimento em solução aquosa, quanto a interações das partículas poliméricas com partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Além disso, a ocorrência de carbonatação da fase durante o aquecimento, previamente a sua decomposição, pode colaborar para a detecção de menores quantidades da mesma nas pastas modificadas com EVA. Como o aumento da perda de massa por decomposição das fases carbonáticas está ligado a uma redução no teor de hidróxido de cálcio na presença de EVA, conclui-se que o grau de hidratação do cimento exerce influência menor na quantidade dessa fase.

- f) O ganho de massa observado nas curvas TG das pastas com 10% de EVA após a decomposição do hidróxido de cálcio (entre 480 e 570°C) pode ser devido à recaptura dos íons OH^- liberados na decomposição das fases hidratadas, por ação das fases orgânicas, formando carbonatos. Pode haver, também, uma interação do CO_2 com CaO , compostos estes que surgem a partir da decomposição das fases orgânicas e do acetato de cálcio, respectivamente. Como o teor de fases orgânicas é maior nas pastas com 20% de EVA, a perda de massa se iguala ou supera o ganho, produzindo o patamar horizontal.
- g) Há evidências de formação de fases carbonáticas em pastas com EVA com maior idade de hidratação. A maior perda de massa por decomposição de fases carbonáticas e a redução da temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o passar do tempo são indícios de que essas fases podem ser formadas a partir de interação do hidróxido de cálcio com compostos do copolímero no estado endurecido das pastas.
- h) A presença do HEC reduz o potencial do EVA de causar variações na quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas hidratadas. Isso pode ser um indício de que os menores teores dessa fase em pastas com EVA devem-se a interações entre os íons Ca^{2+} e o copolímero à temperatura ambiente, no estado fresco. O aumento de viscosidade da fase aquosa, causado pelo HEC, e uma eventual acetilação desse polímero, podem ser responsáveis pela menor taxa de interação dos íons Ca^{2+} com EVA.
- i) Maiores teores de HEC resultam em maior quantidade de fases carbonáticas apenas em pastas com EVA, seja por favorecer a maior ocorrência de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suscetível de sofrer carbonatação durante o aquecimento da amostra, seja por causar uma maior incorporação de ar durante o preparo das pastas na presença do copolímero, favorecendo, assim, a ocorrência de carbonatação do hidróxido de cálcio dissolvido na fase aquosa do sistema.
- j) Parece haver um teor máximo de EVA - em torno de 10% - até o qual se desenvolvem as interações entre esse polímero e as fases do cimento. Entretanto, são necessários estudos mais aprofundados para confirmação dessa hipótese.

6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

6.3.1 Apresentação dos resultados

a) Resultados da análise qualitativa

Os principais objetivos da análise qualitativa dos espectros de difração de raios-X foram a identificação das fases cristalinas anidras e hidratadas do cimento nas pastas, e a investigação e identificação de eventuais fases cristalinas formadas por interação dos compostos do cimento com os polímeros. Esse trabalho foi realizado com base nos dados cristalográficos de compostos orgânicos e inorgânicos disponíveis na literatura consultada (JCPDS, 1981; TAYLOR, 1990).

A principal fase cristalina hidratada do cimento presente nas pastas, detectável por este método, foi o hidróxido de cálcio, identificado pelos picos que correspondem aos seguintes espaçamentos interplanares (d): 4,91; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,68 e 1,44 Å. A banda difusa do C-S-H, situada, segundo TAYLOR (1990), entre os ângulos referentes aos espaçamentos de 3,04 e 2,70 Å, foi detectada na forma de uma elevação da linha base, que inicia em torno de $2\theta = 26^\circ$ e termina próximo a $2\theta = 35^\circ$.

Todas as pastas analisadas apresentaram picos pertencentes à etringita ($d = 9,73$; 5,61; 4,67; e 3,88 Å). Entretanto, o monosulfoaluminato de cálcio hidratado não pôde ser detectado. Provavelmente, essa fase se apresenta em pequenas quantidades ou com baixo grau de cristalinidade, seja por suas próprias características estruturais (TAYLOR, 1990) ou por consequência da moagem. Da mesma forma, picos de outras fases hidratadas do cimento não puderam ser identificados, devido à pequena quantidade, baixa cristalinidade e/ou sobreposição com picos das fases anidras e hidratadas preponderantes.

Nas pastas hidratadas foram encontrados diversos picos atribuídos às principais fases do clínquer (alita, belita e C_4AF), o que indica que a hidratação do cimento não se deu de forma completa, conforme o esperado. Apenas a pasta pura, aos três dias de idade, apresentou traços de C_3A e gipsita. Picos referentes aos óxidos de cálcio e magnésio, se existentes em quantidades detectáveis, ocorrem sobrepostos com picos de fases mais importantes, como alita, belita, calcita ou o próprio padrão interno (coríndon). Houve contaminação das amostras com cristais de quartzo provenientes da ágata, material de que é feito um dos moinhos empregados na moagem. Entretanto, pelo fato de não haver sobreposição dos principais picos dessa fase ($d = 4,26$ e 3,34 Å) com fases importantes do cimento anidro ou hidratado, não houve prejuízo às análises.

Com a adição dos polímeros HEC e EVA, não foram detectados outros picos além dos característicos de pastas de cimento, indicando que, se houve a formação de algum produto de interação do cimento com os polímeros, o mesmo é mal cristalizado ou amorfo.

b) Resultados da análise quantitativa

Por meio da análise quantitativa, foi determinada a influência das variáveis independentes na evolução da hidratação do cimento e nos teores de hidróxido de cálcio das amostras, conforme descrito em 5.3.3. O projeto experimental encontra-se detalhado na Tabela 5.1 (item 5.1). Para cada tratamento, foram realizadas duas repetições, ou seja, foram ensaiadas duas amostras diferentes, obtidas da moagem de corpos de prova oriundos da mesma moldagem. Os resultados foram submetidos à análise de variâncias (ANOVA), com auxílio do programa computacional *Statgraphics plus for Windows*.

As seguintes variáveis dependentes foram estudadas:

- Teor de fases anidras (%/k).
- Teor de hidróxido de cálcio (%);

Esses valores foram obtidos a partir da aplicação da equação de Chung (equação 5.5, item 5.3.3), descontando-se, posteriormente, a massa de coríndon. Todos os teores referem-se à massa de resíduo calcinado do cimento de cada amostra. No Anexo 3 são apresentados os dados (Tabelas A3.1 e A3.2) e as rotinas de cálculo.

Quantificação das fases anidras

Os teores das fases anidras (%/k) medidos pela intensidade de quatro picos de difração dentro do intervalo espectral de 24,5 a 36,5° (2 θ), apresentaram correlações lineares bastante fortes entre si ($R^2 > 0,95$), indicando que todos medem, essencialmente, a mesma coisa. Optou-se pela análise estatística dos resultados obtidos a partir da intensidade do pico em 2 θ = 32,6° ($d=2,74 \text{ \AA}$) por ser difratado apenas pela alita e belita (pico com intensidade de 90 e 100% da alita e belita, respectivamente).

Os dados obtidos são apresentados na Tabela A3.1 (Anexo 3). A Tabela 6.11 a seguir apresenta os resultados da análise de variâncias desses dados, e as Figuras 6.14 e 6.15 mostram graficamente os efeitos dos fatores principais e das interações de dois fatores.

Tabela 6.11 – Análise de variâncias dos teores de fases anidras nas pastas.

Fonte	Somas quadradas	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	21,8524	2	10,9262	15,12	0,0000
B: teor de EVA	83,9682	2	41,9841	58,10	0,0000
C: idade de hidratação	1067,07	2	533,535	738,34	0,0000
D: método de cura	8,67877	1	8,67877	12,01	0,0012
Interações significativas					
AC	52,016	4	13,004	18,00	0,0000
BC	21,3354	4	5,33384	7,38	0,0001
Resíduo	30,3497	42	0,722611		
Total (Corrigido)	1403,76	57			

* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas

Todos os fatores e interações de dois fatores exercem influência importante, mas, como seria de se esperar, o fator C (Idade) exerce o efeito mais significativo (Figura 6.14). O próximo fator em importância é o teor de EVA. O copolímero resulta em maior quantidade de fases anidras, ou seja, há redução do grau de hidratação do cimento, efeito que é mais intenso nas primeiras idades de hidratação, mas que independe do teor de polímero adicionado, como mostra a Figura 6.15-a. Na Figura 6.15-b é mostrado, graficamente, o efeito da interação entre o teor de HEC e a idade na quantidade de fases anidras. Nas primeiras idades (três dias), o HEC causa sensível redução do grau de hidratação do cimento. Entretanto, em idades mais avançadas, há uma inversão do efeito, e os teores de fases anidras passam a ser menores nas pastas que contêm o polímero, independentemente do seu teor.

O tipo de cura também é um fator estatisticamente significativo. Pastas submetidas à cura mista apresentam menores teores de fases anidras, ou seja, um maior grau de hidratação do cimento, em todas as idades, conforme o esperado.

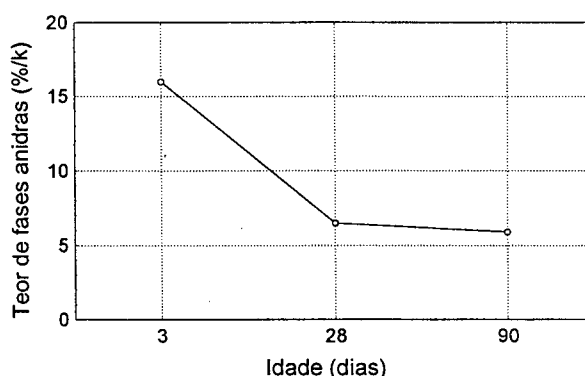


Figura 6.14 – Efeito da idade no teor de fases anidras nas pastas de cimento.

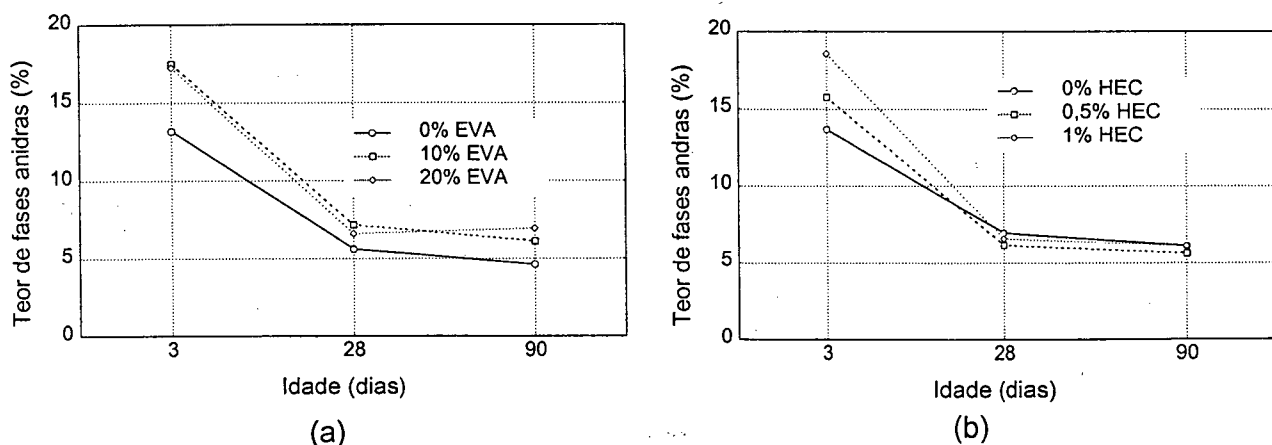


Figura 6.15 – Efeito das interações entre EVA e idade (a), e HEC e idade (b) no teor de fases anidras.

O grau de hidratação do cimento (Tabela 6.12) foi calculado a partir da intensidade do pico referente ao plano com $d = 2,74 \text{ \AA}$ nos espectros das pastas e do cimento anidro.

Tabela 6.12 – Grau de hidratação do cimento a partir da intensidade do pico de difração 2,74 Å.

% HEC	% EVA	CURA	Grau de hidratação do cimento (%)*		
			3 dias	28 dias	90 dias
0	0	seca	61,9	84,3	85,7
0	10	mista	54,7	73,2	81,6
0	20	seca	57,8	78,7	76,8
0,5	0	mista	63,3	81,5	87,2
0,5	10	mista	48,2	82,1	81,9
0,5	10	seca	43,7	77,7	78,4
0,5	20	mista	-	83,3	83,5
1,0	0	seca	53,5	83,0	84,8
1,0	10	mista	39,3	79,4	83,3
1,0	20	seca	36,6	77,4	75,9

* média de dois valores.

O grau de hidratação do cimento varia entre 36 e 63% nas pastas com três dias. Nessa idade, as pastas menos hidratadas são as que contêm ambos os polímeros, especialmente em teores elevados. Nas idades mais avançadas (28 e 90 dias), há uma evolução expressiva da hidratação, quando 73 a 86% das reações já ocorreram. Aos 90 dias, as pastas menos hidratadas possuem EVA na sua composição.

Quantificação do hidróxido de cálcio

Os teores de hidróxido de cálcio para análise estatística foram inicialmente obtidos a partir do cálculo da área do pico referente ao plano com $d = 3,11 \text{ \AA}$, já que a análise pela área permite uma maior precisão dos resultados comparativamente à análise pela intensidade, especialmente se há suspeita do material apresentar baixo grau de cristalinidade, como é o caso em questão para o hidróxido de cálcio.

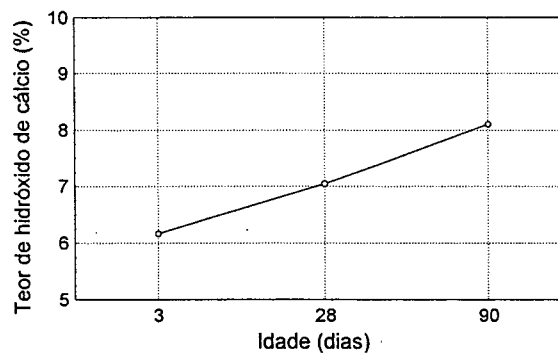
Os resultados numéricos são apresentados na Tabela A3.2 (Anexo 2). A Tabela 6.13 a seguir apresenta a análise de variâncias desses resultados. Os fatores A, B e C e suas interações exercem influência significativa sobre o teor de hidróxido de cálcio, mas é o fator C (idade de hidratação) que apresenta maior relevância estatística. Como seria de se esperar, maiores idades de hidratação resultam em maior quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas, independentemente dos outros fatores (Figura 6.16).

Os efeitos dos polímeros na quantidade da fase são contrários, ou seja, a tendência do HEC é de causar aumento, enquanto que do EVA é de causar redução do teor. Entretanto, a Figura 6.17, que ilustra a interação entre eles, indica que os resultados não apresentam tendências claras de comportamento. O HEC parece ter o efeito de reduzir o teor da fase se adicionado em grande quantidade às pastas puras, ocorrendo o oposto em pastas com altos teores de EVA. Essa tendência também foi constatada nas análises térmicas (Figura 6.8-c do item 6.2.1).

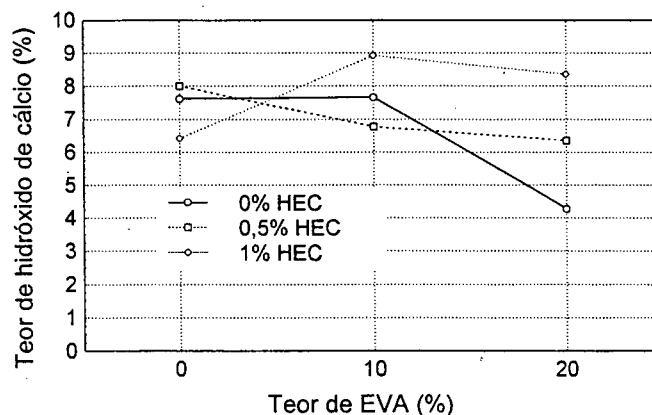
Tabela 6.13 – Análise de variâncias dos teores de Ca(OH)_2 determinados por DRX.

Fonte	Somas quadradas	GDL	Médias quadradas	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de HEC	17,0809	2	8,54043	5,92	0,0054
B: teor de EVA	26,4335	2	13,2167	9,17	0,0000
C: idade de hidratação	41,1588	2	20,5794	14,27	0,0000
D: método de cura	1,85127	1	1,85127	1,28	0,2636
Interações					
AB	55,5191	4	13,8798	9,63	0,0000
BC	15,0797	4	3,76993	2,61	0,0486
Residuo	60,5502	42	1,44167		
Total (Corrigido)	209,328	57			

* todos os testes F são baseados no erro residual das médias quadradas

Figura 6.16 – Efeito da idade de hidratação no teor de Ca(OH)_2 determinado por DRX.

A Figura 6.17 parece indicar, também, que o EVA diminui o teor de hidróxido de cálcio em pastas com baixos níveis de HEC e aumenta a quantidade desta fase quando o HEC está presente em altos teores. Este resultado difere do obtido nas análises térmicas.

Figura 6.17 – Efeito da interação entre HEC e EVA no teor de Ca(OH)_2 determinado por DRX.

Os teores de hidróxido de cálcio determinados por DRX são apresentados na Tabela 6.14. Comparativamente aos teores obtidos por termogravimetria, apresentados na mesma tabela, e a resultados relatados por outros pesquisadores (MIDGLEY, 1979; TAYLOR et al., 1985; ESCALANTE-GARCÍA e SHARP, 1998), é possível concluir que os valores são muito

baixos. A fraca correlação entre os teores de hidróxido de cálcio e de fases anidras ($r = -0,3150$), determinados por DRX, também foi inesperada.

Tabela 6.14 – Teores de hidróxido de cálcio determinados por DRX e TG.

HEC	EVA	CURA	Teor de Ca(OH)_2 (%)*					
			DRX			TG		
			3 dias	28 dias	90 dias	3 dias	28 dias	90 dias
0	0	seca	7,32	6,79	8,76	18,41	21,35	20,23
0	10	mista	5,90	7,74	9,34	9,84	9,35	13,36
0	20	seca	3,48	4,14	5,21	7,46	6,56	8,96
0.5	0	mista	6,60	7,39	10,01	18,56	21,05	23,83
0.5	10	mista	4,76	4,79	9,58	11,09	9,49	12,38
0.5	10	seca	7,67	7,87	5,94	7,84	10,65	11,28
0.5	20	mista	-	6,98	5,71	8,31	10,25	10,05
1	0	seca	6,93	5,33	6,98	15,74	17,16	19,90
1	10	mista	7,26	9,53	9,96	7,72	10,24	13,47
1	20	seca	5,56	9,90	9,59	7,67	9,38	11,10

* média de dois valores.

Como a intensidade dos picos em espectros de difração de raios-X retrata a cristalinidade de uma fase, é possível que parte do hidróxido de cálcio esteja em estado amorfo ou de baixa cristalinidade, e as quantidades determinadas podem ser referentes apenas à parcela cristalina da fase. Entretanto, não há indicações claras de que essa possível amorfização esteja sendo causada por um dos fatores estudados (teor de EVA, teor de HEC, idade e tipo de cura).

Outro fato que pode ter influenciado os resultados é a orientação preferencial dos cristais de hidróxido de cálcio, pois os mesmos apresentam estrutura em placas, com planos definidos de clivagem (0001). Segundo ZEVIN e KIMMEL (1995), esse é um dos problemas mais sérios na quantificação de fases por difração de raios-X, especialmente porque, normalmente, há grandes variações na orientação preferencial entre réplicas. A orientação preferencial é facilmente detectada por um desvio sistemático e geralmente significativo das relações entre as intensidades dos picos. GRANDET e OLLIVIER (1980) sugeriram o cálculo do *índice de orientação* (O) para estudo da orientação preferencial de cristais de hidróxido de cálcio. A equação correlaciona as intensidades (ou áreas) dos picos referentes aos planos com espaçamentos 4,91 Å (plano 0001 – clivagem) e 2,63 Å (plano $10\bar{1}1$), da seguinte forma:

$$O = \frac{I(0001)/I(10\bar{1}1)}{0,74} \quad (6.1)$$

Quando o índice de orientação for maior que a unidade, os cristais da fase estão orientados.

A Tabela 6.15 apresenta os índices de orientação dos cristais de hidróxido de cálcio nas pastas estudadas nesta pesquisa. Observa-se que, de fato, seus cristais estão orientados em todas as amostras.

Tabela 6.15 – Índice de orientação (O) dos cristais de hidróxido de cálcio.

HEC	EVA	CURA	Índice de Orientação (O)		
			3 dias	28 dias	90 dias
0	0	seca	3,1	2,6	2,7
0	10	mista	1,8	2,3	2,5
0	20	seca	1,3	1,2	1,8
0,5	0	mista	2,2	2,1	2,3
0,5	10	mista	1,7	1,6	1,9
0,5	10	seca	2,7	1,9	1,6
0,5	20	mista	-	1,9	2,2
1	0	seca	2,0	2,2	2,0
1	10	mista	2,9	2,1	2,3
1	20	seca	2,0	1,9	1,9

Segundo ZEVIN e KIMMEL (1995), o problema de orientação preferencial pode ser contornado pela quantificação de picos que sofram pouco ou nenhum efeito da orientação cristalina. Com base nessa afirmação, foram calculados os teores de hidróxido de cálcio a partir da intensidade (altura) dos picos referentes aos planos com $d = 3,11$ e $2,63 \text{ \AA}$. Os valores são igualmente baixos (Tabela A3.2 - Anexo 3) e apresentam tendências de resposta às variáveis independentes muito semelhantes aos obtidos a partir da área do pico com $d = 3,11 \text{ \AA}$. Mesmo existindo uma correlação relativamente forte entre os resultados obtidos pelas três formas de determinação ($R^2 \cong 0,70$), pode-se concluir, novamente, que existe um ou mais fatores afetando a intensidade dos picos de forma desigual.

6.3.2 Correlação entre os resultados de DTA/TG e DRX

a) Correlação entre os teores de hidróxido de cálcio

Os teores de hidróxido de cálcio calculados pelo método termogravimétrico são até três vezes maiores que os encontrados por difração de raios-X (Tabela 6.14), e a correlação entre os resultados obtidos por um e outro método é bastante fraca.

Investigando-se mais a fundo os efeitos das variáveis independentes, constatou-se que a correlação entre os resultados passa a $R^2 = 0,48$ ($n=58$)¹ quando o EVA não está presente nas pastas. A correlação se torna mais forte ($R^2 = 0,66$; $n=12$) se forem excluídos os resultados das pastas com três dias de idade. Finalmente, se forem consideradas apenas as pastas que

¹ n = tamanho da amostra

contêm HEC como único aditivo, nas idades de 28 e 90 dias, a correlação se torna bastante forte ($R^2 = 0,94$; $n=8$).

Esses dados demonstram que a falta de correlação entre os resultados obtidos pelos dois experimentos está ligada, principalmente, à presença de EVA e às baixas idades de hidratação (3 dias). De fato, como esses fatores resultam em menores quantidades de hidróxido de cálcio, a dispersão dos resultados é maior.

b) Correlação entre as demais variáveis dependentes

Na Tabela 6.16 é apresentado o resultado do estudo de correlação entre as variáveis dependentes determinadas por TG e DRX. Os coeficientes de correlação variam entre -1 e $+1$, e medem a força da relação linear entre as variáveis. Foram usados 58 pares de dados para o cálculo de cada coeficiente. Aparece também, em cada célula, o valor de p , que testa a significância estatística das correlações estimadas. Valores de p inferiores a $0,05$ indicam correlações estatísticas significativas para um intervalo de confiança de 95%. Observa-se que a maioria das correlações é significativa, mas apenas a correlação entre a quantidade e temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio (determinadas por TG) pode ser classificada como forte ($r>0,70$).

Entretanto, algumas tendências são observadas. Como seria de se esperar, o teor de fases anidras (%/k) determinado por DRX apresenta uma correlação negativa ($r<0$) com os resultados obtidos por TG, ou seja, para maior grau de hidratação (ou menor teor de fases anidras), maiores são a temperatura de liberação da água evaporável, a temperatura de decomposição e quantidade de Ca(OH)_2 , e o teor de água não evaporável (ANE) nas pastas.

Tabela 6.16 – Coeficiente de correlação e valor p no estudo de correlação linear das variáveis determinadas por DTA/TG e DRX.

		Variáveis determinadas por DTA/TG				Variáveis determinadas por DRX	
		TH	TCH	Teor Ca(OH)_2	A_{170}	Teor de fases anidras	Teor Ca(OH)_2
Variáveis determinadas por DTA/TG	TH ^c		0,4859 ^d (0,0001) ^b	0,2027 (0,4492)	0,4876 (0,0001)	-0,4726 (0,0002)	0,4580 (0,0002)
	TCH ^d	0,4859 (0,0001)		0,7204 (0,0000)	0,4843 (0,0003)	-0,6030 (0,0000)	0,3952 (0,0097)
	Teor Ca(OH)_2	0,2027 (0,4492)	0,7204 (0,0000)		0,5849 (0,0000)	-0,4053 (0,0586)	0,3411 (0,0710)
	A_{170}	0,4876 (0,0001)	0,4843 (0,0003)	0,5849 (0,0000)		-0,5056 (0,0000)	0,4056 (0,0008)
Variáveis determinadas por DRX	Teor de fases anidras	-0,4726 (0,0002)	-0,6030 (0,0000)	-0,4053 (0,0586)	-0,5056 (0,0000)		-0,3119 (0,0160)
	Teor Ca(OH)_2	0,4580 (0,0002)	0,3952 (0,0097)	0,3411 (0,0710)	0,4056 (0,0008)	-0,3119 (0,0160)	

^a coeficiente de correlação linear (r)

^b valor p

^c TH: temperatura de liberação da água intersticial

^d TCH: temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio

A correlação entre o teor de fases anidras determinado por DRX e as demais variáveis torna-se forte se forem desconsiderados os resultados referentes às pastas que contêm EVA, o que indica, novamente, que este é o principal fator a gerar dispersão dos resultados.

6.3.3 Discussão

Os espectros de difração de raios-X das pastas modificadas com os polímeros apresentam o perfil típico das pastas puras de cimento Portland, onde aparecem picos do hidróxido de cálcio, sulfoaluminatos hidratados e fases anidras do cimento. Não houve o aparecimento de fases cristalinas oriundas de uma possível interação dos polímeros com o cimento.

Foram detectados alguns picos de aluminato tricálcico e gipsita apenas na pasta pura com três dias de idade. Todas as pastas analisadas, inclusive com 90 dias de idade, apresentaram picos da etringita. Por outro lado, não foram observados picos do monosulfoaluminato de cálcio hidratado. Essas constatações podem ser um indício de que os polímeros aceleraram a dissolução do aluminato tricálcico e do gipsita, e, também, a formação de etringita. Além do efeito de defloculação dos grãos de cimento exercido pelos polímeros, como comentado no item 6.1.2, é possível, segundo UCHIKAWA (1994), que haja dissolução seletiva das partículas do clínquer, ou seja, uma maior dissolução das fases intersticiais devido a uma redução na concentração dos íons Ca^{2+} , causada pela formação de complexos entre esses íons e o aditivo. Isso estimularia a formação de etringita. Simultaneamente, a adsorção das partículas poliméricas sobre a superfície dos grãos de cimento inibe a dissolução dos silicatos de cálcio.

A ausência de sinais do monosulfoaluminato permite sugerir que os polímeros atuem no sentido de retardar a conversão da etringita nessa fase. Entretanto, não fica descartada a hipótese de que a presença do monosulfoaluminato esteja sendo mascarada pela deformação dos seus cristais nas operações de moagem.

As principais diferenças entre os espectros das pastas dizem respeito às intensidades dos picos de difração das fases anidras e do hidróxido de cálcio. Os resultados mostraram que tanto o EVA quanto o HEC retardam as reações de hidratação do cimento, especialmente nas primeiras idades, mas o efeito do copolímero é mais intenso. Seu mecanismo provável de retardo está descrito no item 6.1.2. Mesmo aos 90 dias de hidratação, os teores de fases anidras em pastas com EVA são elevados em comparação à pasta pura.

Também conforme comentado no item 6.1.2, um importante mecanismo de retardo das reações de hidratação do cimento na presença de HEC está ligado ao aumento da viscosidade da mistura. Como a solução aquosa se apresenta na forma de gel na presença desse polímero, a remoção da água do sistema é dificultada. Assim, com o passar do tempo, o grau de

hidratação do cimento aumenta, ou seja, o teor de fases anidras em pastas com HEC em idades mais avançadas é menor que em pastas que não contêm o polímero, o que converge com os resultados obtidos por calorimetria de condução (item 6.1) e termogravimetria (item 6.2).

As intensidades dos picos de difração do hidróxido de cálcio se apresentaram bem menos comportadas que os picos das fases anidras. É muito provável que a intensidade dos raios difratados por cada plano cristalino tenha sido afetada de forma desigual por um ou mais fatores não identificados. Assim, houve sério prejuízo à análise do efeito dos fatores principais nas quantidades dessa fase. Os principais motivos que embasam essa suspeita são:

- (a) As quantidades de hidróxido de cálcio determinadas por DRX são bastante inferiores às quantidades determinadas por TG, inclusive para as pastas puras.
- (b) Não existe correlação entre as quantidades de hidróxido de cálcio obtidas por DRX e os teores de alita/belita nas pastas, quando seria esperada uma correlação linear negativa forte.
- (c) Não existe correlação entre as quantidades de hidróxido de cálcio obtidas por DRX e o teor de água não evaporável (ANE) determinado por TG, quando seria esperada uma correlação linear positiva forte.

Maiores teores de hidróxido de cálcio detectados por TG em relação a teores detectados por DRX são relatados por alguns autores (MIDGLEY, 1979; ESCALANTE-GARCÍA et al., 1999), que atribuem essa diferença à presença de hidróxido de cálcio em estado amorfo ou mal cristalizado. ODLER e DÖRR (1979) salientam que a decomposição do hidróxido de cálcio amorfo acontece em uma faixa de temperatura mais larga que a parcela bem cristalizada, ou seja, a quantidade dessa fase também pode ser, em parte, subestimada pela TG.

Por outro lado, TAYLOR (1990) afirma que não existem na literatura evidências confiáveis da presença de hidróxido de cálcio amorfo ou criptocristalino em pastas de cimento Portland com relação água/cimento normal. Entretanto, nas pastas estudadas na presente pesquisa, interações do cimento com polímeros poderiam resultar no aparecimento de uma parcela amorfa dessa fase. Como as quantidades de hidróxido de cálcio, determinadas por TG e DRX, também diferem bastante nas pastas puras, as diferenças entre os resultados não podem ser atribuídas, unicamente, à presença da fase no estado amorfo ou criptocristalino por ação dos polímeros.

É possível que tenha havido deformação, delaminação, ou até mesmo a formação de uma cobertura amorfa em torno dos cristais de hidróxido de cálcio, como consequência da moagem. Segundo ZEVIN e KIMMEL (1995), uma moagem intensa e prolongada gradualmente

destrói o arranjo molecular ou atômico de um cristal, e pode, inclusive, produzir um material amorfo. Entretanto, mesmo deformado, o cristal normalmente não mostra redução da intensidade integrada dos picos de difração, mas há alargamento do pico na sua base. A redução da intensidade está associada à formação de uma capa amorfa, efeito que pode ser ainda mais intenso em fases mais moles que coexistam com fases duras na mesma amostra, como é o caso de pastas de cimento.

As intensidades relativas dos picos do hidróxido de cálcio apresentam grande variação (dispersão entre 13 e 43%, considerando todas as amostras), o que reforça a hipótese de acúmulo de tensões residuais nos planos atômicos por efeito da moagem. Além disso, os picos dessa fase apresentam alargamento e assimetria, principalmente na região da base, com exceção do pico difratado pelo plano de clivagem (0001). Analisando-se os espectros, percebe-se que esse é o único pico que apresenta base estreita e simétrica. Isso ocorre por não haver acúmulo de tensões nesse plano, ou seja, frente a um esforço mecânico, há a pronta ruptura do cristal segundo o plano de clivagem. Isso explica, também, a maior intensidade do pico difratado por esse plano relativamente aos demais.

Além disso, as partículas de hidróxido de cálcio provavelmente sofreram orientação preferencial durante a colocação e compactação da amostra no porta-amostras, apesar dos cuidados tomados para minimizar o problema. Isso resulta em aumento adicional da intensidade do pico difratado pelo plano de clivagem.

Assim, podem ser três os fatores responsáveis pelas diferenças e falta de correlação entre a quantidade de hidróxido de cálcio determinada por DRX e os demais resultados:

- (a) Acúmulo de tensões residuais, deformação dos cristais ou amorfização superficial por efeito da moagem.
- (b) Orientação preferencial dos cristais da fase.
- (c) Formação de hidróxido de cálcio amorfo ou criptocristalino por interação entre os polímeros e o cimento.

Conforme comentado anteriormente, a correlação entre as quantidades de hidróxido de cálcio determinadas por TG e por DRX passa a ser relativamente forte se forem desconsiderados os resultados das pastas contendo EVA e de pastas com três dias de idade. Se forem desconsiderados também os resultados referentes às pastas puras – ou seja, se forem considerados apenas os resultados das pastas com idades de 28 e 90 dias que contêm apenas HEC - o R^2 sobe para 0,94. Isso provavelmente ocorre porque fatores que causam aumento na quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas geram dados menos dispersos. Aos três dias de idade, os cristais de hidróxido de cálcio são ainda muito pequenos. Além disso, como o pico escolhido para sua quantificação difrata raios-X com baixa intensidade em relação

ao pico principal (20%), e como o mesmo se apresenta ainda disforme, os resultados podem, de fato, apresentar uma maior dispersão. O efeito do EVA na dispersão dos resultados também é compreensível, pois o copolímero reduz a quantidade de hidróxido de cálcio, especialmente nas primeiras idades, conforme os resultados da termogravimetria (item 6.2).

O HEC aumenta a correlação entre os resultados de TG e DRX, especialmente nas idades de 28 e 90 dias, provavelmente por aumentar o teor de hidróxido de cálcio e, conseqüentemente, as intensidades dos raios-X difratados. É possível, também, que, devido às alterações que provoca na reologia da fase aquosa, o HEC promova o crescimento mais ordenado dos cristais, resultando em maior grau de cristalinidade.

A correlação entre o teor de fases anidras determinado por DRX e as variáveis determinadas por TG, apesar de fraca, indicou que o grau de hidratação do cimento influencia, de forma direta, as temperaturas de decomposição das fases hidratadas. Observou-se que o EVA é o principal fator a causar a dispersão dos resultados, enfraquecendo a correlação. Na ausência do copolímero, independentemente dos outros fatores, as correlações entre teor de fases anidras e os demais resultados são fortes.

6.3.4 Conclusões

As principais conclusões que podem ser tiradas da difratometria de raios-X das pastas de cimento são:

- a) Há sinais de que os polímeros HEC e EVA aceleram a dissolução das fases anidras intersticiais e do gesso cimento nos momentos iniciais da mistura do cimento com água, acelerando a formação de etringita. Entretanto, a ação de retardo logo se torna predominante.
- b) Com relação à cinética da hidratação, os resultados de DRX confirmaram as observações feitas na calorimetria, ou seja, o EVA retarda a dissolução das fases anidras do cimento, independentemente da idade de hidratação. O HEC também retarda as reações, mas assegura maior grau de hidratação em idades mais avançadas, devido à retenção de água que proporciona no sistema.
- c) As operações de moagem danificaram os cristais de hidróxido de cálcio, gerando acúmulo de tensões residuais no reticulado cristalino, deformações e, provavelmente, amorfização superficial. Com isso, as relações entre as intensidades dos picos de difração foram substancialmente alteradas, comprometendo seriamente a análise dos resultados em função de variações nos fatores principais.
- d) Não há evidências de formação de fases cristalinas por interação dos polímeros HEC e EVA com as fases do cimento. Entretanto, não fica descartada a hipótese de que as

operações de moagem tenham danificado a estrutura cristalina de eventuais fases formadas.

- e) Somente existe correlação forte entre os teores de hidróxido de cálcio determinados por termogravimetria e por difração de raios-X se forem consideradas as pastas que contêm apenas HEC com 28 e 90 dias de idade. Pelo fato de reduzirem as quantidades da fase, a presença de EVA e as baixas idades de hidratação aumentam muito a dispersão dos resultados. Além disso, o HEC aumenta o teor da fase e pode resultar em cristais mais bem formados, pelas modificações que gera na fase aquosa.
- f) A correlação entre os teores de fases anidras determinados por DRX e os demais resultados não é forte, principalmente por efeito da presença do copolímero EVA.

6.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

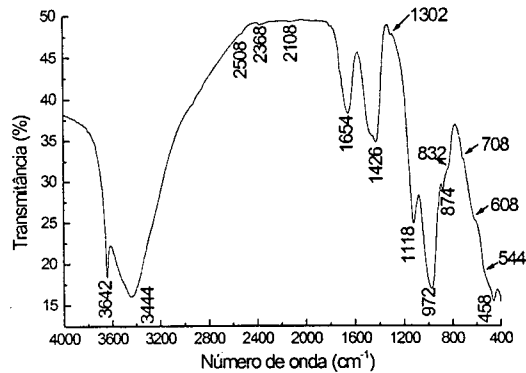
6.4.1 Apresentação dos resultados

A Figura 6.18 apresenta os espectros de transmitância de infravermelho obtidos nas análises das pastas de cimento. É possível observar que a presença de EVA altera substancialmente a configuração do espectro. Os espectros das pastas que contêm HEC, por sua vez, são praticamente idênticos ao espectro da pasta pura.

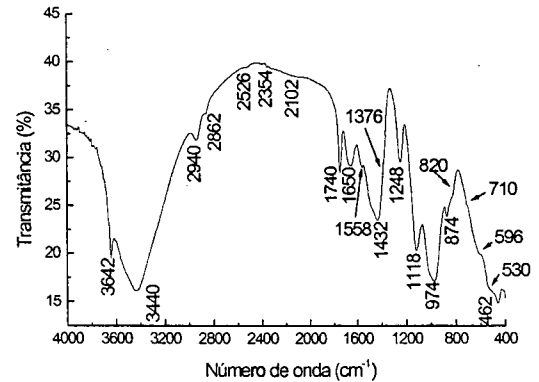
a) Bandas comuns a todas as amostras

As bandas descritas a seguir foram observadas nos espectros de todas as pastas. Foram constatadas, apenas, algumas variações no número de onda (cm^{-1}) e na intensidade da banda em função das adições poliméricas.

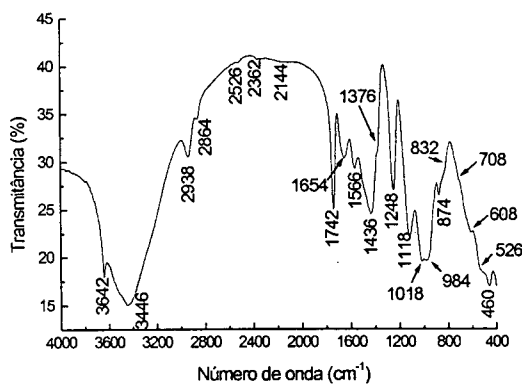
- **3642 cm^{-1}** : banda aguda que indica a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas amostras (vibração de estiramento da ligação $-\text{OH}$). A intensidade dessa banda é maior na pasta pura do que nas pastas com polímeros. As pastas com EVA são as que apresentam menor intensidade da banda. Não há variação no seu posicionamento em função do teor e tipo de polímero presente nas pastas.
- **3440 - 3446 cm^{-1}** : banda difusa causada pelas vibrações simétricas e assimétricas de estiramento das ligações $-\text{OH}$ das moléculas de água adsorvidas (GAO et al., 1999; MOLLAH et al., 2000). Segundo BENSTED (1973) e TAYLOR (1990), essa banda pode indicar, também, a presença de monosulfoaluminato e/ou etringita.
- **1640 - 1654 cm^{-1}** : banda devida à vibração de deformação das ligações $-\text{OH}$ da água molecular (HUNT, 1960; TAYLOR, 1990; JANOTKA et al., 1996).



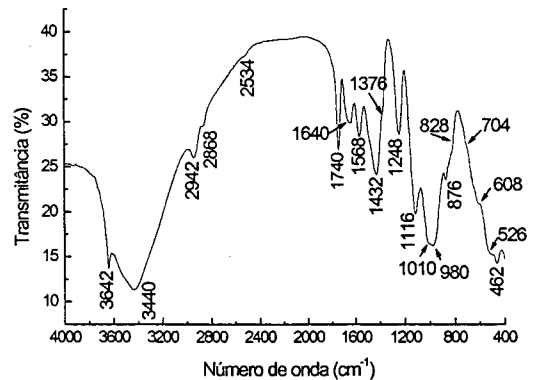
(a) pasta referência



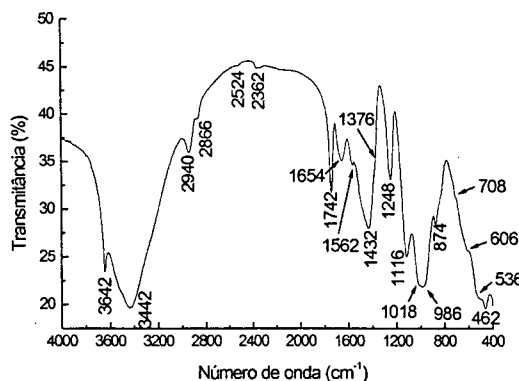
(b) pasta com 0% HEC e 10% EVA



(c) pasta com 0% HEC e 20% EVA



(d) pasta com 0,5% HEC e 20% EVA



(e) pasta com 1% HEC e 20% EVA

Figura 6.18 – Espectros de transmitância de infravermelho das pastas de cimento aos 28 dias de idade.

- **1424 - 1436 cm^{-1}** : essa banda é causada pela vibração de estiramento assimétrica do ânion CO_3^{2-} e reflete a presença de carbonato na amostra (STEVULA et al., 1994; JANOTKA et al., 1996). A Tabela 6.17 apresenta seu posicionamento nos espectros, onde se observa que há tendência ao aumento do número de onda na presença de EVA. Por outro lado, o HEC parece ter efeito de reduzir levemente o número de onda. No caso da pasta pura e

das pastas apenas com HEC, a banda se apresenta mais alargada, havendo indicação de um segundo pico em número de onda superior.

Tabela 6.17 – Número de onda da vibração de estiramento assimétrica do ânion CO_3^{2-} .

% HEC	% EVA	Número de onda (cm^{-1})
0	0	1426
0	10	1432
0	20	1436
0,5	0	1424
0,5	10	1430
0,5	20	1432
1	0	1424
1	10	1428
1	20	1432
Cimento CPI-S anidro		1426

- **1116 - 1118 cm^{-1}** : banda gerada pela vibração de estiramento da ligação S-O no grupo SO_4^{2-} (em 1120 cm^{-1} , conforme BENSTED e VARMA, 1973, e TAYLOR, 1990). Indica a presença de etringita e/ou monosulfoaluminato de cálcio na amostra. No cimento anidro, essa banda ocorre em $1108 - 1136 \text{ cm}^{-1}$, e indica a presença de gesso. Outras bandas dessa fase no cimento (em 1622 e 3402 cm^{-1} , conforme SINGH e GARG, 1995) não aparecem nas pastas hidratadas, ou se apresentam sobrepostas com bandas de outras ligações.
- **970 - 986 cm^{-1}** : vibração de estiramento assimétrica das ligações Si-O do tetraedro SiO_4^{4-} do C-S-H (STEVULA et al., 1994; PIASTA et al., 1984). A Tabela 6.18 apresenta os números de onda dessa banda nas pastas analisadas, onde se observa que há uma tendência ao aumento do número de onda para maiores teores de EVA. O HEC não parece influenciar de forma importante o posicionamento da banda. Mas, como pode ser observado nos espectros, os polímeros reduzem sua intensidade.

Tabela 6.18 – Número de onda da ligação Si-O.

% HEC	% EVA	Número de onda (cm^{-1})
0	0	972
0	10	974
0	20	984
0,5	0	970
0,5	10	974
0,5	20	980
1	0	970
1	10	974
1	20	986
Cimento CPI-S anidro		920

- **874 - 880 cm^{-1}** e **704 - 712 cm^{-1}** : bandas também causadas pelas vibrações do ânion CO_3^{2-} (PIASTA et al., 1984; STEVULA et al., 1994; JANOTKA et al., 1996). As bandas são observadas tanto no cimento anidro quanto nas pastas hidratadas. A intensidade da vibração de deformação em 874 cm^{-1} parece aumentar com maiores teores de EVA.
- **820 - 840 cm^{-1}** : banda gerada pela vibração de estiramento simétrica do tetraedro SiO_4^{4-} , observada tanto no cimento quanto nas pastas hidratadas.
- **596 - 608 cm^{-1}** : banda gerada, provavelmente, por uma das fases anidras do cimento (ODIGURE, 1994). Pode se referir à vibração de deformação da ligação S-O no ânion SO_4^{2-} (MOLLAH et al., 2000). Em pastas com EVA, pode haver sobreposição com a banda gerada pela vibração da ligação entre carbono e oxigênio do grupo carbonila do acetato (XIE et al., 1998).
- **526 - 544 cm^{-1}** : banda devida à vibração de deformação (fora do plano) da ligação Si-O no tetraedro SiO_4^{4-} das fases anidras (ocorre em 522 cm^{-1} no cimento), que se apresenta na forma de uma leve depressão nos espectros das pastas (LEHMANN e DUTZ, 1960; TAYLOR, 1990; ODIGURE, 1994; COCKE et al., 1995). Essa depressão é mais intensa nas pastas que contêm EVA.
- **458 - 464 cm^{-1}** : banda gerada pela vibração de deformação (no plano) da ligação Si-O no tetraedro SiO_4^{4-} , representando a parcela não hidratada da alita e belita (COCKE et al., 1995; LILKOV et al., 1997). Sua intensidade é menor na pasta pura do que nas pastas com EVA.

b) Bandas exclusivas das pastas com EVA

As bandas descritas a seguir foram observadas apenas nos espectros das pastas contendo EVA.

- **2938-2942 cm^{-1}** e **2860-2880 cm^{-1}** : bandas devidas às vibrações das ligações C-H nos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ do etileno e acetato de vinila do EVA, respectivamente (SAKAI e SUGITA, 1995). No espectro do EVA em pó, essas bandas aparecem em 2940 e 2864 cm^{-1} (item 5.2.2).
- **1740-1742 cm^{-1}** : vibração da ligação dupla C=O (grupo carbonila) do acetato (BELLAMY, 1975; CHANDRA e OHAMA, 1994; IGARASHI e TAKAHASHI, 1992; GAO et al., 1999). No espectro do EVA em pó, essa banda aparece em 1740 cm^{-1} .
- **1558-1568 cm^{-1}** : banda que não aparece no espectro do filme puro de EVA nem nas pastas de cimento sem EVA. Trata-se da vibração de estiramento assimétrica da ligação C-O do ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$), o que indica que houve a hidrólise do grupo acetato do EVA. É

possível que esse grupo esteja quimicamente combinado aos íons Ca^{2+} (HARSH et al., 1992; IGARASHI e TAKAHASHI, 1992; CHANDRA e OHAMA, 1994).

- **1376 cm^{-1}** : aparece na forma de uma leve depressão nos espectros das pastas com EVA. No espectro do copolímero puro, aparece na forma de banda com razoável intensidade em 1378 cm^{-1} . É atribuída à vibração da ligação C-C no grupo acetato ($\text{C}-\text{CH}_3$). Entretanto, também é atribuída à vibração de estiramento simétrica da ligação C-O do ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$).
- **1248 cm^{-1} e em torno de 1010 cm^{-1}** : vibrações de estiramento da ligação C-O do grupo carboxilato do acetato (HARSH et al, 1992; GAO et al., 1999), que faz parte da estrutura do EVA. Nas pastas hidratadas que contêm o copolímero, uma das bandas aparece sobreposta com a banda da ligação Si-O do C-S-H. No espectro do EVA em pó, essas bandas ocorrem em 1244 e 1022 cm^{-1} , respectivamente.

6.4.2 Discussão

Foram identificadas vibrações de ligações atômicas e moleculares características de fases inorgânicas do cimento, como hidróxido de cálcio, silicatos de cálcio anidros e hidratados, fases sulfáticas (gipsita, etringita e/ou monossulfato de cálcio hidratado) e fases carbonáticas. Vibrações dos principais grupos orgânicos do EVA – etileno e acetato de vinila – foram constatados nas pastas que contêm o copolímero. Além disso, há evidências de hidrólise alcalina do EVA na água de poro das pastas de cimento. Bandas exclusivas do HEC não foram constatadas, seja por terem intensidade insuficiente para detecção pelo equipamento, ou por estarem sobrepostas a bandas de vibrações mais intensas de outros compostos.

Apesar de não permitir uma análise da quantidade de fases presentes nas amostras, a espectroscopia de infravermelho realizada nesta pesquisa permitiu algumas avaliações comparativas da intensidade das principais bandas traçadas nos espectros.

a) Fases hidratadas e anidras do cimento

A análise da banda referente à vibração da ligação O-H do hidróxido de cálcio (em 3642 cm^{-1}) permitiu concluir que ambos os polímeros causam redução na quantidade dessa fase aos 28 dias de idade, sendo que o EVA é o que apresenta efeito mais intenso. O HEC também parece causar redução na intensidade da banda quando presente como único aditivo, mas, na presença de EVA, recupera parcialmente a quantidade reduzida pelo copolímero. Essas observações confirmam os resultados de análises térmicas (item 6.2) e difração de raios-X (item 6.3).

Os polímeros também afetam a intensidade das bandas relativas às ligações Si-O no tetraedro SiO_4 . A hidratação do cimento, que, segundo COCKE et al. (1995), pode ser

monitorada pelas intensidades relativas dessas bandas, é menor na presença dos polímeros, especialmente do EVA. Entretanto, a análise do efeito do teor de cada polímero não foi possível, pois as bandas são pouco intensas ou se tratam de leves depressões nos espectros.

Apesar de haver sobreposição parcial da banda mais intensa do tetraedro de sílica (vibração de estiramento assimétrica da ligação Si-O em torno de 970 cm^{-1}) com a banda da ligação C-O do grupo acetato presente no copolímero (em 1022 cm^{-1} , conforme mostrado na Tabela 5.4), foi possível observar que o EVA resulta em menor intensidade desta banda, indicando, possivelmente, uma menor quantidade de C-S-H nas pastas. Isso pode ser um indício de que o copolímero afeta a cinética das reações de hidratação do cimento. O efeito do EVA na hidratação do cimento também é percebido pela maior intensidade das depressões em $526\text{-}544\text{ cm}^{-1}$ e em $596\text{-}608\text{ cm}^{-1}$. Logo, o menor teor de hidróxido de cálcio nas pastas contendo polímeros se deve, pelo menos em parte, a um menor grau de hidratação do cimento.

A formação de silicatos hidratados causa o deslocamento da banda referente à vibração de estiramento assimétrica da ligação Si-O no tetraedro SiO_4 para maiores frequências (número de onda), que passa de 920 cm^{-1} no cimento anidro para números de onda iguais ou superiores a 970 cm^{-1} (HUNT, 1960; TAYLOR, 1990; ODIGURE, 1994; COCKE et al., 1995). Isso se deve à polimerização do tetraedro de sílica que ocorre com a hidratação. O EVA causa um deslocamento adicional dessa banda para maior número de onda (até 986 cm^{-1} , como mostrado na Tabela 6.18), apesar de resultar em menor dissolução das fases anidras em determinada idade. Esse deslocamento pode indicar que o copolímero exerce alguma influência sobre a estrutura do C-S-H. O HEC, por sua vez, praticamente não altera a posição da banda.

A banda em $1116\text{ - }1118\text{ cm}^{-1}$ é gerada pela vibração da ligação S-O da etringita ou monosulfoaluminato no grupo SO_4^{2-} . GROSSKURTH et al. (1993) afirmam que a vibração dessa ligação difere muito nas duas fases, e que a banda simples da etringita em 1115 cm^{-1} corresponde às fracas bandas duplas em 1100 e 1170 cm^{-1} do monosulfoaluminato. Como foi observada nas pastas apenas uma banda simples, é provável que a mesma indique presença de quantidade superior de etringita, comparativamente à quantidade de monosulfoaluminato, confirmando os resultados obtidos por difração de raios-X (item 6.3.1).

b) Fases carbonáticas

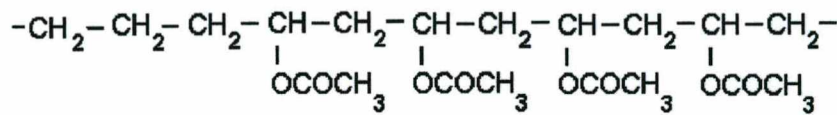
As bandas do íon carbonato ($1424\text{ - }1436\text{ cm}^{-1}$, $874\text{ - }880\text{ cm}^{-1}$ e $704\text{ - }712\text{ cm}^{-1}$) foram detectadas tanto nas pastas hidratadas quanto no cimento anidro. Na pasta pura e nas pastas que contêm apenas HEC, a primeira banda apresenta tendência à formação de um segundo pico, em frequências mais elevadas. Essa mesma configuração foi constatada por ODIGURE (1994) em pastas de cimento com adições metálicas, e por STEVULA et al. (1994), em pastas

de cimento puras. Segundo esses autores, o pico duplo é devido a modificações polimórficas da fase carbonática. Esse resultado parece convergir com os obtidos nas análises térmicas, onde foi verificada a existência de picos duplos nas curvas ATD e DTG na decomposição térmica das fases carbonáticas.

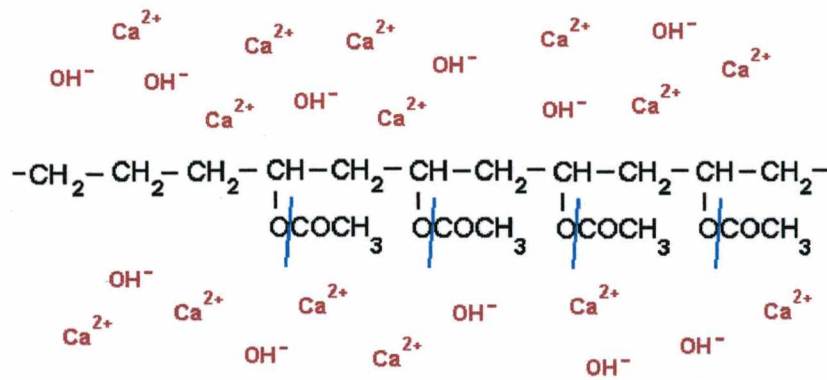
Já nas pastas com EVA, essa tendência não é observada, mas o copolímero causa deslocamento da banda para maiores frequências, como mostrado na Tabela 6.17. Parece haver, também, aumento na intensidade da banda em $874 - 880 \text{ cm}^{-1}$ com maior teor de EVA. Como existem adições inorgânicas no EVA (carbonatos de cálcio e magnésio, e dolomita, conforme caracterização por difratometria de raios-X apresentada na Figura 5.5 - item 5.2.2), é de se esperar que maiores teores do copolímero resultem em alterações das bandas de carbonato da amostra. Entretanto, os teores dessas fases no copolímero são relativamente baixos. Além disso, segundo JANOTKA et al. (1996), a presença de polímeros formadores de filme nas pastas de cimento pode resultar em maior teor de fases carbonáticas, pois uma maior cristalização dessas fases pode ser promovida pela superfície do filme polimérico, que contém um grande número de bolhas de ar onde há CO_2 para a carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na fase aquosa, conforme já comentado. É possível, também, que a influência do EVA nessa banda seja devida às ligações entre carbono e hidrogênio nos seus grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, cuja vibração gera uma banda com frequência levemente superior às observadas nas pastas.

c) Fases atribuídas à interação polímero/cimento

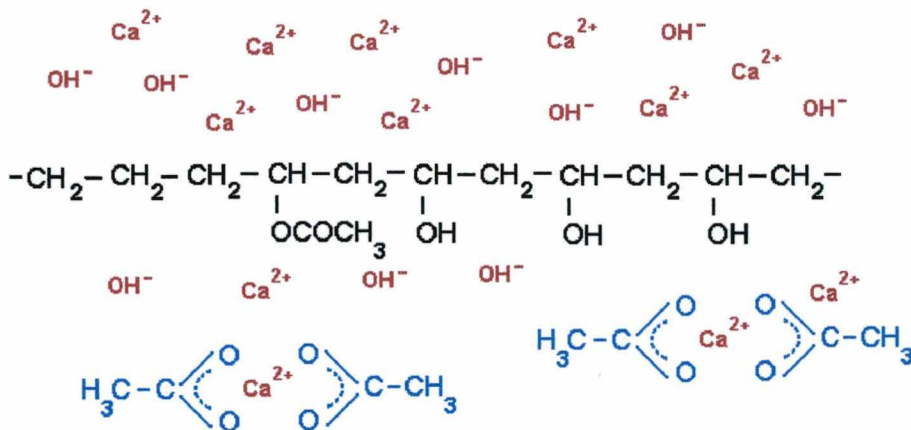
A banda que ocorre em $1558 - 1568 \text{ cm}^{-1}$ nas pastas com EVA não aparece nos espectros das demais pastas ou nos espectros dos materiais puros. Esta, juntamente com a leve depressão em 1376 cm^{-1} , é característica da presença do ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$) na amostra, e correspondem às vibrações de estiramento assimétrica e simétrica da ligação C-O, respectivamente (GIBSON et al., 1997). Essas bandas são mais intensas para teores mais elevados de EVA. A presença do ânion carboxilato indica que ocorreu hidrólise do grupo acetato do copolímero. Como a água de poro de materiais à base de cimento apresenta alta concentração de cátions metálicos, especialmente Ca^{2+} , é provável que esses interajam com o ânion carboxilato, de acordo com o esquema apresentado na Figura 6.19, formando acetato de cálcio.



(a) Estrutura de parte do EVA



(b) Hidrólise alcalina parcial dos grupos acetato na água de poro



(c) Formação de acetato de cálcio

Figura 6.19- Esquematização da reação de formação de acetato de cálcio a partir da hidrólise alcalina dos grupos acetato do EVA na água de poro de materiais à base de cimento Portland.

DEACON e PHILLIPS, citados por NAKAMOTO (1986), após diversas análises de acetatos metálicos por espectroscopia de infravermelho, chegaram à conclusão de que as interações dos ânions carboxilato com cátions metálicos podem ocorrer de três formas diferentes, mostradas na Figura 6.20. Segundo CHANDRA e OHAMA (1994), as ligações entre cátions metálicos e os grupos orgânicos são iônicas.

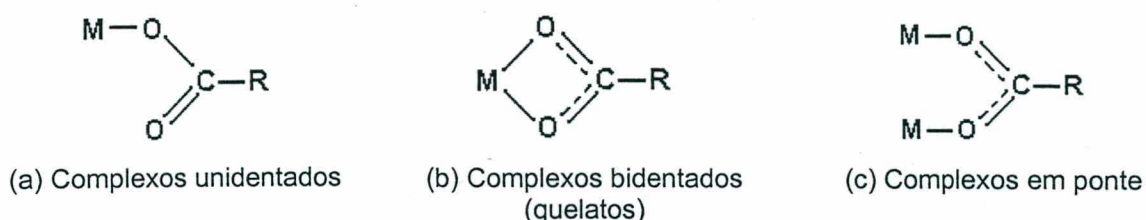


Figura 6.20 - Formas de interação do ânion carboxilato com cátions metálicos (DEACON e PHILLIPS *apud* NAKAMOTO, 1986).

De acordo com HARSH et al. (1992) e IGARASHI e TAKAHASHI (1992), quando há a formação do ânion carboxilato, a banda da carbonila desaparece. Isso ocorre porque os comprimentos das ligações entre carbono e oxigênio no ânion são semelhantes, e a ligação dupla (C=O) fica oscilando (ressonando) entre os dois átomos de oxigênio. Nos espectros de infravermelho das pastas modificadas com EVA, estudadas nessa pesquisa (Figura 6.18), a banda referente ao grupo carbonila ($1740 - 1742 \text{ cm}^{-1}$) está presente, além das bandas geradas pelos ânions carboxilato. Assim, pode-se concluir que houve hidrólise alcalina parcial dos grupos acetato do EVA na água de poro das pastas de cimento, ou seja, a hidrólise não foi total, e parte dos grupos acetato permanece ligada à cadeia principal do EVA. Com a hidrólise parcial, ocorre a transformação do copolímero EVA em um terpolímero¹ formado pelos monômeros etileno, acetato de vinila e álcool polivinílico, conforme esquematizado na Figura 6.19-c.

Para SUGAMA et al. (1979), pode-se presumir que o efeito químico dos íons Ca^{2+} seja de estabelecer ligações cruzadas entre dois ânions carboxilato (ou acetato). HARSH et al. (1992), por sua vez, afirmam que os cátions metálicos do cimento podem interagir, também, com os grupos hidroxila do álcool formado, estabelecendo ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Entretanto, não há como verificar essa hipótese por espectroscopia de infravermelho no presente estudo, já que as vibrações do grupo OH e da ligação C-O do álcool polivinílico aparecem sobrepostas com bandas de outros compostos do cimento.

6.4.3 Conclusões

As principais conclusões que podem ser tiradas da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das pastas de cimento que contêm os polímeros HEC e EVA são:

- O EVA causa redução do teor de hidróxido de cálcio nas pastas de cimento. O efeito do HEC é de aumentar a quantidade da fase quando adicionado a pastas que contêm o copolímero.
- O polímero EVA reduz o grau de hidratação do cimento aos 28 dias, comparativamente à pasta pura.

¹ Terpolímero: copolímero formado por três monômeros (MANO, 195).

- c) Foram detectadas fases sulfáticas em todas as pastas de cimento, e provavelmente se trata de etringita.
- d) Há indícios de que o EVA aumente a quantidade de fases carbonáticas nas amostras. Por outro lado, nada se pode concluir sobre o efeito do HEC nessas fases.
- e) O EVA modifica as frequências das vibrações das ligações atômicas no tetraedro de sílica do C-S-H e no ânion carbonato, o que pode ser um indício de alteração na estrutura desses grupos na presença do copolímero.
- f) Foi detectada a presença do ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$) nas pastas de cimento que contêm EVA, o que indica que houve hidrólise dos grupos acetato do copolímero. A presença de bandas referentes à vibração da ligação dupla da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) nas pastas com EVA indica que a hidrólise foi parcial. Como resultado, o copolímero EVA se transforma em um terpolímero formado pelos monômeros etileno, acetato de vinila e álcool polivinílico.
- g) É provável que o ânion carboxilato do acetato se combine quimicamente com íons Ca^{2+} liberados na dissolução das fases anidras do cimento, formando acetato de cálcio. É possível que a ligação que se estabeleça seja forte (iônica). Entretanto, não é possível afirmar se o íon Ca^{2+} forma ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Conforme descrito no item 5.1, a análise microscópica foi realizada nas pastas com 21 dias de idade. Nessa idade, a hidratação da grande maioria dos grãos de cimento é parcial, o que garante que haja um razoável volume de vazios ao lado de grãos de cimento e cristais hidratados com contornos bem definidos. É possível, também, a observação de fases presentes em pastas jovens, como etringita e C-S-H tipos I e II, e estruturas como grãos de Hadley.

A seguir são descritas as principais observações realizadas na análise microscópica e química (EDAX) das pastas em MEV. A descrição é apresentada conforme a superfície analisada da amostra, ou seja, *superfície de ruptura transversal*, *superfície de evaporação* e *superfície em contato com o molde*. Cabe salientar que, face à elevada heterogeneidade da microestrutura, é possível que as características descritas não sejam válidas para as amostras como um todo. Não fica descartada, também, a hipótese de alteração da amostra devido às operações de preparo, como a secagem, por exemplo.

6.5.1 Superfície de ruptura transversal

As características da microestrutura na superfície de ruptura transversal das pastas são apresentadas, inicialmente, de uma forma genérica, passando-se, então, a uma descrição mais detalhada dos efeitos dos polímeros.

a) Aspecto geral

A pasta pura apresenta regiões que acusam razoável maturidade, onde há a presença de depósitos densos de hidróxido de cálcio encapsulando núcleos de C-S-H de estrutura densa (Figura 6.21-a), e regiões onde existe espaço intergranular relativamente grande, onde os contornos dos grãos de cimento em hidratação aparecem definidos, e onde são encontrados grãos de Hadley, C-S-H dos tipos I e II e muitos cristais de etringita (Figura 6.21-b).

As pastas que contêm EVA apresentam-se mais homogêneas ao longo da superfície analisada, ou seja, não foram observadas regiões muito diferenciadas umas das outras. Comparativamente às pastas puras, o aspecto é de menor grau de hidratação dos grãos de cimento, pois os contornos são mais nítidos e os vazios são maiores, como mostra a Figura 6.22. Foram detectados inúmeros grãos de Hadley e cristais de etringita. Não foram detectados depósitos massivos de hidróxido de cálcio ou C-S-H compacto. O hidróxido de cálcio se apresenta, com freqüência, alterado, mostrando uma estrutura porosa. Há recobrimento parcial das fases do cimento e das paredes de poros e vazios com filme polimérico (Figura 6.23), cuja espessura e área são maiores para maior teor de EVA. A formação de filme polimérico parece ser restringida na presença de HEC, pois as pastas que contêm apenas o copolímero apresentam maior deposição da película sobre os produtos de hidratação e sobre as paredes de poros e vazios.

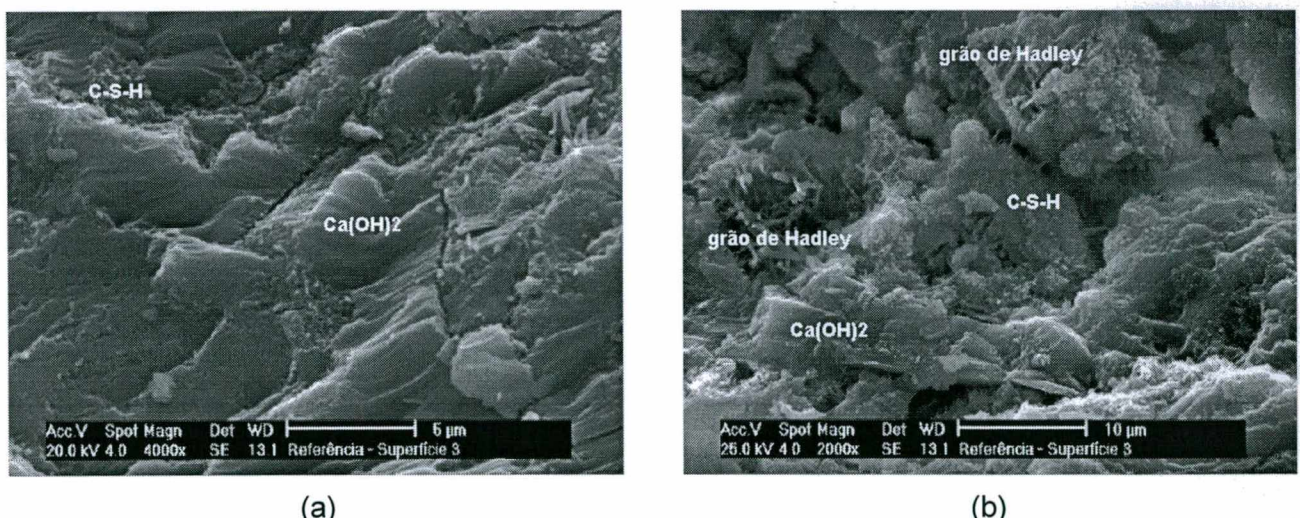


Figura 6.21 – Região densa, mostrando hidróxido de cálcio compacto com incrustações de C-S-H (a) e região pouco densa (b) da pasta pura (superfície de ruptura).

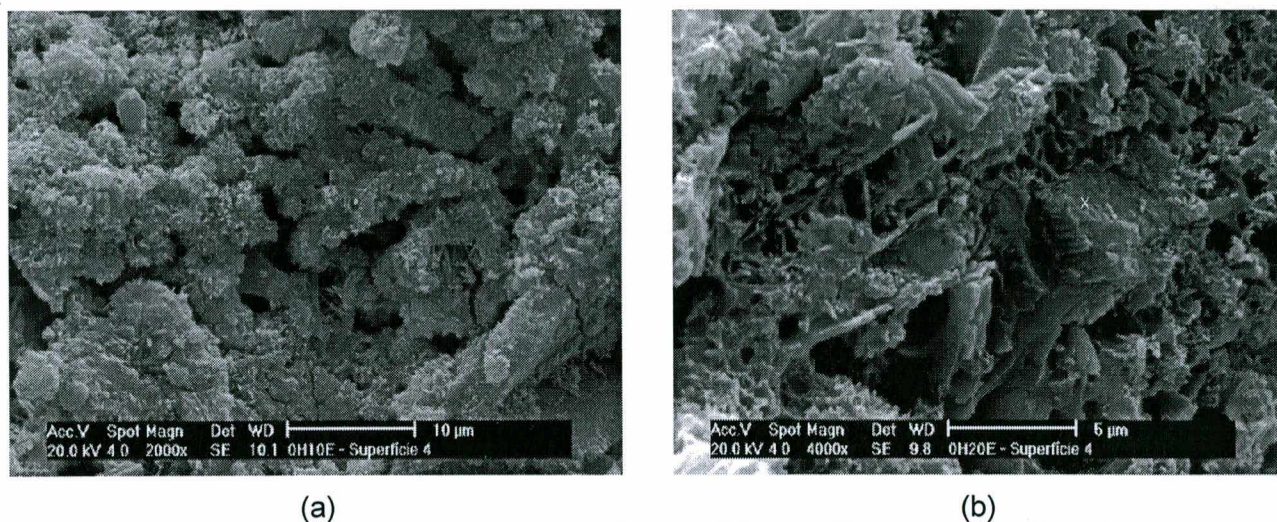


Figura 6.22 – Aspectos das pastas com 10% (a) e 20% de EVA (b) (superfície de ruptura).

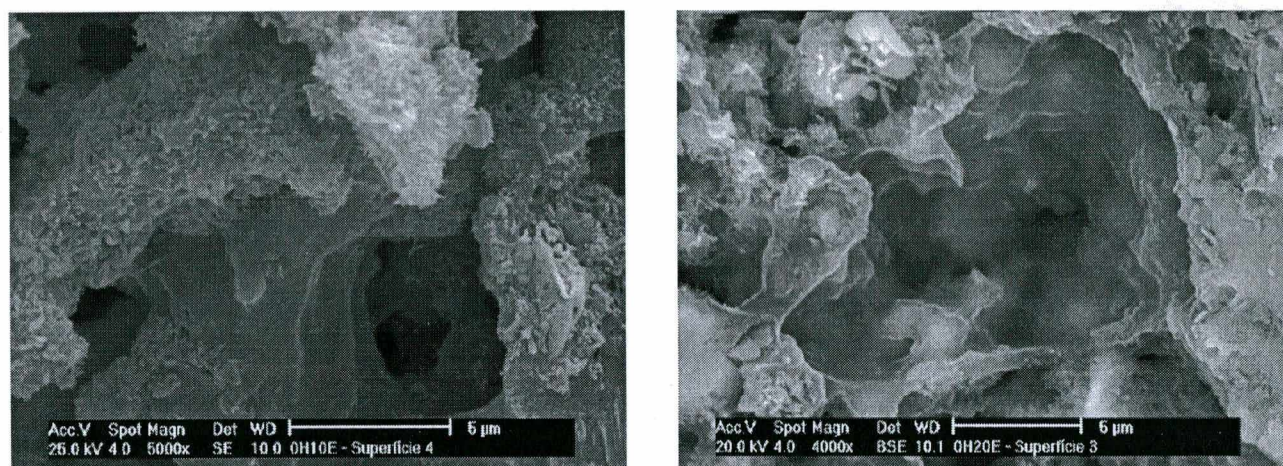


Figura 6.23 – Aspectos do filme polimérico formado nas pastas com EVA.

As pastas que contêm HEC como único aditivo, por sua vez, apresentam muitas regiões com grandes depósitos massivos de hidróxido de cálcio, e o C-S-H detectado é do tipo III (pequenos discos ou esferas, segundo DIAMOND, 1986) e IV (denso), o que caracteriza pastas mais maduras. Por outro lado, a quantidade de cristais de etringita é grande. Os grãos de Hadley são de difícil visualização, pois aparecem com preenchimento de grande quantidade de finas agulhas de etringita e outros produtos hidratados, e apresentam capas bastante espessas (até $3,6 \mu\text{m}$) que se confundem com os densos produtos de hidratação que os circundam. Aparece uma quantidade razoável de grãos anidros, que foram seccionados quando da ruptura do corpo de prova. Normalmente, essas partículas anidras apresentam dimensão mínima de $20 \mu\text{m}$. As pastas com HEC apresentam, também, elevado grau de fissuração. As fissuras se cortam em ângulos aproximados de 90° , caracteristicamente causadas por esforços de tração. Nas pastas com HEC foi observada a presença de partículas esféricas de material pozolânico,

mas sua origem não pôde ser determinada. A Figura 6.24 mostra o aspecto geral da superfície de ruptura.

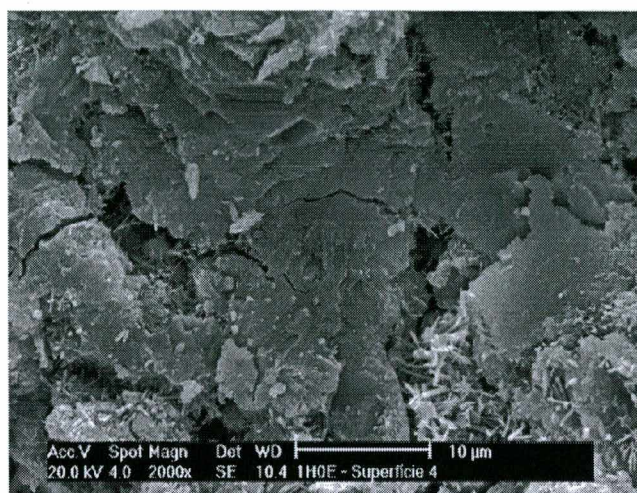


Figura 6.24 –Aspecto da superfície de ruptura da pasta com 1% de HEC.

As pastas que apresentam ambos os polímeros apresentam microestrutura intermediária entre as pastas que contêm alternativamente um ou outro polímero, nos mesmos teores (Figura 6.25). Dessa forma, pôde-se constatar que o HEC torna as pastas com EVA mais compactas, reduzindo o espaço intergranular e tornando indefinidos os contornos, mas gerando microfissuração. A presença de pequenos cristais aciculares também é comum nessas pastas, da mesma forma que naquelas que contêm unicamente o HEC. É menor a quantidade de grãos de Hadley detectada, comparativamente às pastas que contêm apenas EVA. Por outro lado, na presença do copolímero, as placas de hidróxido de cálcio se apresentam, por vezes, alteradas na sua morfologia (estrutura porosa) e em menor quantidade, comparativamente às pastas que não contêm EVA.

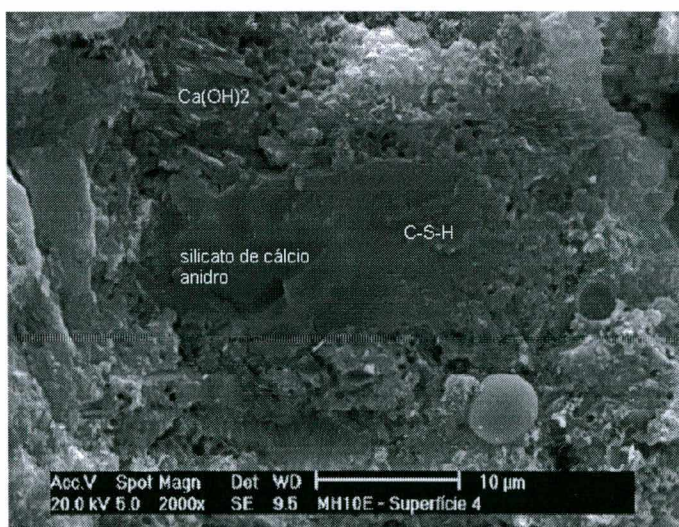


Figura 6.25 –Aspecto da superfície de ruptura da pastas com 0,5% de HEC e 10% de EVA aos 21 dias. Aparece uma partícula esférica de cinza volante.

b) Grãos de Hadley

Foram observados grãos de Hadley nas superfícies de ruptura de todas as pastas, em menor ou maior quantidade. Estes grãos aparecem rompidos, provavelmente pelo esforço mecânico de ruptura dos corpos de prova. O contorno dos grãos normalmente é formado por uma envoltória (casca) de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), com espessura média entre 1 e 2 μm . Internamente ao grão, há diversas agulhas de etringita, mais ou menos encorpadas em função do tipo de polímero presente. Muitas dessas agulhas apresentam processo de conversão em monosulfoaluminato. Além disso, em alguns casos, ainda aparecem partículas anidras no interior dos grãos.

Na pasta que contém 10% de EVA, em função do menor grau de hidratação do cimento (conforme evidenciado pelos resultados de análises térmicas, difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho), o volume de vazios é maior que na pasta pura. Isso faz com que os limites (contornos) dos grãos de Hadley e dos demais grãos de cimento em hidratação estejam mais afastados e, portanto, prontamente identificáveis. A distinção dos contornos é dificultada na presença de teores mais elevados do copolímero, pois ocorre deposição parcial de filme polimérico sobre as fases do cimento.

Algumas imagens de grãos de Hadley são apresentadas na Figura 6.26.

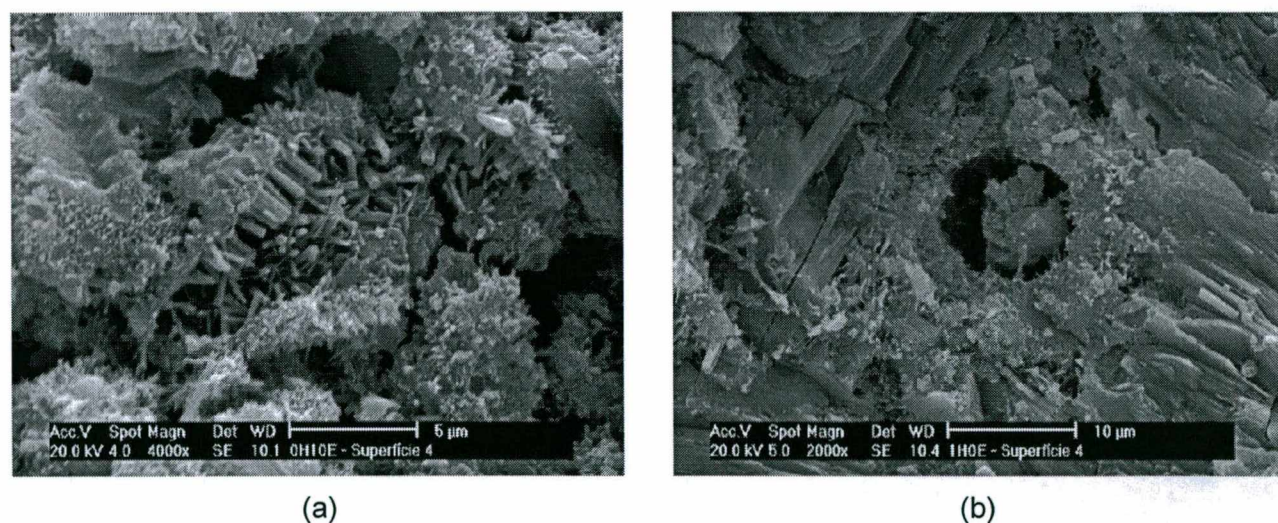


Figura 6.26 – Grãos de Hadley encontrados na pasta com 10% de EVA (a) e 1% de HEC (b).

c) C-S-H

Na pasta pura, o C-S-H mais freqüente é do tipo I (aglomerados com fibras curtas de comprimento até 1 μm), característico de pastas jovens (DIAMOND, 1972b). Há, também, regiões que apresentam estrutura compacta, densa (tipo IV), inclusive como incrustação entre as placas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, especialmente em locais onde essa fase se desenvolveu intensamente e incorporou o silicato. Nas pastas que contêm apenas o copolímero EVA, basicamente o C-S-

H dos tipos I e II foi constatado, apresentando-se total ou parcialmente recoberto pelo filme polimérico. Entretanto, em algumas regiões, a pasta com 10% de EVA apresentou estruturas mais compactas dessa fase.

Nas pastas que contêm apenas HEC, foi mais freqüente a presença de C-S-H na forma de pequenas esferas ou discos (tipo III) ou com estrutura compacta (tipo IV), comparativamente às demais pastas.

d) Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio ocorreu nas pastas principalmente na forma de placas empilhadas, sem morfologia definida, apresentando, em muitas regiões, aspecto bastante compacto (Figuras 6.22-a e 6.26-b) e, em alguns casos, configuração curva (Figura 6.27). Na pasta pura, foram constatados somente alguns cristais com morfologia hexagonal, principalmente em regiões com grande volume de vazios. As pastas com HEC como único aditivo apresentam estrutura bem mais compacta que a pasta pura, não tendo sido constatados cristais com morfologia hexagonal característica. Há grandes concentrações da fase nessas pastas, muitas vezes com C-S-H incrustado.

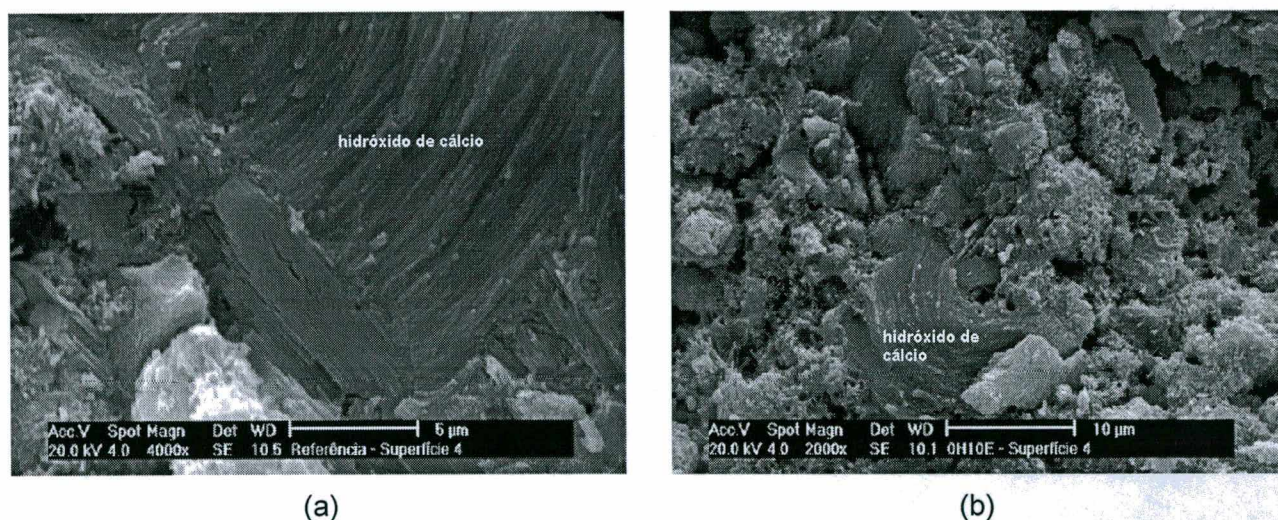


Figura 6.27 – Regiões de hidróxido de cálcio organizado em estruturas curvas na pasta pura (a) e na pasta com 10% de EVA (b).

Nas pastas com EVA, não foram detectadas grandes concentrações de hidróxido de cálcio. Pequenas porções da fase, na forma de empilhamento compacto de placas, foram encontradas. Nitidamente, a quantidade é bem menor do que nas pastas que não contêm o copolímero. Aparecem estruturas da fase com aspecto interno poroso (Figuras 6.28 e 6.29). Em alguns pontos da pasta com 20% de EVA, foram detectadas placas individuais de hidróxido de cálcio separadas por material polimérico, como mostrado na Figura 6.22-b.

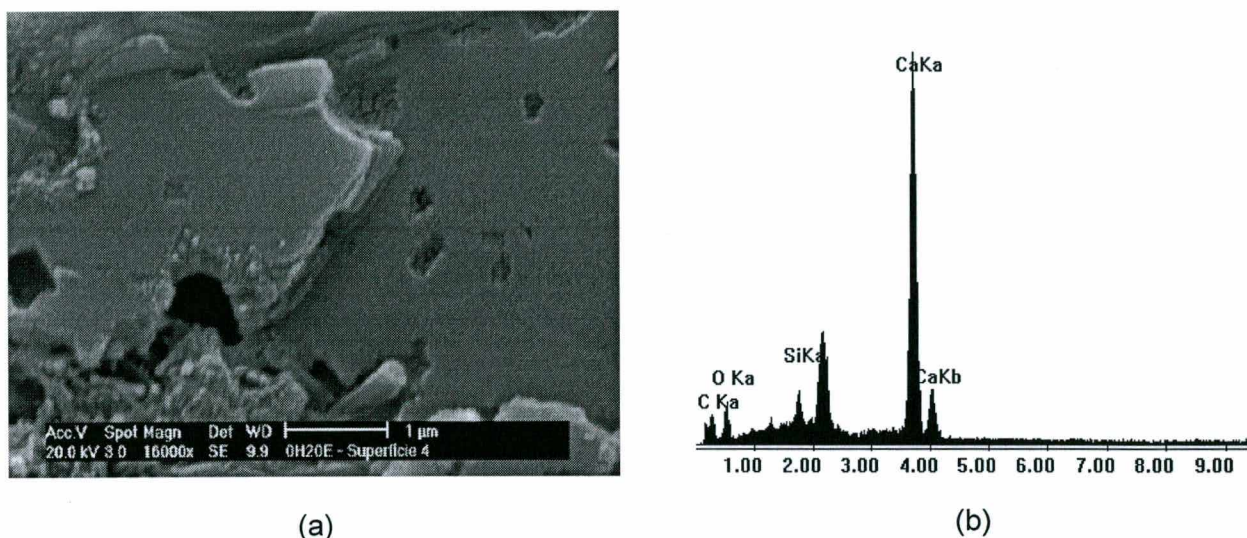


Figura 6.28 – Aspecto do hidróxido de cálcio em pasta com 20% de EVA (a) e espectro da análise química (b).

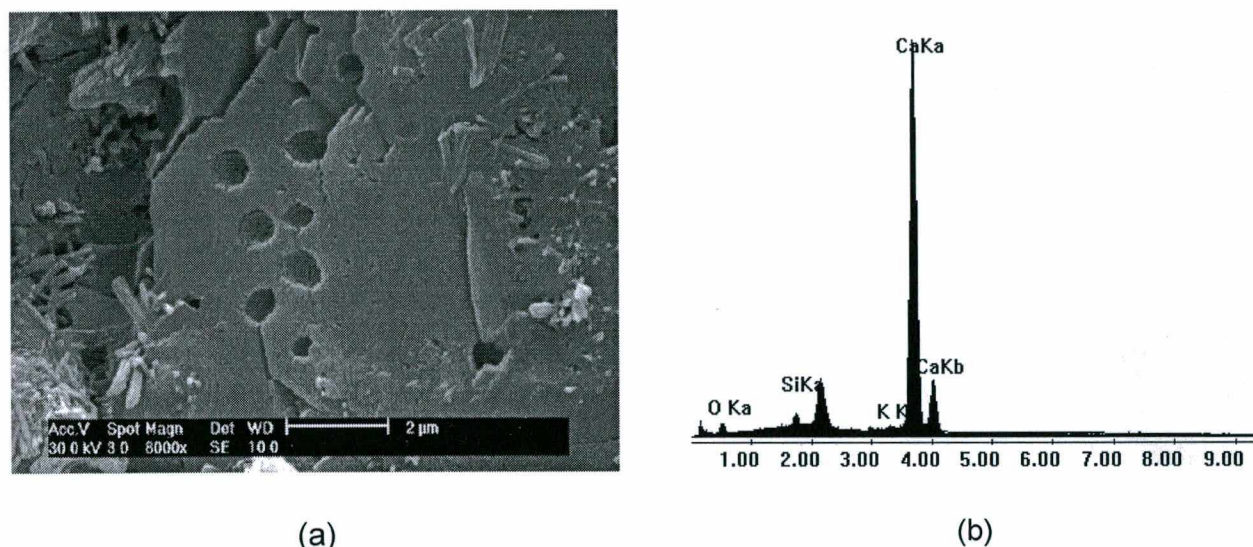


Figura 6.29 – Aspecto do hidróxido de cálcio em pasta com EVA (a) e espectro da análise química (b).

A pasta que contém 1% de HEC e 20% de EVA apresenta poucas regiões com concentrações de hidróxido de cálcio. Entretanto, tendo em vista seu aspecto extremamente particulado, é possível que essa fase esteja presente na forma de partículas menores não prontamente identificáveis. Por outro lado, nesta pasta foram constatados os cristais de hidróxido de cálcio mais bem formados, apresentando morfologias diversas, como mostra a Figura 6.30.

e) Sulfoaluminatos de cálcio hidratados

Em todas as pastas foram constatados cristais aciculares (agulhas) de etringita ou fases AFt. Entretanto, existem variações nas dimensões das agulhas em função do tipo de polímero

adicionado. A pasta pura, e também as pastas que contêm HEC, apresentam agulhas de etringita de pequena seção transversal, comparativamente ao comprimento. De uma maneira geral, o comprimento das agulhas é de 2 μm , e a maior dimensão da seção transversal não é superior a 1/10 do comprimento. Ou seja, as agulhas são bastante finas, e muitas vezes não é possível definir o formato da seção transversal (Figura 6.31).

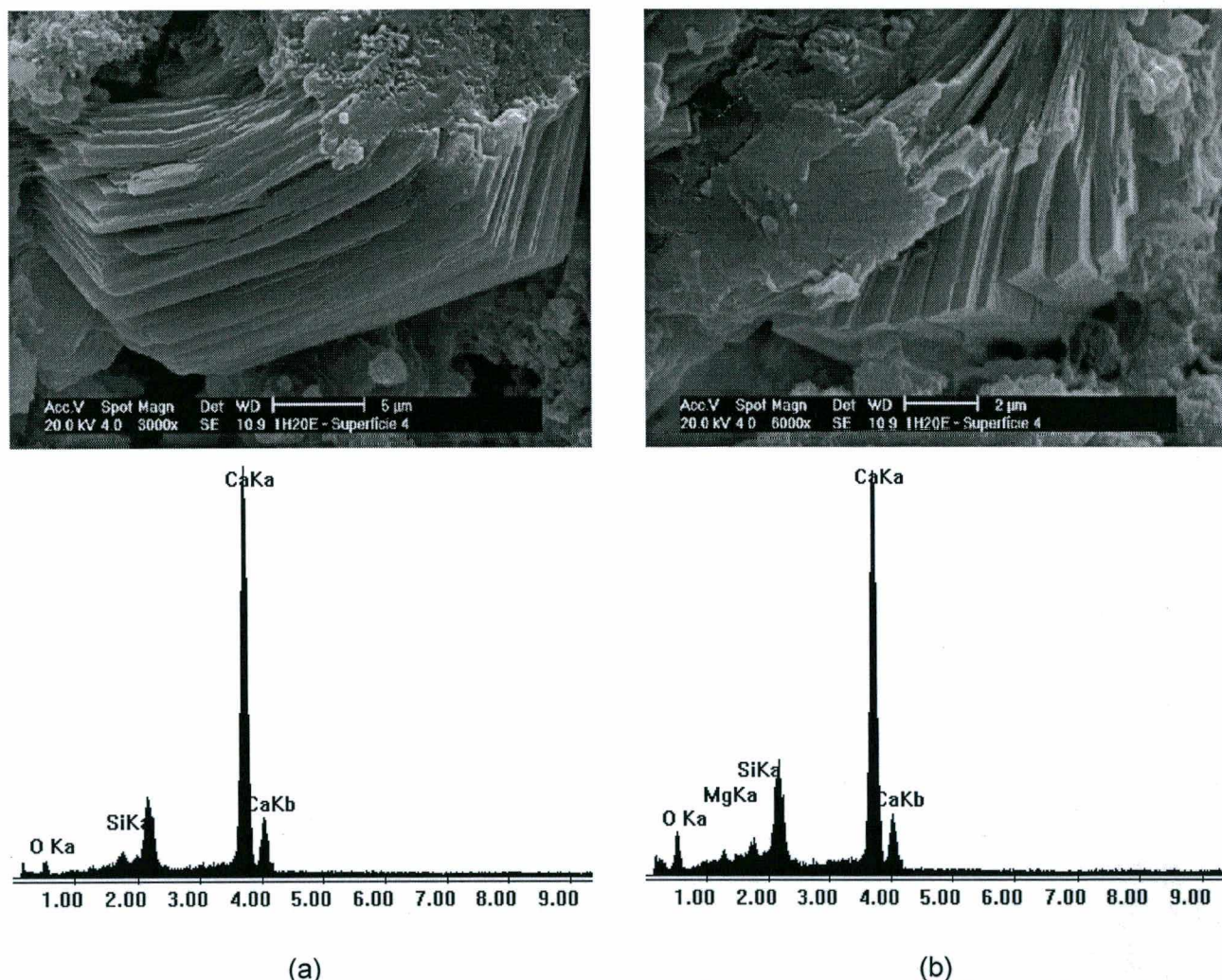


Figura 6.30 – Morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio na pasta com 1% de HEC e 20% de EVA: hexagonal típica, em placas empilhadas (a) e em bastões (b).

Por sua vez, as pastas que contêm apenas o copolímero EVA apresentam grande quantidade de agulhas de etringita com seção transversal muito bem definida (hexagonal). A maior dimensão da seção transversal chega a ser superior a 1/4 a 1/5 do comprimento das agulhas, que varia entre 1 e 2 μm nestas pastas. Esses cristais ocorrem no interior de grãos de Hadley, como mostra a Figura 6.32.

Em algumas pastas, foi observada a formação de finas placas de monossulfato de cálcio hidratado, a partir da conversão da etringita. Normalmente, essa conversão foi

observada no interior de grãos de Hadley, e não foram percebidas diferenças nas dimensões e morfologia dos cristais da nova fase em função da presença dos polímeros.



Figura 6.31– Cristais de etringita e monosulfoaluminato na pasta pura (a) e em pasta com 1% de HEC (b).

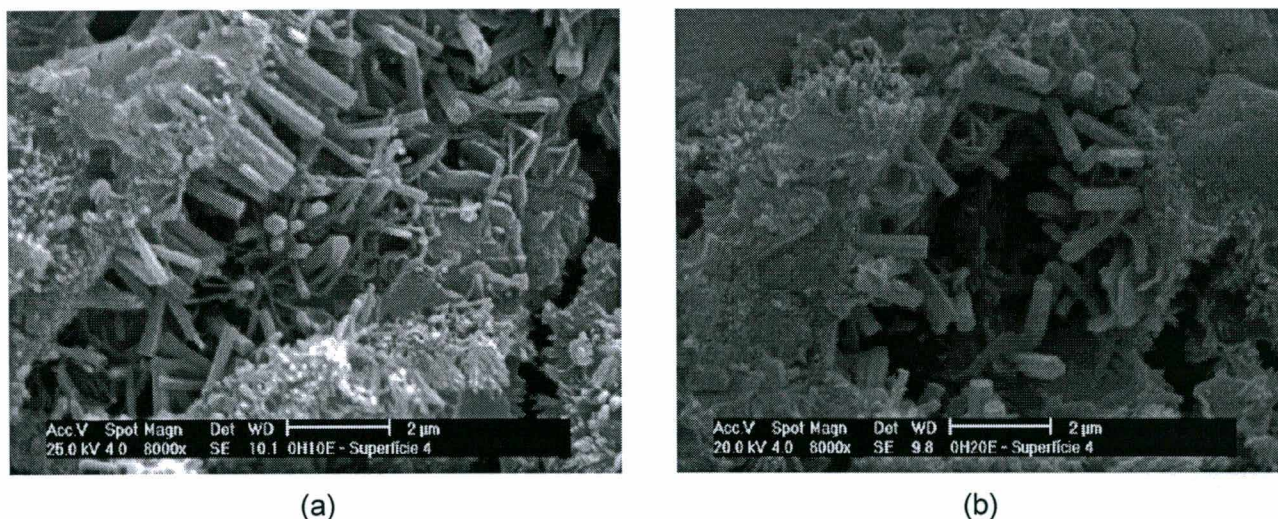


Figura 6.32 – Cristais de etringita nas pastas com 10% (a) e 20% de EVA (b), no interior de grãos de Hadley.

A pasta pura e a pasta com apenas 0,5% de HEC apresentaram poucos cristais de monosulfoaluminato de cálcio hidratado, mas a quantidade de agulhas de etringita é expressiva. Já na pasta com 1,0% do polímero foi observada uma maior quantidade de monosulfoaluminato, sugerindo que maiores teores de HEC favoreçam a conversão de etringita nessa fase na idade observada.

Apenas na pasta pura foram distinguidos cristais nítidos de aluminato de cálcio hidratado.

6.5.2 Superfície de evaporação

A Figura 6.33 mostra o aspecto da superfície de evaporação da pasta pura, analisada no MEV com aumento de 1000 vezes. A aparência é uniforme, sendo visíveis muitos vazios capilares e alguma microfissuração.

A presença do copolímero EVA faz com que essa superfície tenha um aspecto mais compacto, ou seja, resulta em menor volume de vazios superficiais, comparativamente à pasta pura. As pastas que contêm o copolímero apresentam, também, uma estrutura mais particulada. Esses efeitos são maiores para maiores teores de EVA, como mostra a Figura 6.34.

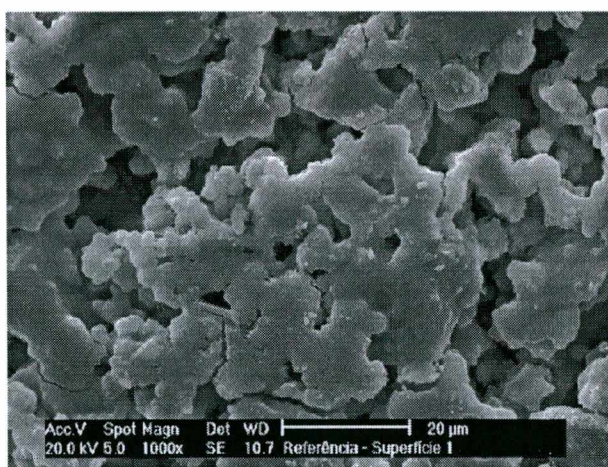
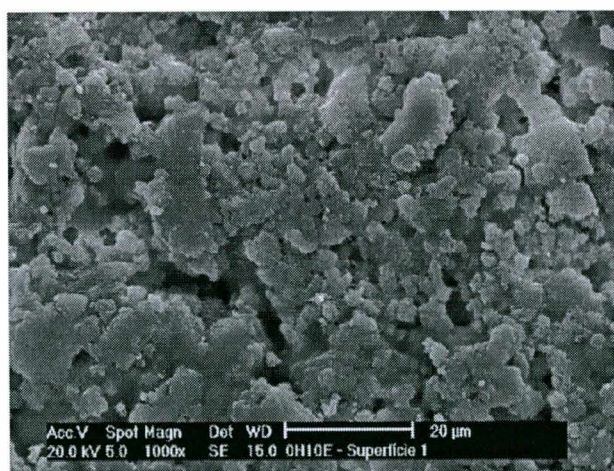
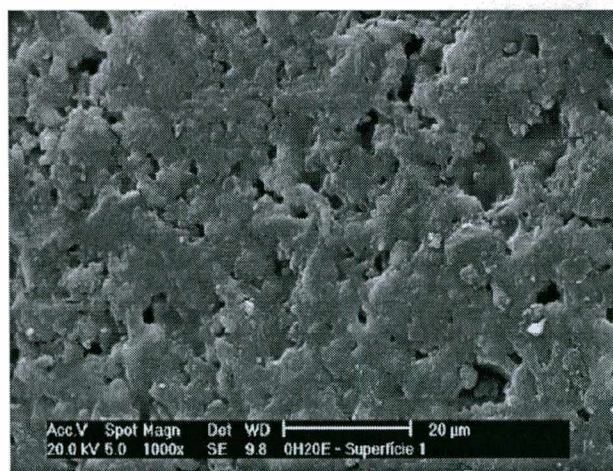


Figura 6.33 – Aspecto da superfície de evaporação da pasta pura.



(a)



(b)

Figura 6.34 – Aspecto da superfície de evaporação das pastas com 10% (a) e 20% (b) de EVA.

Além de refinar a estrutura de poros e vazios na superfície de evaporação, o EVA resulta na formação de um filme polimérico praticamente contínuo sobre essa superfície, que recobre parcialmente os produtos de hidratação e paredes de poros e vazios. Esse filme parece ser menos espesso na pasta com menor teor de EVA. Com 20% do copolímero, o filme

praticamente não apresenta transparência ao feixe de elétrons secundários, como se pode observar na Figura 6.34-b. Tendo em vista a maior espessura, o filme parece ser mais uniforme com maior teor de EVA.

O polímero HEC também causa refinamento da estrutura de poros de pastas de cimento na superfície de evaporação, mas praticamente não há diferença entre pastas com 0,5 e 1% do polímero. Da mesma forma que o EVA, o polímero HEC também parece resultar em partículas de menores dimensões nas pastas, se comparadas às partículas existentes na mesma superfície da pasta pura. Observou-se, nas pastas com HEC como único aditivo, que há fissuração superficial mais intensa do que na pasta pura, como mostra a Figura 6.35.

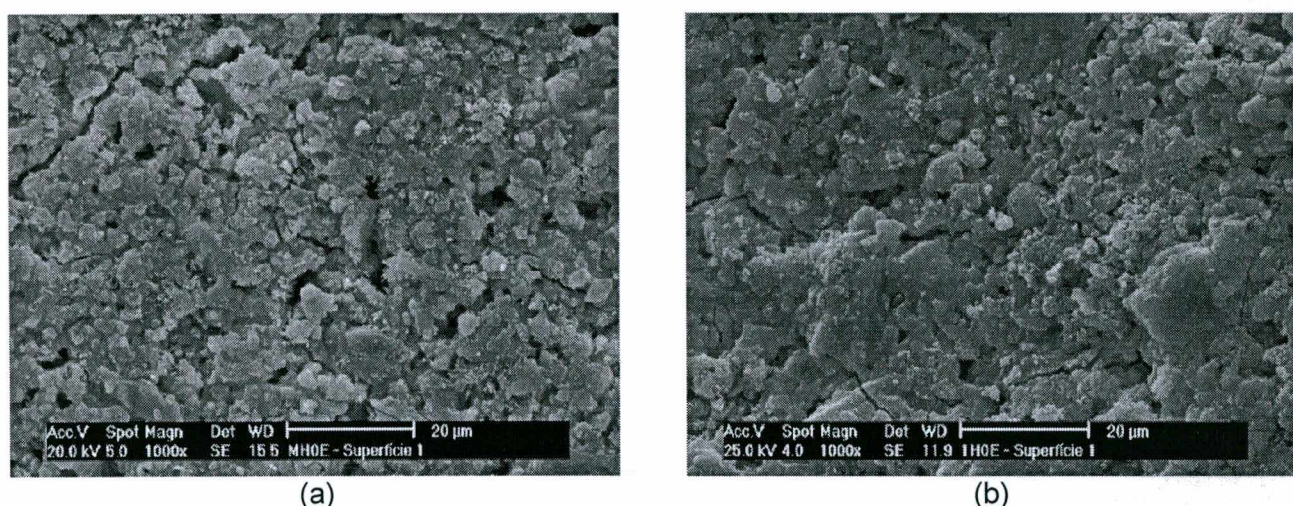


Figura 6.35 – Aspecto da superfície de evaporação das pastas com 0,5% (a) e 1% (b) de HEC.

Não foi observada a formação de película polimérica na superfície de evaporação das pastas contendo apenas HEC, apesar de, a olho nu, essa superfície se apresentar mais escura que o restante do corpo de prova.

A presença simultânea dos dois polímeros nas pastas faz com que a superfície de evaporação seja uniformemente coberta com filme polimérico. Tendo em vista a retração devida à dessecação superficial, algumas fissuras são percebidas. Nas pastas que contêm apenas HEC, as fissuras aparecem em maior quantidade e profundidade. Já as pastas que contêm apenas EVA apresentam fissuras bem menos intensas e, ainda, recobertas ou preenchidas pelo filme polimérico superficial. A adição de HEC nas pastas com EVA parece intensificar a fissuração superficial, mas também há recobrimento das mesmas com o filme polimérico. O filme formado pelos dois polímeros parece mais espesso que o filme formado apenas por EVA (Figura 6.36).

Como seria de se esperar, a superfície de evaporação da pasta com 1% de HEC e 20% de EVA apresenta aspecto mais coeso e compacto do que a pasta com 0,5% de HEC e 10% de EVA (Figura 6.36), provavelmente devido à maior espessura do filme polimérico no primeiro

caso. Entretanto, também é observada a existência de fissuras descontínuas geradas, provavelmente, por dessecação superficial. Em função da alta viscosidade da primeira pasta no estado fresco e da sua semelhança a uma goma, o aspecto da superfície se assemelha a fibras em alguns pontos, como pode ser visto na Figura 6.36-b. Pode-se observar, também, uma infinidade de pequenas cavidades em toda a extensão do filme polimérico, provavelmente causadas pela liberação de ar durante a secagem da amostras, ar este que provavelmente foi incorporado à solução/dispersão aquosa no preparo das pastas.

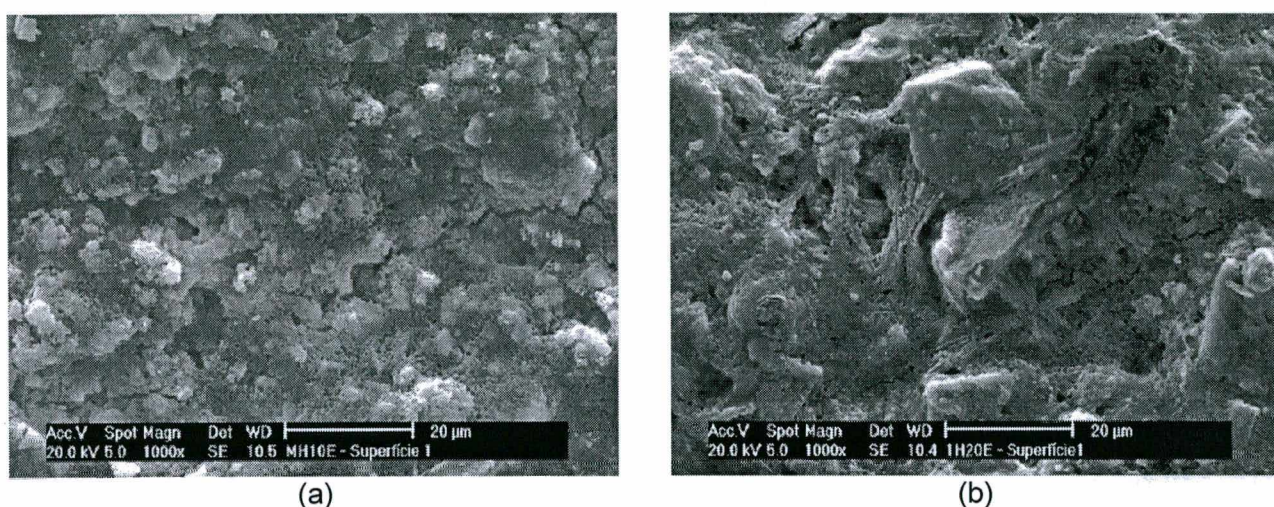


Figura 6.36 – Aspecto da superfície de evaporação das pastas com 10% de EVA e 0,5% de HEC (a) e com 20% de EVA e 1% de HEC (b).

6.5.3 Superfície em contato com o molde

De uma maneira geral, as pastas apresentam aspecto bastante homogêneo e compacto nessa superfície, diferentemente do observado na superfície de evaporação, já que não houve perda de água por ela nas primeiras horas de idade (a retirada das pastas do molde de silicone foi realizada cerca de 40 horas após a moldagem).

A pasta pura e as pastas apenas com EVA praticamente não apresentam fissuras nessa superfície. Na presença do copolímero, foi observada a formação de uma película polimérica, mas não de forma contínua e homogênea como observado na superfície de evaporação. O HEC, por sua vez, provoca intensa fissuração das pastas na superfície em contato com o molde, na ausência do EVA. As fissuras chegam a ter abertura igual ou superior a 2 μm . Além disso, as pastas que contêm apenas HEC apresentam, nessa superfície, aspecto bem mais áspero e mais particulado que as demais pastas. As Figuras 6.37 a 6.39 mostram os aspectos das superfícies das pastas em contato com o molde.

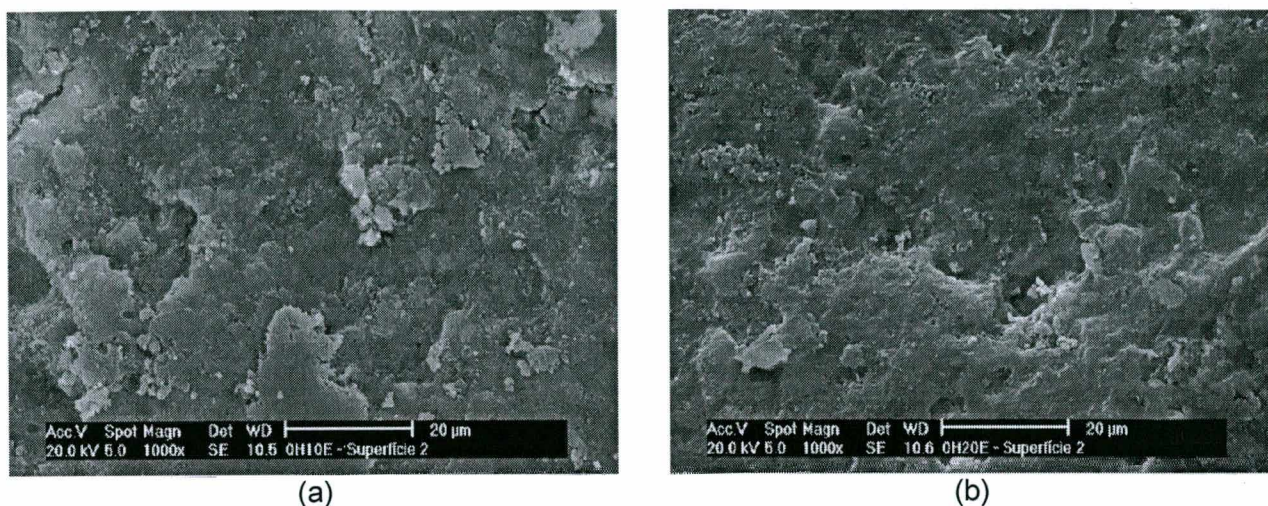


Figura 6.37 – Aspecto da superfície em contato com o molde das pastas com 10% (a) e 20% de EVA (b).

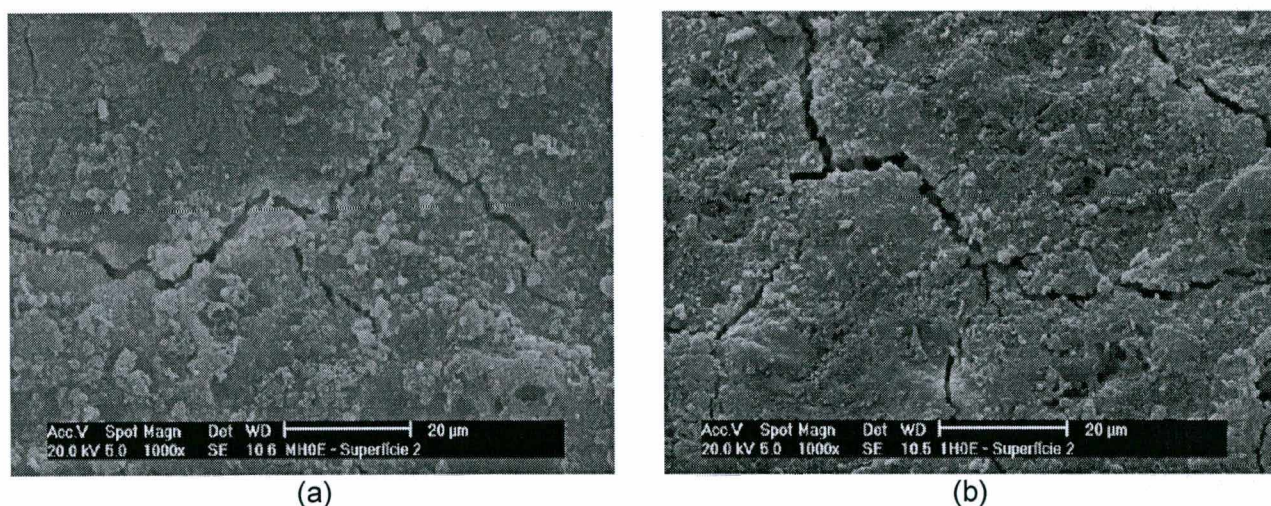


Figura 6.38 – Aspecto da superfície em contato com o molde das pastas com 0,5% (a) e 1% de HEC (b).

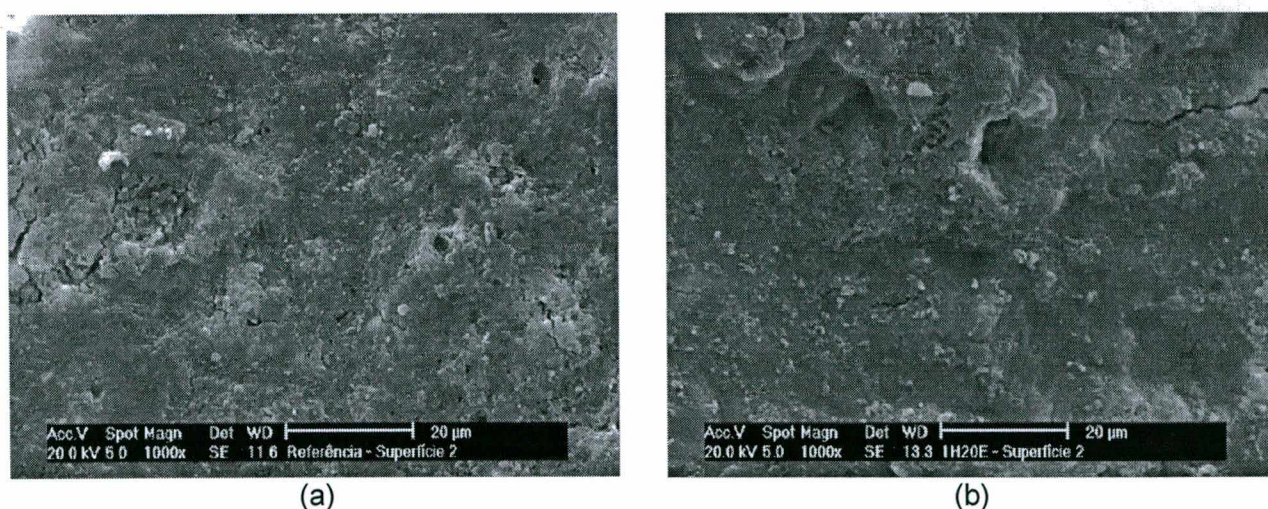


Figura 6.39 – Aspecto da superfície em contato com o molde da pasta pura (a) e da pastas com 20% de EVA e 1% de HEC (b).

6.5.4 Discussão

Algumas características da microestrutura das pastas modificadas com os polímeros HEC e EVA podem auxiliar no entendimento do seu mecanismo de influência na hidratação dos grãos de cimento.

Os grãos de Hadley, observados em quantidade elevada e com grande nitidez na superfície de ruptura das pastas que contêm apenas o copolímero EVA, ocorrem, segundo DIAMOND (1986), em locais onde há abundância de água, pois o espaço intergranular é suficientemente grande para a fuga de íons dissolvidos da parte interna do grão através da capa de silicato de cálcio hidratado, e para a precipitação de fases hidratadas externamente a essa capa. De acordo com KJELLEN et al. (1996), os grãos de Hadley são gerados por um modo peculiar de hidratação em que o intervalo entre a dissolução das fases anidras e a precipitação das fases hidratadas é grande.

O EVA favorece a formação de grãos de Hadley, pois plastifica a mistura (deflocula os grãos de cimento), deixando maior quantidade de água disponível para a hidratação. Além disso, conforme indicado pelos resultados anteriores, o copolímero reduz o grau de hidratação do cimento, o que resulta em maior espaço intergranular. O HEC, por sua vez, não favorece tanto quanto o EVA a formação de grãos de Hadley, pois torna difícil saída de íons através da casca devido à viscosidade da fase aquosa externa. Esse fator também é responsável pela maior quantidade de grãos de cimento anidros nas pastas que contêm HEC.

Com base na análise microscópica e nos demais resultados experimentais, pode-se afirmar que o HEC favorece a hidratação do cimento por mecanismos topoquímicos, enquanto que o EVA favorece a dissolução das fases anidras e posterior precipitação das fases hidratadas em locais mais ou menos distantes do ponto de dissolução. Por afetar a mobilidade iônica e, provavelmente, por interagir com cátions metálicos em solução na água de poro, o copolímero retarda a precipitação das fases hidratadas, resultando na presença de grande quantidade de grãos de Hadley.

Os polímeros alteram, também, a quantidade e morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio. Foram observados grandes depósitos massivos da fase, constituídos por empilhamentos de finas placas paralelas, especialmente na pasta pura e nas pastas que contêm apenas HEC. Na presença do EVA, esses depósitos apresentaram dimensões bem inferiores. Estruturas curvas de hidróxido de cálcio foram observadas, independentemente da presença de aditivos. Os cristais mais bem definidos, apesar de ocorrerem de forma esparsa, foram observados nas pastas com 1% de HEC e 20% de EVA, onde foram constatados empilhamentos de placas hexagonais e aglomerados de bastões de seção quadrada e textura lisa (Figura 6.30). AFRIDI et al. (1990) também reportaram a ocorrência de hidróxido de cálcio na forma de bastões em pastas com EVA. Água em quantidade suficiente para a hidratação do

cimento e lenta formação dos cristais hidratados, asseguradas pelo elevado teor de HEC, e espaço disponível para o desenvolvimento dos cristais, assegurado pelo elevado teor de EVA, podem ter sido os fatores responsáveis pela ocorrência de cristais tão bem definidos de hidróxido de cálcio nessas pastas.

Por outro lado, o EVA é responsável pela existência de fases ricas em cálcio com estrutura interna porosa, como mostraram as Figuras 6.28 e 6.29. Os espectros de análise química e a morfologia hexagonal em placas empilhadas permitem concluir que, provavelmente, são partículas de hidróxido de cálcio alteradas no curso da hidratação do cimento. De acordo com SASAOKA et al. (1998), quando partículas de CaCO_3 e CaO são atacadas por vapor de ácido acético, há a formação de produtos voláteis e as mesmas sofrem inchamento. As micrografias mostradas nas Figuras 6.28 e 6.29 podem ser um indício de que esse mecanismo ocorra, também, com as partículas de Ca(OH)_2 formadas na hidratação do cimento, em presença dos ânions acetato na água de poro ou do próprio ácido acético eventualmente formado a partir da hidrólise alcalina dos grupos acetato do EVA.

Os resultados de análises térmicas, difratometria de raios-X e espectroscopia de infravermelho permitem supor que o EVA consome íons Ca^{2+} presentes na fase aquosa das pastas. Com isso, há o “aprisionamento” de íons sulfato (SO_4^{2-}) na solução, o que vem a reduzir e retardar, ou até mesmo impedir, a nucleação e crescimento de cristais de etringita (LARBI e BIJEN, 1990). A alta concentração relativa dos íons sulfato e a adsorção dos polímeros na etringita podem causar grande retardo na sua conversão em monossulfoaluminato, vindo a afetar a cinética do processo de hidratação. A presença de etringita bem cristalizada nas pastas que contêm apenas o copolímero, comparativamente às demais pastas, é um indício da lenta formação da etringita na presença de EVA. AFRIDI et al. (1990), que fizeram a mesma constatação, atribuem o fenômeno a uma provável alteração da taxa de conversão do C_3A nos primeiros minutos de hidratação devido a uma alteração na concentração de íons sulfato nos primeiros minutos após a mistura do cimento com água. Essa mudança poderia causar alteração nos fatores termodinâmicos e cinéticos com efeitos na solubilidade e na taxa de dissolução das fases sulfáticas, afetando, assim, o crescimento dos cristais de etringita.

Os quatro tipos de C-S-H descritos por DIAMOND (1972b) foram encontrados nas análises das pastas. Os tipos I e II, característicos de pastas jovens, ocorreram com frequência na presença de EVA, enquanto que os tipos III e IV, mais comuns em pastas de maior maturidade, foram constatados principalmente nas pastas que contêm apenas o polímero HEC. Não foram observadas alterações morfológicas dessa fase por ação dos polímeros.

A análise microscópica permitiu constatar, também, que as pastas aditivadas com o polímero HEC apresentam um grau de fissuração maior que a pasta pura nas superfícies de evaporação e nas superfícies em contato com o molde. As fissuras se interceptam formando

ângulos aproximados de 90°, indicando terem sido causadas por tensões de tração atuantes em todas as direções. Como os corpos de prova não têm nenhuma restrição externa, não sofreram esforços mecânicos nem variações de temperatura, a fissuração somente pode ter sido causada por retração diferencial ao longo da sua espessura.

Essa retração diferencial pode ter sido causada por mecanismos diferentes, que são a *retração por dessecação superficial (retração plástica)*, a *retração por secagem* e a *retração química*. A dessecação superficial ocorre com a pasta ainda no estado fresco, quando a velocidade de evaporação na superfície é maior que a velocidade de exsudação. Com a saída da água, há contração dos capilares. A intensidade da contração depende dos fatores que venham a aumentar ou reduzir a velocidade de evaporação (condições ambientais de temperatura, umidade relativa do ar, velocidade do vento, etc) e a velocidade de exsudação (bastante reduzida na presença de éteres de celulose, de acordo com OHAMA, 1984). A retração por secagem ocorre nas pastas no estado endurecido, e é principalmente causada pela remoção da água adsorvida nas fases hidratadas do cimento. A retração química ocorre quando a pasta é mantida em contato com excesso de água no estado fresco e durante a cura. Nesse caso, o volume total de poros da pasta e o volume de água são reduzidos com o decorrer da hidratação (TAYLOR, 1990).

As superfícies das pastas com HEC que ficaram em contato com o molde apresentaram fissuras em maior quantidade e abertura do que as superfícies de evaporação. Isso pode ser explicado com base na transformação da fase aquosa em gel, por ação do polímero. O movimento da água no sistema é muito dificultado, reduzindo a exsudação a um mínimo. Não há saída de água pela superfície em contato com o molde, e a remoção de água da região é devida, principalmente, às reações de hidratação do cimento, maximizando a retração química. Com o desmolde (realizado 40 horas após a moldagem), a superfície fica exposta, e começa a haver perda de água também por evaporação. A partir desse momento, a retração por secagem passa a ocorrer na região, com maior intensidade à medida que há proximidade da superfície, ou seja, existe um gradiente de retração ao longo da espessura do corpo de prova.

Assim, pode-se concluir que as fissuras observadas na superfície de evaporação e na superfície em contato com o molde são causadas por mecanismos semelhantes, mas que atuam com intensidades diferentes. As fissuras que ocorrem na superfície de evaporação são principalmente causadas por fenômeno de dessecação superficial da pasta exposta à umidade relativa de 75% imediatamente após a moldagem. Como a pasta, nesse momento, ainda está em estado plástico, as deformações diferenciais são absorvidas com maior facilidade, e a fissuração não é tão intensa. A retração química e a retração por secagem têm efeito menos intenso nessa superfície. Por outro lado, pode-se afirmar que, provavelmente, as fissuras observadas na superfície que esteve em contato com o molde de silicone foram principalmente causadas por retração por secagem da pasta (diferencial ao longo da espessura do corpo de

prova) e por retração química, já que o polímero HEC é um ótimo retentor de água, e assegura melhores condições para a hidratação do cimento. As fissuras são mais intensas nessa superfície pelo fato de serem desencadeadas no estado endurecido da pasta, quando a mesma já não é capaz de absorver movimentos diferenciais sem romper. Além disso, não fica descartada a hipótese de que o vácuo a que as amostras foram submetidas para análise no microscópio eletrônico de varredura tenha intensificado a fissuração, por causar secagem adicional.

A pasta pura e as pastas que contêm o copolímero EVA como único aditivo praticamente não apresentam fissuração na superfície de evaporação. Provavelmente, a água, que tem um movimento bem mais livre nessas pastas, é deslocada em direção à superfície de evaporação (exsudação). Como a espessura do corpo de prova é pequena (5 mm), a superfície em contato com o molde também perde parte da água e, por consequência, sofre retração desde as primeiras idades. A retração química, por sua vez, é minimizada com a saída da água. Mesmo havendo incremento da retração com exposição completa do corpo de prova às condições ambientais, as deformações diferenciais são bem menos intensas que nas pastas com HEC, pois grande parte da retração hidráulica já atingiu toda a espessura do corpo de prova até o momento do desmolde.

6.5.5 Conclusões

A partir das análises em MEV das superfícies de ruptura transversal, de evaporação e em contato com o molde das pastas de cimento modificadas com os polímeros HEC e EVA aos 21 dias de idade, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- a) Os polímeros afetam de forma importante a microestrutura da pasta de cimento. A presença de EVA resulta em maiores vazios entre os grãos de cimento em hidratação, grande quantidade de grãos de Hadley e poucos depósitos de hidróxido de cálcio. O HEC, por sua vez, torna a estrutura mais compacta, reduzindo o volume de vazios e apresentando depósitos massivos de hidróxido de cálcio e C-S-H tipos III e IV.
- b) O EVA causa alteração da morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio, que se apresentam em quantidade bem menor e com estrutura de aspecto poroso. Isso se deve, provavelmente, a uma interação dos compostos do EVA com íons Ca^{2+} em solução ou com a própria fase hidratada.
- c) As agulhas de etringita apresentam-se graúdas, bem cristalizadas e com seção hexagonal bem definida nas pastas que contêm apenas o copolímero EVA. Isso se deve, provavelmente, a interações entre grupos poliméricos e íons Ca^{2+} durante a hidratação do cimento, e ao retardo na cinética das reações.

- d) Por atuar como plastificante, o EVA favorece a dissolução das fases anidras do cimento. Entretanto, por interagir com íons presentes na água de poro e por ser adsorvido na superfície das partículas de cimento, o copolímero retarda a precipitação das fases hidratadas. Devido a esses efeitos, o EVA resulta na formação de inúmeros grãos de Hadley. O HEC, por aumentar a viscosidade da fase aquosa, dificulta a dissolução das fases anidras, favorecendo a hidratação por mecanismo topoquímico, o que resulta na presença de maior quantidade de grãos de cimento anidros, e menor quantidade de grãos de Hadley.
- e) Por intensificar os fenômenos de retração plástica, química e hidráulica, o HEC causa fissuração nas pastas, especialmente na ausência do EVA e nas superfícies dos corpos de prova.
- f) O EVA apresenta capacidade de formar filme, que recobre parcialmente os produtos de hidratação, paredes de poros e vazios, e microfissuras, inibindo sua propagação. O HEC, ao contrário, favorece o desenvolvimento de microfissuras causadas por esforços de tração. Se apresentar capacidade de formação de filme no interior de pastas de cimento, o mesmo não foi detectado pela microscopia eletrônica de varredura.
- g) A adição simultânea dos dois polímeros resulta na formação de filme com maior espessura e grande quantidade de pequenas bolhas de ar, comparativamente ao filme formado somente pelo EVA nas pastas. Essas alterações podem ser atribuídas ao HEC, tendo em vista sua ação sobre a viscosidade da fase aquosa. Também devido a isso, a área de filme de EVA formado é menor na presença de HEC.
- h) Foi observada a formação de filme polimérico, muitas vezes contínuo, nas superfícies de evaporação das pastas que contêm EVA, o que resulta em menor porosidade superficial. O HEC também reduz a porosidade nessa superfície comparativamente à pasta pura, mas não por efeito de formação de filme.
- i) Houve formação de filme também na superfície em contato com o molde das pastas preparadas com EVA.

6.6 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

6.6.1 Apresentação dos resultados

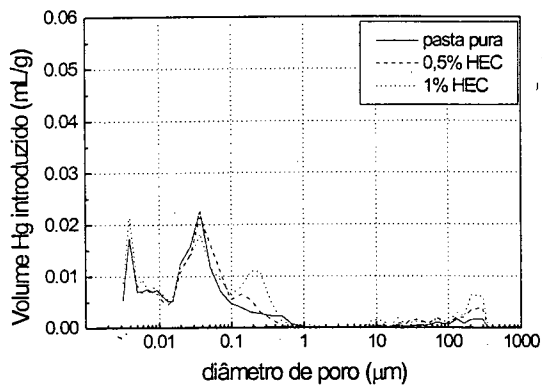
a) Curvas incrementais de distribuição de tamanho de poros

A Figura 6.40 mostra as curvas de volume de mercúrio introduzido em função do diâmetro de poro (volume incremental) das pastas submetidas à cura mista. No gráfico referente à pasta pura (ou referência, Figura 6.40-a) são observados dois picos, o primeiro em diâmetro de poro de 3,9 nm e o segundo, mais intenso, corresponde a um diâmetro em torno de 40 – 75 nm. Conforme a classificação apresentada na Tabela 5.17 (item 5.3.7), os picos correspondem à porosidade das fases hidratadas do cimento e aos poros capilares médios, respectivamente. Quando submetida à cura seca, o gráfico da pasta pura apresenta um terceiro pico, menos intenso, em diâmetro de poro de 350 nm (capilares grandes), como mostra a Figura 6.41-a.

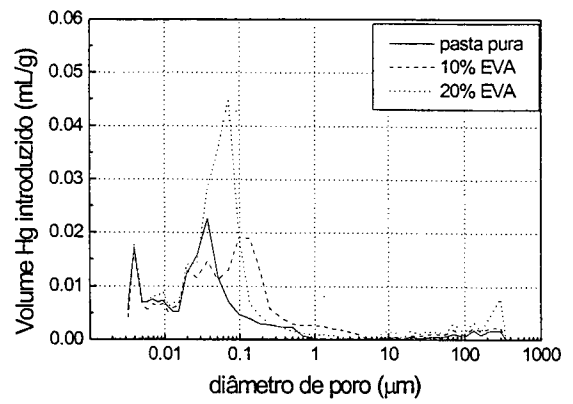
As pastas modificadas com polímeros apresentam o terceiro pico em diâmetros que variam de 71,4 a 186,2 nm para cura mista e de 98,5 a 350 nm para cura seca, correspondente aos grandes capilares. Para ambos os tipos de cura, o efeito do HEC varia em função da presença de EVA: na ausência do copolímero, seu efeito é de aumentar a intensidade do pico em questão, e o contrário acontece para pastas com EVA, independentemente do teor. Por outro lado, o efeito do copolímero é de aumentar a intensidade do terceiro pico na ausência ou presença de HEC.

Um quarto pico, menos agudo, é observado nas pastas submetidas tanto à cura seca quanto à cura mista, e provavelmente é devido ao ar incorporado no processo de preparo e moldagem dos corpos-de-prova (poros com diâmetro maior que 100 μm).

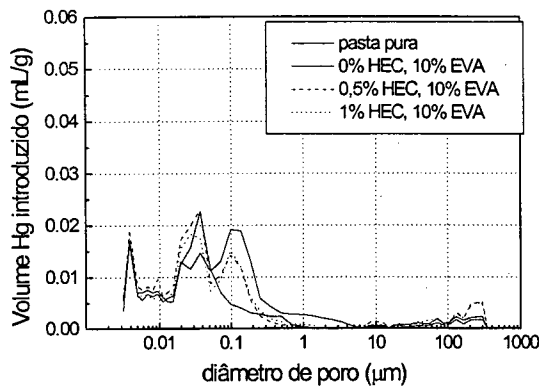
A máxima concentração de diâmetro de poros (MCD) na pasta referência ocorre entre 16 e 100 nm, tendo sido deslocada para 50 - 250 nm na cura mista, e 70 nm - 1,78 μm na cura seca de pastas que contêm 10% de EVA (Figuras 6.40-b e 6.41-b). Para pastas modificadas com 20% de EVA, o perfil é muito diferente, indicando que um grande volume de mercúrio foi introduzido na faixa de poros entre 16 e 160 nm na cura mista, e entre 50 e 250 nm na cura seca.



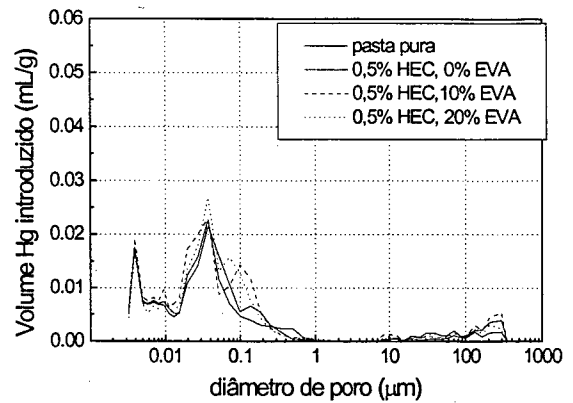
(a)



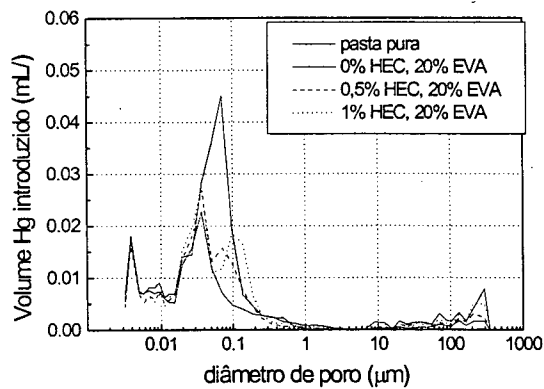
(b)



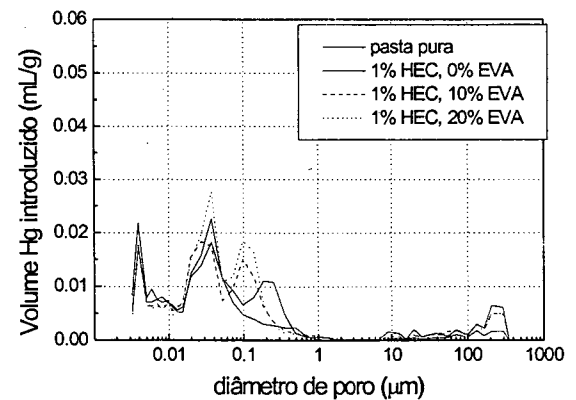
(c)



(d)

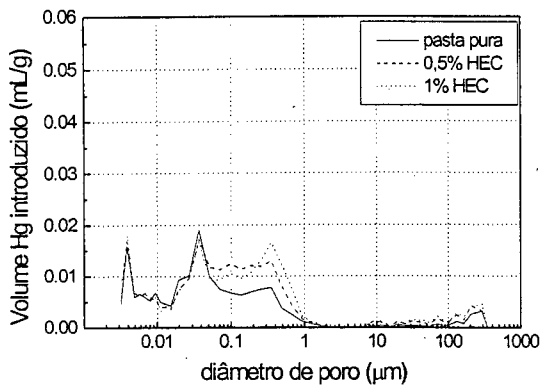


(e)

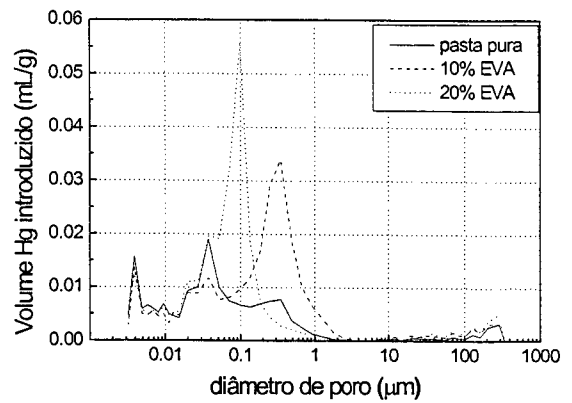


(f)

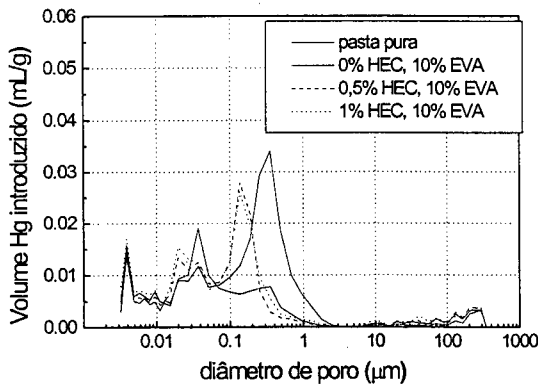
Figura 6.40 – Curvas incrementais de intrusão de mercúrio das pastas submetidas à cura mista.



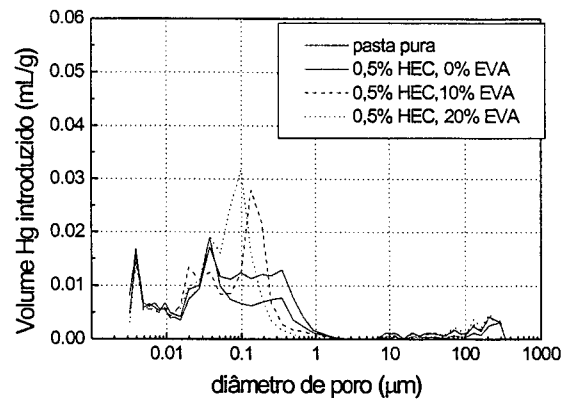
(a)



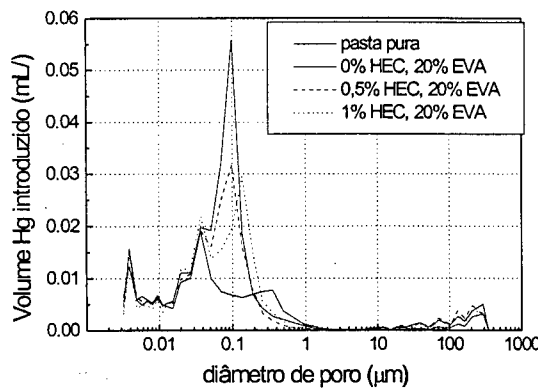
(b)



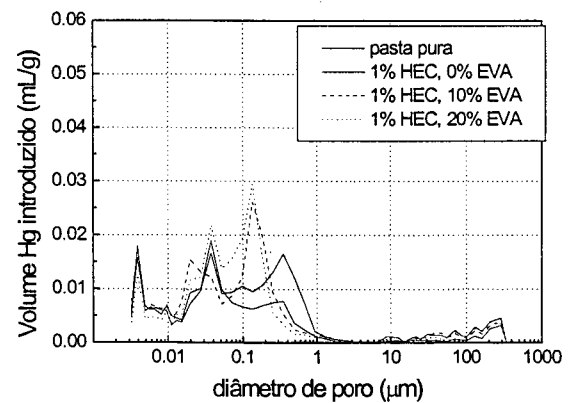
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6.41 – Curvas incrementais de intrusão de mercúrio das pastas submetidas à cura seca.

b) Diâmetro crítico e intrusão total

A partir dos dados do ensaio, foi possível determinar o diâmetro crítico (*threshold*), que é o maior diâmetro de poro a partir do qual a intrusão de mercúrio se torna contínua (MASSAZZA, 1998) e, de acordo com COOK e HOVER (1999), pode dar uma indicação melhor das características de permeabilidade e difusão da pasta. Ele pode ser obtido, também, das curvas incrementais de volume introduzido, no ponto em que há um rápido aumento da $\Delta V/\Delta d$ (FELDMAN e BEAUDOIN, 1991), ou do ponto de inflexão das curvas acumuladas, que indica a formação de uma *ilha percolante* (conjunto de poros que consegue atravessar a amostra inteira) (SAHIMI, 1995).

A Tabela 6.19 apresenta os valores de diâmetro crítico determinados pelos três critérios citados acima (MASSAZZA, 1998; FELDMAN e BEAUDOIN, 1991; SAHIMI, 1995). Nesta pesquisa, o diâmetro crítico pelo critério de Massazza foi definido como o menor diâmetro correspondente a um volume diferencial de intrusão maior ou igual a 0,0004 mL/g, que corresponde a uma intrusão igual a zero quando arredondada para três casas decimais.

Tabela 6.19 – Diâmetro crítico das pastas de cimento e polímeros determinados conforme três critérios distintos.

Teor de polímero (%)		Diâmetro crítico* (μm)					
		Critério de Massazza (1991)		Critério de Feldman e Beaudoin (1991)		Critério de Sahimi (1995)	
HEC	EVA	Cura seca	Cura mista	Cura seca	Cura mista	Cura seca	Cura mista
0	0	1,55	0,72	0,94	0,10	0,25	0,03
0	10	2,12	4,03	1,78	0,25	0,29	0,10
0	20	1,36	2,12	0,19	0,14	0,09	0,06
0,5	0	1,54	0,52	0,94	0,10	0,26	0,03
0,5	10	1,39	0,79	0,36	0,28	0,13	0,09
0,5	20	1,14	0,94	0,26	0,26	0,08	0,06
1	0	1,71	0,83	0,94	0,59	0,31	0,19
1	10	1,88	1,12	0,49	0,36	0,12	0,09
1	20	2,60	1,29	0,49	0,31	0,12	0,09

* média de duas amostras

Adotou-se, para a análise dos dados, o critério de MASSAZZA (1991), por permitir uma maior precisão na determinação do diâmetro de percolação, já que foi fixado um volume mínimo de mercúrio introduzido.

Os resultados de diâmetro crítico e de volume total de mercúrio introduzido são apresentados no Anexo 4 (Tabela A4.1). A Tabela 6.20 mostra o resultado da análise de variâncias desses resultados. Os teores de HEC e EVA, e a interação entre eles, são fatores estatisticamente significativos. A Figura 6.42 mostra, graficamente, o efeito da interação entre EVA e HEC nas variáveis. O HEC tem maior efeito na redução do diâmetro crítico das pastas modificadas com EVA (Figura 6.42-a), e as pastas com 0,5% de HEC, independentemente do

teor de EVA, são as que apresentam os menores valores. O efeito do EVA depende do teor de HEC, mas, de uma maneira geral, o copolímero causa aumento do diâmetro crítico das pastas.

Tabela 6.20 - Análise de variâncias dos resultados de diâmetro crítico (DC) e do volume total de mercúrio introduzido (VT).

Fator	Soma dos Quadrados		GDL	Médias Quadradas		Teste F*		Valor de p	
	DC	VT		DC	VT	DC	VT	DC	VT
Efeitos principais									
A: teor de EVA	3,63353	0,011437	2	1,816763	0,005718	4,507	29,517	0,0209	0,0000
B: teor de HEC	5,73246	0,001955	2	2,866230	0,000978	7,111	5,046	0,0034	0,0141
C: método de cura	1,00827	0,000571	1	1,008265	0,000571	2,501	2,948	0,1258	0,0979
Interações									
AB	5,73474	0,013041	4	1,433684	0,003260	3,557	16,828	0,0192	0,0000
AC	1,97391	0,000163	2	0,986953	0,000082	2,440	0,422	0,1061	0,6602
BC	4,17796	0,000406	2	2,088980	0,000203	5,182	1,049	0,0127	0,3646
RESÍDUO	10,48007	0,005037	26	0,403079	0,000194				
TOTAL	24,48686	0,030010	39						

* todos os testes F foram feitos usando o termo de erro, que foi formado usando as interações de 3 fatores.

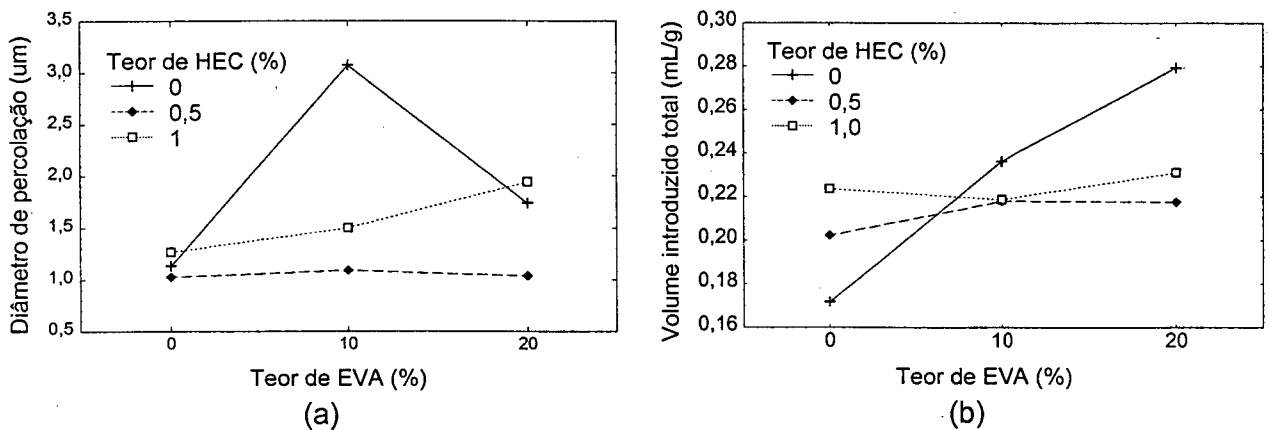


Figura 6.42 – Gráficos de dois fatores que mostram o efeito dos teores de EVA e HEC (a) no diâmetro crítico e (b) no volume total de mercúrio introduzido nas pastas.

O efeito do HEC no volume total de poros (Figura 6.42-b) depende do teor de EVA: há aumento do volume em pastas sem EVA e redução em pastas que contêm o copolímero. O efeito do HEC é mais intenso para maiores teores de EVA. Pode-se dizer, também, que, na presença de 0,5 ou 1% de HEC, a adição de até 20% de EVA às pastas não afeta de forma significativa o volume total de poros.

c) Distribuição de diâmetro de poros

A Tabela 6.21 apresenta os resultados da análise de variâncias do volume acumulado por faixa de poros, conforme descrito no item 5.3.7. A Figura 6.43 apresenta os gráficos das interações de dois fatores. Tanto a análise estatística quanto os gráficos foram feitos usando o

programa computacional *Statgraphics plus for Windows*. Os dados obtidos a partir dos ensaios são apresentados no Anexo 4 (Tabela A4.1).

Tabela 6.21 - Análise de variâncias dos dados de intrusão de mercúrio por faixa de poros.

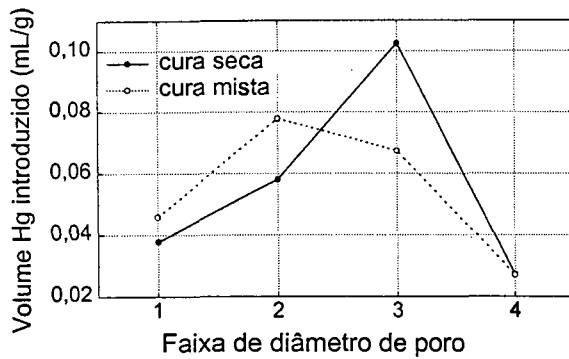
Fonte	Soma dos quadrados	GDL	Média dos quadrados	Teste F*	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de EVA	0,00284515	2	0,00142257	17,17	0,0000
B: teor de HEC	0,000498575	2	0,000249287	3,01	0,0527
C: método de cura	0,000062651	1	0,000062651	0,76	0,3861
D: faixa de tamanho de poro	0,0799254	3	0,0266418	321,61	0,0000
Interações					
AB	0,00336459	4	0,000841147	10,15	0,0000
AC	0,0000442104	2	0,0000221052	0,27	0,7662
AD	0,00495294	6	0,000825489	9,97	0,0000
BC	0,0000453231	2	0,0000226615	0,27	0,7611
BD	0,00345554	6	0,000575923	6,95	0,0000
CD	0,017665	3	0,00588834	71,08	0,0000
Resíduo	0,0109347	132	0,0000828385		
Total (Corrigido)	0,12598	163			

* todos os testes F foram feitos usando o termo de erro, que foi formado usando as interações de 3 e 4 fatores.

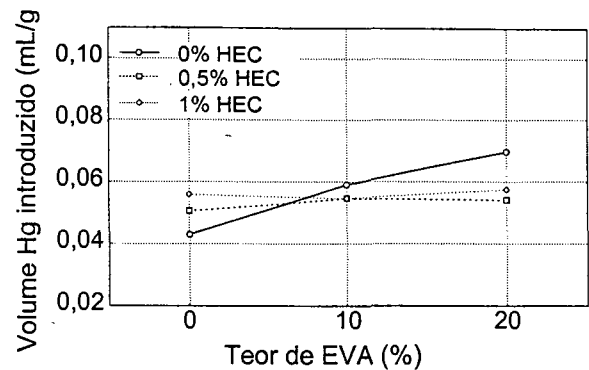
Como se pode observar, todos os fatores têm efeito no volume de mercúrio introduzido. Este efeito pode ser direto, como no caso da pressão (Fator D: faixa de tamanho de poros) e do teor de EVA (Fator A), ou pode aparecer como uma interação (AB, AD, BD e CD são as interações mais significativas).

Conforme o esperado, a pressão exerce o efeito principal, já que está associada aos procedimentos do ensaio. A interação entre a pressão (ou faixa de diâmetro de poros) e o método de cura (interação CD) é o próximo fator em importância. A análise da influência do tipo de cura na distribuição de tamanho de poros mostra que a cura mista resulta em maior concentração de poros com diâmetro inferior a 50 nm, que correspondem às fases hidratadas e capilares médios (Figura 6.43-a). Por outro lado, a concentração de poros com diâmetro superior a 50 nm é maior nas amostras submetidas à cura seca. Esses resultados indicam que os sete dias iniciais de cura selada causam refinamento da estrutura de poros. Além disso, para amostras submetidas à cura mista, a intrusão total de mercúrio é menor (área sob as curvas da Figura 6.43-a), indicando porosidade menor. Por outro lado, amostras submetidas à cura seca mostram maior diâmetro de poro e máxima concentração de diâmetro (MCD) na faixa de 50 nm a 1 μ m, poros esses que afetam principalmente a resistência e permeabilidade das pastas. Esses resultados estão de acordo com o comportamento conhecido de materiais à base de cimento. A adição de EVA e/ou HEC (interação AC e BC na Tabela 6.21) à pasta não altera de forma significativa o efeito da cura (Figuras 6.43-e e 6.43-f).

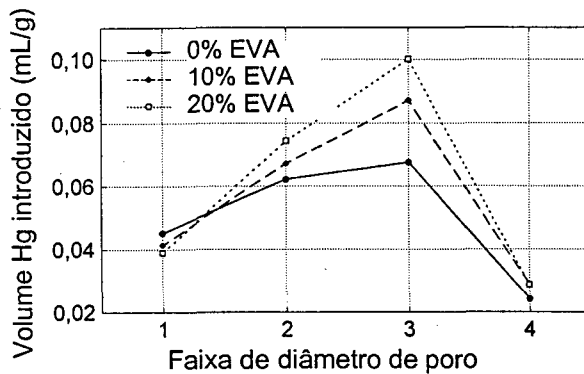
O teor de EVA afeta a porosidade de um modo estatisticamente significativo, aumentando o volume de poros capilares grandes e de poros de ar incorporado. Esse aumento pode chegar a 40% para teores de 20% de EVA. Seu efeito é muito mais importante nas faixas de poros 2 e 3 (10 nm a 1 μm), como mostrado na Figura 6.43-c.



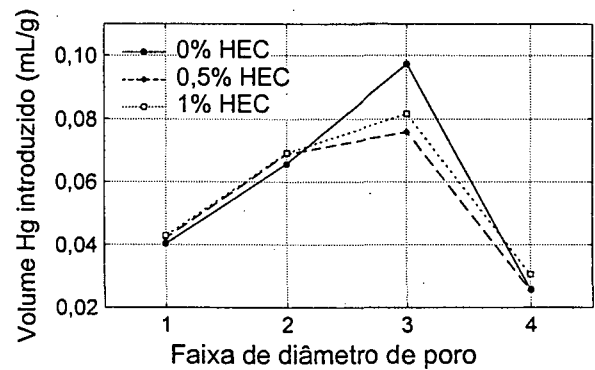
(a) Efeito da pressão (poros) e do método de cura.



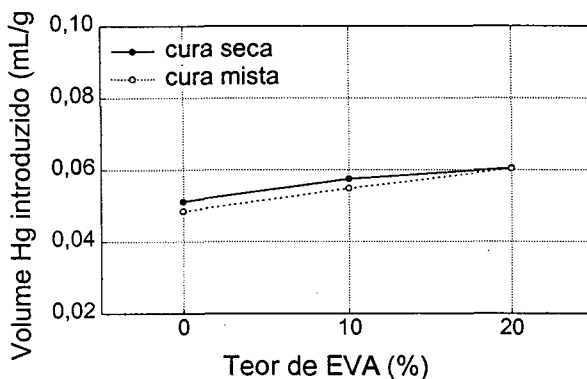
(b) Efeito dos teores de EVA e HEC.



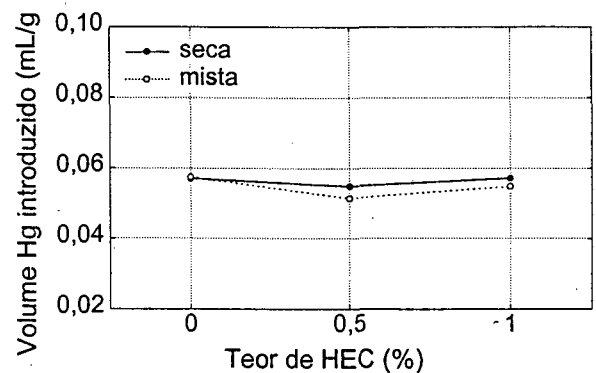
(c) Efeito da pressão (poros) e do teor de EVA.



(d) Efeito da pressão (poros) e do teor de HEC.



(e) Efeito do teor de EVA e do método de cura.



(f) Efeito do teor de HEC e do método de cura.

Figura 6.43 – Gráficos que mostram os efeitos de dois fatores no volume de mercúrio introduzido nas pastas de cimento.

Em todo o experimento, o efeito da adição de HEC é de reduzir levemente a porosidade (Figura 6.43-d), principalmente na faixa 3, que é afetada de maneira oposta pelo EVA.

Entretanto, em pastas que não contêm o copolímero, o efeito da adição de HEC é de aumento da porosidade (Figura 6.43-b). Esta aparente contradição é uma consequência da interação entre HEC e EVA, já que o efeito do HEC depende do teor de EVA, conforme já comentado.

6.6.2 Discussão

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram que tanto o EVA quanto o HEC afetam a estrutura de poros das pastas de cimento, mas o efeito de um depende da presença do outro. Em pastas sem EVA, o HEC praticamente não altera o diâmetro crítico, mas causa aumento da porosidade capilar (diâmetro de poro entre 0,1 e 1 μm) e da porosidade total. As análises anteriores (análises térmicas, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura) indicaram que, aos 28 dias de idade (tempo de hidratação do cimento nas pastas submetidas à porosimetria), a maturidade das pastas que contêm apenas HEC se assemelha ou é maior que a maturidade da pasta pura. Isso mostra que a maior porosidade capilar observada nas pastas poliméricas (Figuras 6.40-a e 6.41-a), independentemente do tipo de cura, não está ligada a um menor grau de hidratação do cimento na presença de HEC. É possível que esse efeito esteja relacionado à presença de uma maior quantidade de microfissuras nas pastas que contêm apenas o polímero, conforme observado na microscopia eletrônica de varredura (itens 6.5.2 e 6.5.3).

O efeito do HEC na estrutura de poros da pasta inverte quando o EVA está presente no mesmo sistema, ou seja, o polímero causa redução da porosidade capilar e porosidade total. A tendência também é de redução do diâmetro crítico.

O efeito do EVA no diâmetro crítico, na porosidade total e no volume de poros nas quatro faixas de diâmetros analisadas também está condicionado à presença de HEC: em pastas que contêm esse polímero, o EVA não tem influência ou aumenta, de forma leve, os valores dessas variáveis; entretanto, o copolímero tem um efeito marcante de aumento dos seus valores se presente como único aditivo.

A reologia da solução aquosa resultante da presença do HEC (estado de gel) faz com que haja uma atenuação dos efeitos do EVA na formação da porosidade capilar quando ambos os polímeros são adicionados à mesma pasta, assemelhando as características dos poros acessíveis ao mercúrio. Isso indica que a ação do EVA acontece principalmente no estado fresco da pasta. Provavelmente, há alteração da tensão superficial da interface gás-líquido na presença do HEC, o que vem a alterar o diâmetro dos poros. Esses resultados permitem concluir que, como o HEC é adicionado em pequena quantidade e seu principal efeito é de converter a água em um gel, ele realmente modifica o efeito do EVA quando a pasta ainda está no estado fresco. Entretanto, o HEC também tem efeito de atenuar a influência do EVA no grau de hidratação do cimento, conforme mostrado nas análises anteriores, ou seja, ele aumenta a

maturidade de pastas que contêm EVA, reduzindo, com isso, a concentração de volume de poros capilares.

A grande diferença entre a distribuição de poros de pastas que contêm 10 e 20% de EVA, mostradas nas Figuras 6.40 e 6.41, pode ser atribuída à própria característica do material e ao método de ensaio, que é capaz de aplicar altas pressões na amostra. O EVA usado nesta pesquisa tem capacidade de formar filme na secagem, conforme mostraram as análises em microscópio eletrônico de varredura. Entretanto, as pressões elevadas impostas à amostra durante o ensaio de porosimetria de mercúrio podem danificar, ou mesmo romper, as fibras e membranas poliméricas, causando uma grande intrusão de mercúrio no momento da ruptura. Com maior teor de polímero, tem-se um filme mais espesso e, por conseqüência, mais resistente. Assim, maior é a pressão necessária para introduzir o mercúrio nos poros parcialmente selados. Esses fenômenos podem levar a uma interpretação errônea dos resultados, pois aparece um forte pico deslocado para as faixas de menores diâmetros de poros, que são associados a pressões mais elevadas pela equação de Washburn. O deslocamento do terceiro pico para menores diâmetros foi observado em todas as pastas modificadas com EVA, independentemente do tipo de cura. É possível que este efeito não seja tão intenso nas pastas modificadas com 10% de EVA, mas a curva também pode estar deslocada para poros menores.

O EVA aumenta bastante o volume de poros capilares grandes e de poros de ar incorporado, que afetam diretamente algumas propriedades dos materiais à base de cimento (como resistência e permeabilidade). A presença de inúmeros grãos de Hadley (item 6.5.1) colabora para esse aumento. Pode-se supor, então, que o EVA seja responsável por maiores deformações por maior permeabilidade, além de menores resistências. Entretanto, de acordo com CHANDRA e OHAMA (1994), a permeabilidade de pastas modificadas com o copolímero é menor que de pastas puras. Esta contradição pode estar relacionada à possibilidade de ruptura do filme polimérico que sela parcialmente os poros. Portanto, para pastas modificadas com EVA, a correlação entre permeabilidade e resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio pode não ser correta.

O diâmetro crítico das pastas modificadas com EVA está relacionado à formação de filme polimérico nos poros, além de outros fatores inerentes a materiais à base de cimento, como o grau de hidratação. O maior diâmetro crítico da pasta com 10% de EVA, comparativamente à pasta com 20%, provavelmente está relacionado à menor resistência do filme, que mostra ruptura mais rápida pela elevada pressão do mercúrio.

O EVA causa, também, uma leve redução da porosidade das fases hidratadas ($\phi < 10$ nm) nas pastas, que poderia estar relacionada à presença do filme polimérico, ou pode estar relacionada a uma alteração morfológica das fases devida a interações do cimento com o

polímero. Alguns pesquisadores têm observado a formação de fases hidratadas a partir deste tipo de interação (SAKAI e SUGITA, 1995; CHANDRA e OHAMA, 1994), que poderia ser responsável por menor concentração de poros nesta faixa de diâmetro. De acordo com CHANDRA e FLODIN (1987), a interação dos polímeros com o Ca(OH)_2 pode resultar na formação de grandes agregados, e este fato poderia reduzir a porosidade. Entretanto, a possibilidade de haver água em pequenos poros, mesmo após os procedimentos de secagem aplicados às amostras, não pode ser descartada.

Como o EVA reduz o grau de hidratação do cimento, um maior volume de poros capilares é esperado e, de fato, observado. Além disso, o polímero provavelmente sofre grande contração volumétrica sob compressão, aumentando a porosidade aparente da amostra quando submetida à intrusão de mercúrio. Seu efeito mais forte na cura seca pode estar relacionado a um retardo nas reações de hidratação do cimento e a uma rápida liberação de água quando a pasta é exposta ao ar.

6.6.3 Conclusões

A partir da porosimetria por intrusão de mercúrio realizada nas pastas modificadas com EVA e HEC, foi possível concluir que:

- a) As curvas de distribuição de tamanho de poros das pastas puras e das pastas modificadas com polímeros mostram pelo menos dois picos correspondentes aos microporos e poros capilares com diâmetro aproximado de 3,9 e 40 - 75 nm, respectivamente. A aplicação de cura seca e a presença de polímeros fazem surgir um terceiro pico nos gráficos, referente aos poros capilares grandes.
- b) O maior volume de poros capilares de pastas que contêm HEC, determinado por porosimetria por intrusão de mercúrio, não está relacionado ao grau de hidratação do cimento. A mesma afirmação não pode ser feita no caso de pastas modificadas com EVA, em que o maior volume de poros capilares e total pode ser devido a um menor grau de hidratação. A possibilidade de compressão volumétrica da fase polimérica durante a aplicação de pressão não pode ser descartada nas pastas com EVA.
- c) Conforme o esperado, a distribuição de diâmetro de poros das pastas poliméricas é muito influenciada pelo método de cura. Sete dias iniciais de cura selada são capazes de reduzir muito a concentração de poros na faixa de diâmetro de 50 nm a $1\mu\text{m}$. Este comportamento não é afetado pela adição de EVA e HEC.
- d) Os efeitos do EVA e do HEC na porosidade dependem da interação entre esses dois polímeros. O EVA aumenta a porosidade em até 40% em relação à pasta pura. Este aumento está concentrado principalmente na faixa de diâmetro entre 10 nm e $1\mu\text{m}$. Já na presença de HEC (0,5 ou 1%), a adição de EVA praticamente não influencia o volume total

de poros. Como o principal efeito do HEC é transformar a água em gel, ele modifica o efeito do EVA na porosidade, mostrando que a interação dos ambos ocorre, em parte, quando a pasta está ainda no estado fresco.

- e) O HEC causa aumento da porosidade total quando adicionado às pastas puras, mas causa sua redução quando presente em pastas que contenham EVA. Quanto maior o teor de EVA, mais intenso é seu efeito de redução.
- f) A adição de EVA às pastas causa aumento do diâmetro crítico, independentemente do teor de HEC. O HEC, por sua vez, praticamente não modifica essa característica quando adicionado à pasta pura, mas causa sua redução expressiva quando presente em pastas que contêm EVA.

6.7 PERMEABILIDADE AO GÁS N₂

6.7.1 Apresentação dos resultados

Os gráficos que correlacionam a permeabilidade à pressão do gás N₂, bem como os resultados de permeabilidade das pastas a uma pressão de N₂ de 1,5 atm, encontram-se no Anexo 5. A Tabela 6.22 a seguir apresenta os resultados da análise de variâncias desses resultados. A Figura 6.44 apresenta o gráfico da interação entre três fatores. As interações entre dois fatores são mostradas nas Figuras 6.45 e 6.46. Tanto a análise estatística quanto os gráficos foram feitos usando o programa computacional *Statistica for Windows* - versão 5.0.

Tabela 6.22 - Análise de variâncias dos resultados de permeabilidade ao gás N₂ a uma pressão de 1,5 atm

Fonte	Soma dos quadrados	GDL	Médias quadradas	Teste F	Valor-p
Efeitos principais					
A: teor de EVA	0,39371	2	0,196855	1,70596	0,209678
B: teor de HEC	3,889822	2	1,944911	16,85470	0,000075
C: método de cura	1,886428	1	1,886428	16,34788	0,000763
Interações					
AB	0,951876	4	0,237969	2,06225	0,128366
AC	0,231062	2	0,115531	1,00120	0,387003
BC	1,714154	2	0,857077	7,42747	0,004447
ABC	0,68724	4	0,171810	1,48891	0,247168
Resíduo	2,077074	18	0,115393		
Total	11,831366	35			

Os valores de permeabilidade das pastas estudadas, para pressão de 1,5 atm de gás N₂, variaram dentro de uma larga faixa em função do tipo e teor de polímeros, e do método de cura aplicado (de $4,67 \times 10^{-19}$ a $2,67 \times 10^{-16}$ m²).

Como mostra a Tabela 6.22, os fatores que têm influência mais significativa são o teor de HEC (fator B) e o método de cura (fator C), e também a interação entre os dois fatores (BC). O teor de EVA (fator A) não afeta de forma significativa os valores de permeabilidade.

A presença de HEC causa grande redução na permeabilidade das pastas, principalmente daquelas submetidas à cura seca. Apesar de o efeito do EVA ser, estatisticamente, pouco significativo, observa-se uma tendência à redução da permeabilidade com aumento do teor do copolímero (Figura 6.44). A figura mostra, também, que as pastas que contêm 10% de EVA e que foram submetidas à cura seca são as que apresentam a máxima permeabilidade dentre as pastas ensaiadas. Na presença de 20% do copolímero, esse comportamento não é verificado, nem tampouco nas pastas submetidas à cura mista.

Conforme o esperado, o método de cura é um fator que tem grande influência na permeabilidade das pastas. Para pastas modificadas com qualquer um dos tipos de polímero, em quaisquer níveis, os valores de permeabilidade são maiores quando é aplicada cura seca (Figuras 6.45 e 6.46). Na Figura 6.45 fica novamente evidenciado o efeito do HEC na redução da permeabilidade, principalmente nas pastas submetidas à cura seca, cuja redução chega a 85%. Esses resultados permitem concluir que, em termos de permeabilidade ao gás N_2 , a presença do HEC tem efeito semelhante à aplicação de cura mista em uma pasta de cimento pura. A associação dos dois principais fatores – presença de HEC e cura mista – assegura às pastas de cimento mínima permeabilidade.

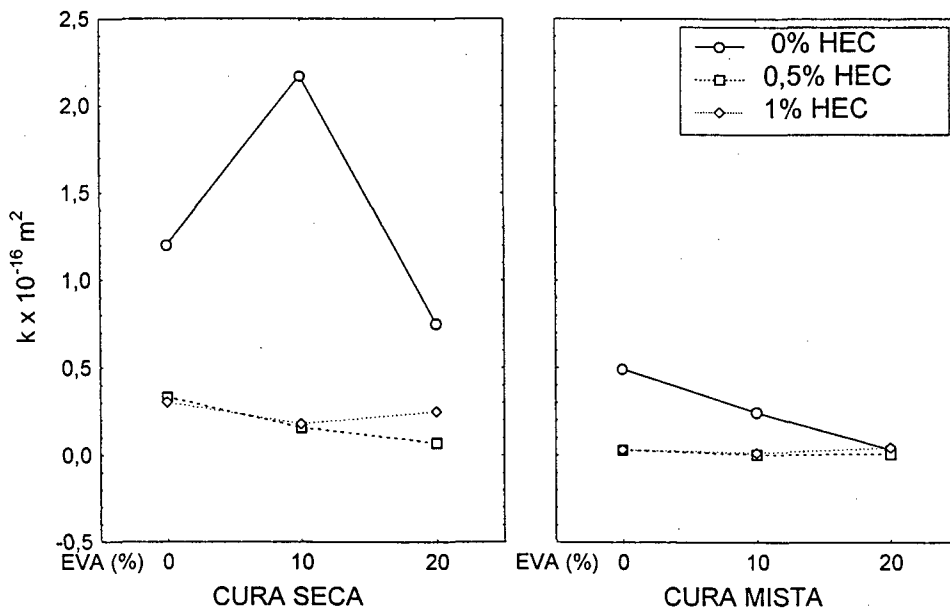


Figura 6.44 – Gráficos de três fatores mostrando o efeito dos teores de HEC e EVA e do tipo de cura na permeabilidade das pastas de cimento ao gás N_2 .

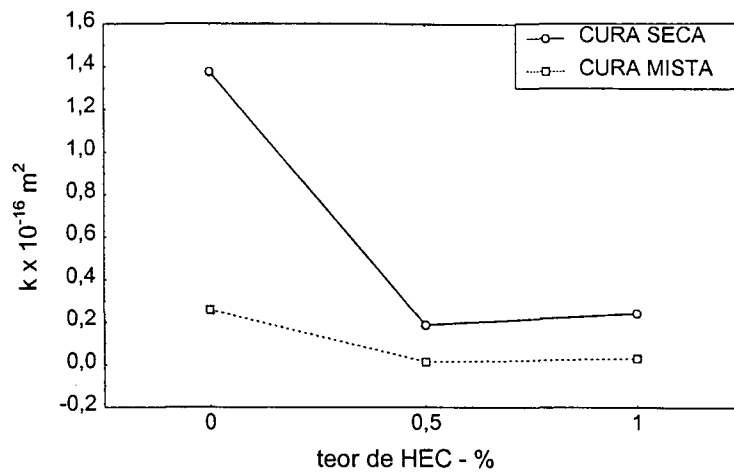


Figura 6.45 – Gráfico de dois fatores mostrando o efeito do teor de HEC e do tipo de cura na permeabilidade das pastas de cimento ao gás N_2 .

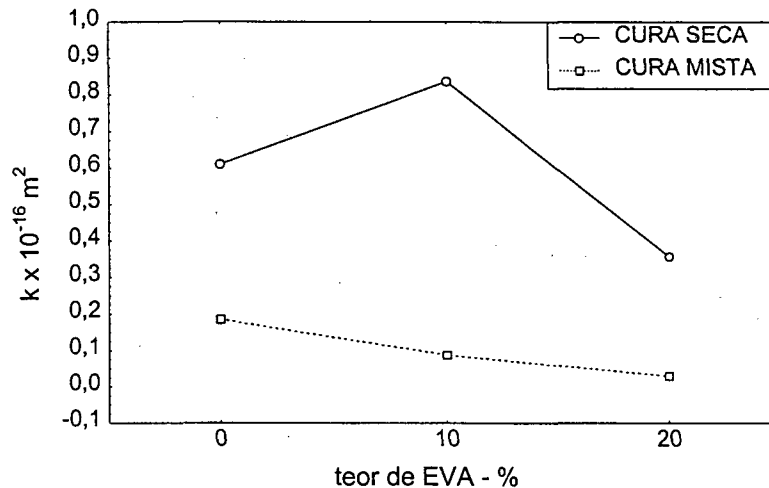


Figura 6.46 – Gráfico de dois fatores mostrando o efeito do teor de EVA e do tipo de cura na permeabilidade das pastas de cimento ao gás N_2 .

6.7.2 Correlação entre resultados de porosidade por intrusão de mercúrio e permeabilidade - Discussão

Como o transporte de fluidos no interior dos materiais está intimamente relacionado a sua estrutura de poros, os resultados de permeabilidade ao gás N_2 foram comparados com os de intrusão de mercúrio em busca de alguma correlação entre eles. Para tanto, foi realizado um estudo de correlação entre os valores de permeabilidade e as seguintes características das pastas obtidas no ensaio de porosimetria:

- Volume total de mercúrio introduzido na amostra.

- Volume de poros com diâmetro maior que 40 nm, que corresponde ao livre caminho médio de uma molécula de gás N₂)¹.
- Volume de poros com diâmetro entre 10 nm e 1 μm (correspondente aos poros capilares, conforme Tabela 5.17 – item 5.3.7).
- Diâmetro referente ao limite de percolação, determinado pelos três critérios apresentados na Tabela 6.19 (item 6.6.1).

A Tabela 6.23 mostra o coeficiente de correlação encontrado em cada caso. Como se pode observar, as correlações são fracas ($r < 0,70$), ou seja, não é possível estabelecer um modelo correlacionando as características determinadas nessa pesquisa pela porosimetria por intrusão de mercúrio e a propriedade de permeabilidade ao gás N₂.

Tabela 6.23 – Coeficientes de correlação entre características da estrutura de poros e resultados de permeabilidade ao gás N₂ das pastas de cimento.

Características da estrutura de poros		Coeficiente de correlação (r)
Volume total de mercúrio introduzido		0,045692
Volume de poros com $\phi > 40$ nm		0,369024
Volume de poros capilares		0,186309
Diâmetro limite de percolação	Massazza	0,101396
	Feldman e Beaudoin	0,517213
	Sahimi	0,488000

Apesar de não ter sido encontrada correlação forte entre os resultados de permeabilidade e porosidade, algumas tendências puderam ser observadas. Nas pastas que contêm apenas EVA, submetidas à cura mista, o aumento do teor do copolímero causa aumento do diâmetro de percolação, aumento da concentração de poros capilares e aumento do volume total de poros. Entretanto, contrariamente ao que seria esperado, há redução da permeabilidade. Nas pastas submetidas à cura seca, ocorre redução da permeabilidade apenas para 20% EVA. Com 10% do copolímero, é observado grande incremento na permeabilidade, conforme mostrado na Figura 6.44.

¹ O livre caminho médio λ (cm) das moléculas de um gás pode ser determinado a partir da equação apresentada por JEANS (1954): $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\nu\sigma^2}$,

onde ν é a concentração de moléculas do gás por unidade de volume (moléculas/cm³), e σ é o diâmetro da molécula (cm). Introduzindo-se a equação dos gases perfeitos, chega-se à seguinte expressão: $\lambda = \frac{\bar{R}T}{\sqrt{2}\pi PVA\sigma^2}$,

onde \bar{R} é a constante universal dos gases (0.08206 atm.l/mol.K), T é a temperatura absoluta (°K), P é a pressão (atm), V é o volume do gás (l) e A é o número de Avogadro (6,062 x 10²³ partículas).

O livre caminho médio de uma molécula de gás N₂ é 41,6 nm, considerando as condições experimentais adotadas ($P = 1,5$ atm, $V = 1$ cm³, $T = 296$ K (23°C)). Isso significa que o efeito de escorregamento das moléculas do gás é importante para poros com $\phi < 40$ nm.

Esse comportamento pode estar relacionado à capacidade de formação de filme do copolímero vinílico. Como indicaram as micrografias obtidas por MEV (Figura 6.23, item 6.5.1), o filme polimérico recobre parcialmente as fases hidratadas do cimento e as paredes dos poros e vazios. Supõe-se que a presença do filme restrinja o transporte de fluidos no interior da pasta de cimento, mas que não seja capaz de resistir às elevadas pressões impostas pelo porosímetro de mercúrio. Segundo SU (1995), há também o preenchimento dos poros com partículas poliméricas, o que viria a colaborar para a impermeabilidade da pasta. Entretanto, os altos valores de permeabilidade obtidos para as pastas com 10% de EVA submetidas à cura seca parecem indicar que essa quantidade de copolímero não é suficiente para o preenchimento e selagem satisfatória dos vazios capilares resultantes da combinação dos dois fatores. Já para maiores teores do copolímero, o resultado do aumento da porosidade na permeabilidade parece ser compensado pela maior presença de partículas poliméricas e pela selagem dos poros.

No caso de aplicação de cura mista, as pastas apresentam menor porosidade capilar e total, e 10% de EVA em relação à massa de cimento são suficientes para causar redução da permeabilidade. Como indica a Figura 6.44, teores ainda maiores do copolímero resultam em redução adicional da permeabilidade.

As pastas contendo apenas HEC, independentemente do tipo de cura, mostram aumento do volume total de poros e do volume de poros capilares. Entretanto, foi observada acentuada redução da permeabilidade na presença de 0,5% do polímero. Teores adicionais causam pouca alteração no diâmetro de percolação sem afetar a permeabilidade das pastas.

Esse comportamento pode estar ligado ao processo de secagem e às dimensões das amostras submetidas à porosimetria por intrusão de mercúrio, que podem ter resultado no aparecimento de microfissuras na pasta por fenômeno de retração por secagem. De fato, observadas no microscópio eletrônico de varredura, as pastas contendo apenas HEC apresentaram fissuração bem mais intensa que a pasta pura. Se submetidas a processos rigorosos de secagem, como os empregados nesta pesquisa para os ensaios de porosimetria (substituição da água por álcool etílico, vácuo e aquecimento simultâneo em estufa a 40°C durante 25 horas), pode-se esperar que as pastas sofram grandes retrações e, conseqüentemente, microfissuração, que será interpretada pelo método como volume adicional de poros. Já as dimensões das amostras submetidas aos ensaios de permeabilidade, bem como seu acondicionamento prévio, provavelmente não resultaram em fissuração tão intensa. Esta possivelmente é a causa da relação inversa entre o volume de poros capilares e/ou totais e os resultados de permeabilidade observada nas pastas contendo apenas o polímero HEC.

Além disso, de acordo com OHAMA (1984), os polímeros derivados de celulose, como é o caso do HEC, formam filmes muito finos e impermeáveis nos materiais à base de cimento.

Apesar de não ter sido observada por MEV a existência de filmes poliméricos no interior das pastas contendo apenas HEC, constatou-se que o mesmo apresenta capacidade de formar um filme extremamente fino e frágil a partir da secagem de soluções aquosas. Assim, a relação inversa entre os resultados de porosidade e permeabilidade das pastas contendo apenas HEC pode ser devida, também, à presença de discretos filmes poliméricos selando parcialmente poros e vazios, e à pronta ruptura deste filme durante a intrusão de mercúrio. De acordo com NAKAMURA, citado por OHAMA (1984), a permeabilidade à água de materiais à base de cimento também é reduzida na presença de éteres de celulose, pois estes sofreriam um aumento de volume ao absorverem água, selando poros e vazios. Entretanto, como ficou demonstrado, a maior impermeabilidade ocorre, também, no caso de fluxo de gases. Isso pode ser um indício de que a impermeabilidade desses sistemas se deva a outro fator, que não à expansão do polímero.

Na presença do EVA, o HEC causa redução do volume de poros capilares e da porosidade total, acompanhada de redução da permeabilidade das pastas de cimento. O diâmetro de percolação, determinado pelo critério de Massazza, também sofre redução. O efeito do HEC na redução da permeabilidade é mais expressivo nas pastas submetidas à cura seca, e também na presença de 10% de EVA. A adição de EVA nas pastas com HEC causa aumento do volume de poros capilares e total, mas praticamente não altera a permeabilidade.

Como o EVA tem capacidade de formar filme e de, com isso, restringir a propagação de fissuras, um eventual efeito prejudicial da retração durante o acondicionamento das amostras fica minimizado. De fato, analisando-se as imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura (item 6.5), observa-se uma intensa fissuração das pastas que contêm apenas HEC. Não foi observada fissuração significativa das pastas contendo EVA.

De acordo com HUGHES e CROSSLEY (1994), diversas tentativas têm sido feitas para correlacionar a permeabilidade de sistemas à base de cimento e as características da estrutura de poros, mas uma relação única ainda não foi encontrada. O principal problema, segundo os autores, é a dificuldade em caracterizar uma estrutura de poros tão complexa e delicada com técnicas grosseiras, como a intrusão de mercúrio.

No caso de pastas contendo aditivos poliméricos que apresentem capacidade de formação de filme na matriz cimentícia, conclui-se não é possível correlacionar os resultados de permeabilidade com características da estrutura de poros obtidas por intrusão de mercúrio, já que as elevadas pressões atuantes sobre a amostra no interior do porosímetro podem causar a ruptura das pontes poliméricas que selam parcial ou totalmente poros e vazios. O estabelecimento de modelos numéricos envolvendo características da estrutura de poros determinadas por técnicas de caracterização menos agressivas que a porosimetria de

mercúrio, poderiam permitir a estimativa da permeabilidade de materiais compósitos polímero/cimento.

Outro problema relacionado à caracterização da estrutura de poros por porosimetria de mercúrio é a técnica de secagem, que deve ser rigorosa o suficiente para extrair a água livre de dentro dos vazios do material. Entretanto, a saída da água de capilares pequenos provoca retração da pasta de cimento, podendo causar o aparecimento de microfissuras internas que serão interpretadas como poros inerentes ao material. A possibilidade de haver moléculas de água adsorvida na superfície de fases hidratadas que prejudiquem ou impeçam a percolação do gás também não pode ser desprezada.

6.7.3 Conclusões

A partir dos ensaios de permeabilidade das pastas de cimento ao gás N_2 , e da tentativa de estabelecimento de correlação com os resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio, foi possível concluir que:

- a) O efeito do HEC é de reduzir, de forma expressiva, a permeabilidade das pastas de cimento à percolação do gás N_2 sob pressão de 1,5 atmosferas. A aplicação de cura mista também causa redução acentuada da permeabilidade, mas seu efeito não é tão intenso na presença de HEC.
- b) O efeito do EVA na permeabilidade não mostrou significância estatística, pois parece estar ligado ao tipo de cura a que as amostras são submetidas e ao teor de HEC nas amostras. Entretanto, de uma maneira geral, o copolímero causa redução do fluxo de gás percolado através da amostra.
- c) Não foram encontradas correlações fortes entre os resultados obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio e os resultados obtidos por permeabilidade ao gás N_2 .
- d) No caso de pastas modificadas com EVA, a fraca correlação entre os resultados pode estar relacionada à presença de filme polimérico no interior das pastas, que rompe permitindo a passagem de mercúrio sob alta pressão, mas não permite a percolação de gases sob pressões baixas.
- e) No caso de pastas que contêm HEC, a falta de correlação entre os resultados pode ser devida à fissuração das amostras submetidas à porosimetria durante as operações de secagem. Por outro lado, as grandes dimensões das amostras submetidas ao ensaio de permeabilidade, e o tratamento de secagem mais ameno dessas amostras, podem ser responsáveis por uma menor fissuração das pastas, o que colabora para a falta de correlação entre os resultados dos ensaios.

6.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS APLICADAS ÀS ARGAMASSAS COLANTES

Quando se adiciona o polímero HEC no preparo de argamassas colantes, busca-se melhorar suas propriedades no estado fresco, como trabalhabilidade e retenção de água. Com isso, não apenas as características de aplicação das argamassas são melhoradas, mas também o desempenho quanto à aderência às peças cerâmicas no estado endurecido.

O HEC melhora essas propriedades pelo fato de modificar a viscosidade da fase aquosa quando nela solubilizado. As moléculas de água são aprisionadas em uma estrutura de gel, que se forma depois de transcorridos alguns minutos da mistura mantida em repouso. Além de modificar as propriedades no estado fresco, a formação do gel altera a cinética da hidratação do cimento e, provavelmente, o próprio mecanismo de hidratação. A mobilidade iônica é bastante reduzida, e há efeito marcante de retardo das reações, o que influencia, de forma direta, os tempos de pega do cimento. A retenção das moléculas de água na estrutura de gel minimiza as perdas por evaporação ou sucção de materiais absorventes em contato. Assim, há maior disponibilidade de água para hidratação do cimento, o que resulta em maior maturidade das pastas em idades mais avançadas.

O polímero HEC é responsável, também, pela incorporação de ar às argamassas no momento da mistura, o que colabora para aumento da sua plasticidade no estado fresco. Devido a isso, apesar do aumento do grau de hidratação do cimento, as resistências mecânicas das argamassas sofrem redução.

Pelo fato de formar essa estrutura de gel, o HEC confere à fase aquosa grande higroscopicidade, ou seja, há sensível redução de volume em processos de secagem. Essa característica, aliada a diferentes teores de umidade ao longo da espessura de uma camada de argamassa exposta à evaporação ou ao contato com materiais absorventes, resulta em variações volumétricas diferenciais e em microfissuração da camada, especialmente nas superfícies expostas à secagem. O tempo em aberto, que é uma das principais características das argamassas colantes no estado fresco, e que condiciona o desempenho da aderência no estado endurecido, é conseqüência da presença do polímero e dessa modificação da fase aquosa frente a processos de secagem.

A adição do copolímero EVA às argamassas, por sua vez, tem outro objetivo. Além de se buscar aumento da adesividade às peças cerâmicas, o intuito da adição é de aumentar sua capacidade de deformação antes de sofrer ruptura, o que permite aos fabricantes a especificação de uso dessas argamassas em locais de maiores solicitações mecânicas, como fachadas, piscinas, elementos de grandes vãos, estruturas em balanço, etc.

A análise microscópica revelou que existe a formação de filme polimérico de EVA nas superfícies e no interior das pastas durante a secagem. Essa película se deposita sobre as fases cimentícias, selando parcial ou totalmente poros e vazios. Devido a isso, as características de impermeabilidade das pastas são melhoradas, apesar do grande incremento no volume de vazios capilares. O filme polimérico também “costura” fissuras em propagação, sendo o principal responsável pela maior capacidade das argamassas colantes de absorver deformações quando submetidas a esforços mecânicos. Entretanto, as resistências mecânicas dessas argamassas sofrem redução, mas sem prejuízo à resistência de aderência.

Na prática, o EVA é adicionado às argamassas colantes que contêm éteres de celulose como o HEC, ou seja, o EVA não está presente como único aditivo nesses materiais. Devido à presença de HEC, as ações do EVA nas características das argamassas são minimizadas. Resultados obtidos anteriormente (SILVA et al., 2000) indicam que as propriedades desses materiais no estado fresco são pouco alteradas pela adição de EVA, tendo em vista o efeito preponderante do HEC na viscosidade da fase aquosa. Sua influência se concentra nas características microestruturais e nas propriedades das argamassas no estado endurecido.

O EVA, por ser adicionado em quantidades relativamente elevadas às argamassas, e tendo em vista sua reatividade química em meios alcalinos, causa modificações expressivas na microestrutura desses materiais, mesmo na presença de HEC. A presente pesquisa mostrou que a cinética das reações de hidratação do cimento é afetada, assim como as características dos principais produtos hidratados. O grau de hidratação do cimento é menor nas pastas com EVA, independentemente da idade analisada. Além disso, a formação de hidróxido de cálcio é reduzida, devido a interações dos grupos poliméricos com íons Ca^{2+} na água de poro, ou a interações no estado sólido, com provável formação de acetato de cálcio. Informações sobre esse sal orgânico são escassas na literatura consultada, mas há indicações de que o mesmo apresente elevada higroscopicidade, ou seja, de que sofra variações volumétricas intensas com trocas de umidade com o ambiente. Isso pode vir a afetar o comportamento de argamassas e concretos endurecidos se houver variações no grau de saturação do material.

Ao sofrer a hidrólise alcalina, o EVA resulta na formação de álcool polivinílico, que é um polímero solúvel em água e causa redução da resistência mecânica de materiais à base de cimento no estado saturado. De fato, como foi comentado no Capítulo 3, as resistências mecânicas de argamassas e concretos que contêm EVA sofrem redução expressiva quando saturados. Além disso, observou-se em laboratório que o filme feito a partir da secagem de uma dispersão aquosa de EVA, com ou sem HEC solubilizado, desagrega-se após dezenas de minutos em contato com água, ou seja, as partículas poliméricas sofrem redispersão. Essa redispersão ocorre devido à presença do colóide protetor – álcool polivinílico - usado na produção do EVA. Há possibilidade de que isso ocorra, também, com o filme polimérico formado no interior de argamassas e concretos. Essa consideração é importante para materiais

sujeitos à saturação, como é o caso de argamassas colantes usadas em revestimentos cerâmicos de fachadas e piscinas.

A análise microscópica revelou que há formação de filme polimérico na superfície de evaporação e em contato com o molde das pastas modificadas com EVA e HEC. A partir dessa observação, pode-se concluir que, no caso de argamassas colantes, existe também a formação de filme polimérico na superfície de evaporação e na interface com materiais em contato. Como as partículas poliméricas encontram-se dispersas na fase aquosa, a formação de filme é mais intensa na interface com materiais pouco absorventes, onde há presença de maior quantidade de água pelo efeito parede.

Na eventualidade do filme de EVA sofrer deterioração, o material, além de se tornar altamente permeável, pode perder parcialmente a capacidade adesiva, especialmente com materiais de baixa absorção de água. Conforme constatação feita por OHAMA (1984), a taxa de absorção de água de argamassas que contêm EVA aumenta com maior tempo de imersão, e esse efeito é maior para relações polímero/cimento elevadas. Isso pode ser um indício de redispersão do filme polimérico em contato prolongado com água, o que reforça, novamente, a conclusão de que materiais à base de cimento que contenham EVA podem ter seu comportamento bastante alterado em função do grau de saturação, tema que carece de confirmação.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Os materiais à base de cimento e polímeros são complexos, pois as duas principais matrizes – cimentícia e polimérica – interagem física e quimicamente, fazendo com que o produto final – um material compósito – apresente características e propriedades diferentes dos materiais originais. Foi o que a presente pesquisa demonstrou sobre a influência dos polímeros HEC e EVA em pastas de cimento. Ambos os polímeros afetam, de forma importante, as reações de hidratação do cimento quando dispersos (no caso do EVA) ou solubilizados (no caso do HEC) na fase aquosa. Como consequência, a microestrutura das pastas de cimento se apresenta alterada.

Observadas em microscópio eletrônico de varredura, as pastas de cimento modificadas com EVA mostraram sinais de um menor grau de hidratação do cimento comparativamente às pastas puras: os contornos dos grãos de cimento em hidratação são mais bem visualizados, e o C-S-H formado, na sua totalidade, é característico de pastas jovens (C-S-H tipos I e II). Os resultados dos demais ensaios de caracterização microestrutural demonstraram que, de fato, o copolímero reduz o grau de hidratação do cimento. A presença de um grande número de grãos de Hadley nas pastas é um indício de um maior intervalo de tempo transcorrido entre a dissolução das fases anidras, especialmente silicatos de cálcio, e a precipitação das fases hidratadas. A morfologia dos cristais de etringita em bastões grossos também aponta para um lento processo de cristalização.

O EVA causa redução na quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas, e poucos depósitos da fase puderam ser visualizados na análise microscópica. Esses depósitos se apresentam, em parte, com aspecto poroso. Esses efeitos são atribuídos à liberação de ânions acetato devido à hidrólise alcalina do EVA, confirmada por espectroscopia de infravermelho, e à sua interação com íons Ca^{2+} presentes na água de poro ou com partículas de hidróxido de cálcio já formadas. O produto dessas interações é um sal orgânico – acetato de cálcio, que não

apresenta estrutura ordenada que resulte na presença de picos nos difratogramas de raios-X. Quando aquecido em atmosfera inerte, esse sal decompõe em temperaturas em torno de 400°C, liberando acetona e formando carbonato de cálcio. A formação de acetato de cálcio ocorre em detrimento à formação do hidróxido de cálcio, e é provável, também, a quantidade de C-S-H e outras fases que contenham cálcio seja reduzida na presença do copolímero, ou que apresentem composição diferenciada.

As alterações que o EVA provoca na estrutura de poros das pastas de cimento se traduzem em aumento expressivo (até 40%) do volume de vazios das pastas de cimento, seja por incorporar ar à mistura, por reduzir o grau de hidratação do cimento ou por favorecer a formação de grãos de Hadley. Apesar disso, observou-se que ele reduz a permeabilidade das pastas, devido à deposição de filme polimérico sobre os produtos hidratados que sela a conexão entre os poros.

Os efeitos do HEC na microestrutura das pastas de cimento Portland diferem bastante dos efeitos do copolímero. Sua influência está fundamentalmente ligada ao aumento de viscosidade da fase aquosa. A microestrutura das pastas se apresenta densa na presença do polímero, ou seja, os vazios intergranulares são pequenos. O C-S-H é característico de pastas que apresentam maior maturidade, e os depósitos de hidróxido de cálcio são massivos, formados, na sua maioria, por empilhamentos maciços de placas paralelas justapostas. Os cristais de etringita se apresentam na forma de finas agulhas, e a seção transversal, bastante reduzida comparativamente ao comprimento das agulhas, não tem formato definido. A estrutura de gel da fase aquosa dificulta a dissolução das fases anidras, apesar de as moléculas de água estarem disponíveis no sistema. Com isso, há uma quantidade razoável de grãos de cimento com envoltória hidratada compacta e interior anidro, indicando que o HEC favorece o mecanismo de hidratação por reações topoquímicas. Não foram encontradas evidências de interações químicas entre HEC e a fase cimentícia.

A cinética da hidratação do cimento nas primeiras idades é reduzida na presença de HEC, também devido ao aumento de viscosidade da fase aquosa. Há grande aumento dos tempos de pega do cimento. Por outro lado, o polímero garante às pastas uma maior maturidade com o passar do tempo, ou seja, o grau de hidratação do cimento é maior a partir de algumas semanas do preparo, devido à capacidade de retenção das moléculas de água na estrutura de gel formada pelo polímero, que ficam disponíveis para consumo pelo cimento em hidratação. Conforme comentado, isso resulta em estruturas mais compactas e menos permeáveis. Os resultados dos ensaios de permeabilidade ao gás indicaram que a presença de baixos teores de HEC nas pastas de cimento tem efeito semelhante à aplicação de cura selada durante os primeiros sete dias de hidratação do cimento. Entretanto, as pastas que contêm HEC apresentam maior suscetibilidade de sofrerem fissuração por mecanismo de retração, e

essa fissuração é mais intensa nas superfícies do que no interior dos corpos de prova. Não foi observada a presença de filme polimérico nas pastas que contêm apenas HEC.

Quando ambos os polímeros estão presentes na mesma pasta, seus efeitos modificam em parte, indicando que devem ocorrer interações físicas e/ou químicas entre HEC e EVA nesses sistemas.

A presença conjunta dos dois polímeros em pastas de cimento tem grande influência na cinética da hidratação, tornando mínima a evolução de calor de hidratação. O HEC tem efeito expressivo de minimizar as ações do EVA sobre características microestruturais das pastas de cimento, como teores e características de fases anidras e hidratadas, e a concentração de volume de poros em determinadas faixas de diâmetro, dentre outras. Além de dificultar a ação do EVA por reduzir a mobilidade iônica, existe possibilidade de que parte dos ânions acetato liberados na hidrólise do EVA venham a interagir quimicamente com o HEC, sendo, assim, removidos da solução aquosa. Isso viria a reduzir a potencialidade de consumo dos íons Ca^{2+} que estão em solução pelo copolímero.

Nas pastas que contêm ambos os polímeros, o filme polimérico formado se apresenta mais espesso e com grande quantidade de pequenas bolhas. Devido a sua capacidade de formar filme, o EVA minimiza a ocorrência de fissuras nas pastas que contêm HEC. Os efeitos combinados dos dois polímeros na microestrutura das pastas conferem às mesmas baixa permeabilidade, como ficou evidenciado nos ensaios realizados.

Como ficou demonstrado, ambos os polímeros exercem efeitos importantes sobre a microestrutura das pastas de cimento, efeitos esses que podem ser considerados positivos ou negativos em função dos critérios de desempenho estabelecidos para o produto final. Os polímeros estudados melhoram diversas propriedades de argamassas destinadas à aderência, como é o caso das argamassas colantes, mas sua dosagem deve ser feita com base no conhecimento dos seus efeitos isolados e conjuntos.

A ocorrência de hidrólise alcalina (saponificação) do EVA nas pastas de cimento, com formação de acetato de cálcio como produto de interação com o cimento em hidratação, indica que argamassas e concretos que contenham esse copolímero na sua composição tenham seu desempenho mecânico prejudicado com maior grau de saturação do material. Além disso, a possibilidade de redispersão do filme polimérico de EVA formado no interior desses materiais deve ser considerada, especialmente em revestimentos cerâmicos de fachada, pois o descolamento das peças pode colocar em risco a vida dos usuários da edificação e de transeuntes.

Espera-se, com esse trabalho, ter contribuído para o avanço no conhecimento científico e tecnológico de materiais à base de cimento aditivados com os polímeros EVA e HEC.

Recomendações para estudos futuros

Esse trabalho evidenciou a necessidade de continuidade de pesquisas científicas sobre a adição dos polímeros HEC e EVA em argamassas e concretos, para que se possa otimizar seu desempenho quando em serviço e sua aplicação tecnológica. Dessa forma, recomenda-se a realização dos seguintes estudos, dentre outros, de modo a elucidar, ainda mais, as características de materiais à base de cimento modificados com os polímeros:

- a) Estudo do desempenho mecânico de argamassas colantes e da resistência de aderência no estado saturado, especialmente quando empregadas com revestimentos cerâmicos de baixa absorção, haja vista a possibilidade de redispersão do filme polimérico formado na interface entre peça cerâmica e argamassa, e o prejuízo ao desempenho mecânico do material com maior grau de saturação em água.
- b) Estudos de retração (química, plástica e por secagem) de pastas ou argamassas modificadas com HEC nas primeiras idades, objetivando avaliar o efeito da saída da água na contração volumétrica, haja vista a estrutura de gel formada e o grau de fissuração observado nas análises microscópicas.
- c) Estudo da microestrutura de pastas de cimento aditivadas com os polímeros em microscópio eletrônico de varredura ambiental, permitindo a análise sob diferentes condições de umidade.
- d) Estudo da reologia de pastas ou argamassas modificadas com os polímeros, em paralelo com estudos de dosagem dos materiais e das propriedades de adesão e comportamento elástico.
- e) Estudos de durabilidade das argamassas colantes.
- f) Estudo da estrutura de poros de pastas de cimento modificadas com HEC e EVA por método menos agressivo que a porosimetria por intrusão de mercúrio, buscando estabelecer correlações dos resultados com a propriedade de permeabilidade desses materiais.
- g) Caracterização microestrutural de pastas de cimento modificadas com EVA com teores de etileno suficientes para evitar a hidrólise alcalina do grupo acetato, o que tornaria o material mais resistente à ação da água.
- h) Análise da água de poro de pastas modificadas com os polímeros HEC e EVA, buscando elucidar a química das interações, especialmente nas idades iniciais.
- i) Estudo estatístico da relação Ca/Si do C-S-H formado na presença dos polímeros HEC e EVA, por meio de análise química em microscópio eletrônico de varredura, em superfícies polidas ou cortadas com serra de precisão.

- j) Realização de ensaios de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho de pastas de cimento modificadas com EVA e HEC durante o aquecimento, sem resfriamento, para determinação das fases formadas no processo.
- k) Análises térmicas buscando a identificação dos gases liberados durante a queima de pastas de cimento contendo os polímeros.
- l) Estudo da acetilação do HEC na presença de EVA em soluções alcalinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, J.; DOLLIMORE, D.; GRIFFITHS, D.L. Thermal analytical investigation of unaltered Ca(OH)₂ in dated mortars and plasters. **Thermochimica Acta**, 324, 1998, p.67-76.
2. ADÁNEZ, J.; DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere. **Fuel**, vol.78, 1999, p.583-592.
3. AFRIDI, M.U.K.; OHAMA, Y.; IQBAL, M.Z.; DEMURA, K. Behaviour of Ca(OH)₂ in polymer modified mortars. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, vol.11, no.4, 1989, p.235-244.
4. _____. Morphology of Ca(OH)₂ in polymer-modified mortars and effect of freezing and thawing action on its stability. **Cement and Concrete Composites**, vol.12, 1990, p.163-173.
5. _____. Water retention and adhesion of powdered and aqueous polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Composites**, vol.17, 1995, p.113-118. (a)
6. AFRIDI, M.U.K.; CHAUDHARY, Z.U.; OHAMA, Y.; DEMURA, K.; IQBAL, M.Z. Effects of polymer modification on the formation of high sulphoaluminate or ettringite-type (AFt) crystals in polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Research**, vol.24, no.8, 1994, p.1492-1494.
7. _____. Morphological characterization of low sulphoaluminate-type (AFm) crystals, hollow tubules and hollow crystals in polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Research**, vol.25, no.2, 1995, p.271-275. (b)
8. ALGER, M.S.M. **Polymer Science Dictionary**. New York: Elsevier Applied Science, 1989.
9. ALLEN, N.S.; EDGE, M.; RODRIGUEZ, M.; LIAUW, C.M.; FONTAN, E. Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, vol.68, 2000, p.363-371.
10. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO (ANFACER). Documento Informativo da Produção de Revestimentos, 2001.
11. ASH, J.E.; HALL, M.G.; LANGFORD, J.I.; MELLAS, M. Estimations of degree of hydration of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol.23, 1993, p.399-406.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica – Determinação do tempo em aberto**. Rio de Janeiro: NBR 14083, 1998.
13. _____. **Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica – Determinação da resistência de aderência**. Rio de Janeiro: NBR 14084, 1998.
14. ATKINS, K.M.; EDMONDS, R.N.; MAJUMDAR, A.J. The hydration of Portland and aluminous cements with added polymer dispersions. **Journal of Materials Science**, vol.26, 1991, p.2372-2378.
15. BAGER, D.H.; SELLEVOLD, E.J. Mercury porosimetry of hardened cement paste: the influence of particle size. **Cement and Concrete Research**, vol.5, 1975, p.171-178.
16. BAKOLAS, A.; BISCONTIN, G.; MOROPOULOU, A.; ZENDRI, E. Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, 321, 1998, p.151-160.

17. BANFILL, P.F.G.; BELLAGRAA, L.; BENAGGOUN, L. Properties of polymer-modified mortars made with blended cements. **Advances in Cement Research**, vol. 5, no.19, 1993, p.103-109.
18. BELLAMY, L.J. **The Infrared Spectra of Complex Molecules**, vol.1, 3.ed. New York: Chapman and Hall, 1975, 433p.
19. BEN-DOR, L.; HEITNER-WIRGUIN, C.; DIAB, H. The effect of ionic polymers on the hydration of C₃S. **Cement and Concrete Research**, 1985, vol.15, p.681-686.
20. BENSTED, J. Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. **Advances in Cement Research**, vol.1, no.1, 1987, p.35-44.
21. BENSTED, J.; VARMA, S.P. The low-sulphate form of calcium sulphoaluminate (monosulphate). **Cement Technology**, 4, p.112-116 (1973)
22. BERRY, E.E.; HEMMINGS, R.T.; ZHANG, M.H.; CORNELIUS, B.J.; GOLDEN, D.M. Hydration in high-volume fly ash concrete binders. **ACI Materials Journal**, July-Aug 1994, p.382-389.
23. BEZJAK, A.; JELENIC, I. Quantitative determination of major and minor phases in Portland cements from X-ray diffraction patterns represented by Fourier series. **Cement and Concrete Research**, vol.1, 1971, p.475-492.
24. BHATTACHARYA, A. Radiation and industrial polymers. **Progress in Polymer Science**, vol.25, 2000, p.371-401.
25. BORBA, C.D.G. **Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina: medição de tamanho de cristalito e quantificação de fases por difração de raios-X**. Florianópolis: PGMAT/UFSC, 2000, 137 p. (Tese de Doutorado)
26. BRUNI, S.; CARIATI, F.; FERMO, P.; POZZI, A.; TONIOLO, L. Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy. **Thermochimica Acta**, 321, 1998, p.161-165.
27. BUCHER, H.R.E.; NAKAKURA, E.H. Argamassas colantes flexíveis. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 3, Vitória (ES), 1999. **Anais...** Vitória: UFES-PPGEC/ANTAC, 1999, vol.1, p.417-424.
28. CHANDRA, S.; FLODIN, P. Interactions of polymer and organic admixtures on Portland cement hydration. **Cement and Concrete Research**, vol.17, 1987, p.875-890.
29. _____. Interaction of polymer with calcium hydroxide and calcium silicate. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.) **International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete**, 3, ACI SP-119, 1989. Ottawa: CANMET/ACI, 1989, p.263-272.
30. CHANDRA, S.; OHAMA, Y. **Polymers in concrete**. Boca Raton: CRC Press, 1994, 204 p.
31. CHANDRA, S.; BERNTSSON, L.; FLODIN, P. Behavior of calcium hydroxide with styrene-methacrylate polymer dispersion. **Cement and Concrete Research**, vol.11, no.1, 1981, p.125-129
32. CHU, T.J.; KIM, J.H.; PARK, C.; ROBERTSON, R.E. Changes induced by PVA in the cement microstructure surrounding aggregate. **MRS Symposium Proceedings**, vol.370, 1995, p.347-355.
33. CHUNG, F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of Applied Crystallography**, vol.7, 1974, p.519-525.
34. CINCOTTO, M.A. **Estudo da composição química da cal hidratada produzida no Estado de São Paulo**. São Paulo: EPUSP, 1977, 57p. (Dissertação de Mestrado)

35. COCKE, D.L.; MOLLAH, M.Y.A.; VEMPATI, R.K.; HESS, T.R. Multitechnique approach to understanding the microstructure of cement-based systems. **MRS Symposium Proceedings**, vol.370, 1995, p.279-284.
36. COLLEPARDI, M. Water reducers/retarders. In: RAMACHANDRAN, V.S. (Ed.). **Concrete Admixtures Handbook**. New Jersey: Noyes Publications, 1984, Cap.3, p.116-210.
37. COOK, R.A.; HOVER, K.C. Experiments on the contact angle between mercury and hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, 1991, vol.21, p.1165-1175.
38. _____. Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors. **ACI Materials Journal**, March-April 1993, p.152-161.
39. _____. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol.29, 1999, p.933-943.
40. COOK, D.J.; MORGAN, D.R.; SIRIVIVATNANON, V. Differential thermal analysis of premix polymer cement materials. **Cement and Concrete Research**, 1976, vol.6, p.757-764.
41. CRISP, S.; PROSSER, H.J.; WILSON, A.D. An infra-red spectroscopic study of cement formation between metal oxides and aqueous solutions of poly(acrylic acid). **Journal of Materials Science**, 11, 1976, p.36-48.
42. CUNHA NETO, J.A.B. **Transport d'humidité en matériau poreux en présence d'un gradient de température. Caractérisation expérimentale d'un béton cellulaire**. Grenoble: Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement-Institut de Mécanique de Grenoble, 1992, 194 p.
43. DAY, R.L. Reactions between methanol and Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, vol.11, 1981, p.341-349.
44. DIAMOND, S. Identification of hydrated cement constituents using a scanning electron microscope – energy dispersive X-ray spectrometer combination. **Cement and Concrete Research**, vol.2, no.5, 1972, p.617-632.
45. _____. The microstructure of cement paste in concrete. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 8, Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings...**, Rio de Janeiro: FINEP, vol.I, p.122-147.
46. DRÁBIK, M.; GÁLIKOVÁ, L.; HIX, G.B.; PEARCE, A.G.; SLADE, R.C.T.; YOUNG, K.E. Model MDFs related to sulfobelitic systems: studies by ⁵⁷Fe Mössbauer and electrical impedance techniques. **Cement and Concrete Research**, vol.27, 1997, p.127-135.
47. DU CHESNE, A.; BOJKOVA, A.; GAPINSKI, J.; SEIP, D.; FISCHER, P. Film formation and redispersion of waterborne latex coatings. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol.224, 2000, p.91-98.
48. DULLIEN, F.A.L. **Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure**, 2.ed. San Diego: Academic Press, 1992.
49. DYCZEK, J.R.L.; TAYLOR, H.F.W. X-ray determination of tobermorite, quartz **Cement and Concrete Research**, vol.1, 1971, p.589-605.
50. EASH, R.D.; SHAFER, H.H. Reactions of polymer latexes with Portland cement concrete. **Transp. Res. Rec.**, Polymer Concr., 542, p.1-8, 1975
51. EDEN, N.B.; BAILEY, J.E. Effect of polymer modification on the mechanical properties of calcium silicate and calcium aluminate cements. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 8, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: FINEP, 1986, vol.IV, p.163-169.
52. EDMEADES, R.M.; HEWLETT, P.C. Cement admixtures. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4.ed. London: Arnold, 1998, Cap.15, p.837-901.

53. ESCALANTE-GARCÍA, J.I.; SHARP, J.H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements. **Cement and Concrete Research**, vol.28, no.9, 1998, p.1245-1257.
54. ESCALANTE-GARCÍA, J.I.; MENDOZA, G.; SHARP, J.H. Indirect determination of the Ca/Si ratio of the C-S-H in Portland cements. **Cement and Concrete Research**, vol.29, 1999, p.1999-2003.
55. FELDMAN, R.F. Pore structure damage in blended cements caused by mercury intrusion. **Journal of the American Ceramic Society**, vol.67, no.1, 1984, p.30-33.
56. FELDMAN, R.F.; BEAUDOIN, J.J. Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. **Cement and Concrete Research**, vol.21, 1991, p.297-308.
57. FELDMAN, R.F.; RAMACHANDRAN, V.S. Differentiation of interlayer and adsorbed water in hydrated Portland cement by thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, vol.1, 1971, p.607-620.
58. FRANTZ, J.D. Salts of aliphatic carboxylic acids: Raman spectra and ion pairing in hydrothermal solutions containing sodium and calcium acetates. **Chemical Geology**, vol.164, 2000, p.1-20.
59. FRONDISOU-YANNAS, S.A.; SHAH, S.P. Polymer latex modified mortar. **ACI Journal**, no.69-7, 1972, p.61-65.
60. FU, X.; CHUNG, D.D.L. Effect of polymer admixtures to cement on the bond strength and electrical contact resistivity between steel fiber and cement. **Cement and Concrete Research**, vol.26, no.2, 1996, p.189-194.
61. GALLIAS, J.L. **Mouvements d'eau et hydratation du liant dans une couche mince de mortier. Application aux enduits extérieurs.** Toulouse: U.P.S., 1982, no.805, 147 p. (These)
62. GAO, X.F.; LO, Y.; TAM, C.M.; CHUNG, C.Y. Analysis of the infrared spectrum and microstructure of hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, vol.29, 1999, p.805-812.
63. GEIST, J.M.; AMAGNA, S.V.; MELLOR, B.B. Improved Portland cement mortars with polyvinyl acetate emulsions. **Industrial and Engineering Chemistry**, April 1953, p.759-767.
64. GIBSON, L.T.; COOKSEY, B.G.; LITTLEJOHN, D.; TENNENT, N.H. Characterization of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief. **Analytica Chimica Acta**, 337, 1997, p.151-164.
65. GOLLOP, R.S.; TAYLOR, H.F.W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting Portland cement: ferrite composition and hydration chemistry. **Cement and Concrete Research**, vol.24, no.7, 1994, p.1347-1358.
66. GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, V.M. **Electron Microscopy and Analysis**, 2.ed. London: Taylor & Francis, 1988.
67. GRAHAM, D.E. Polymers in oil recovery and production. In: FINCH, C.A. **Chemistry of Technology of Water-Soluble Polymers.** New York: Plenum Press/Royal Society of Chemistry, 1983, p.321-339.
68. GRANDET, J.; OLLIVIER, J.P. Nouvelle méthode d'étude des interfaces ciment-granulats. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 7, Paris, 1980. **Proceedings...** Vol.3, p.VII85-VII89.

69. GROSSKURTH, K.P.; MALORNY, W.; RUTHMANN, W. Influence of the interfacial zone between cement paste and aggregate on the corrosive attack on concrete. In: MASO, J.C. **Interfaces in Cementitious Composites**. Toulouse: RILEM/E & F Spon, 1993, p.297-306. (RILEM Proceedings 18)
70. GUTTERIDGE, W.A. Quantitative X-ray powder diffraction in the study of some cementive materials. In: British Ceramic Society, 35, 1985. **Proceedings...** p.11-23.
71. HARSH, S.; NAIDU, Y.C.; GHOSH, S.N. Chemical interaction between PVA and hydrating HAC: infrared spectroscopic and thermoanalytical investigations. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 9, New Delhi, India, 1992. **Proceedings...** New Delhi: NCB, 1992, vol.3, p.406-412.
72. HEARN, N.; HOOTON, R.D. Sample mass and dimension effects on mercury intrusion porosimetry results. **Cement and Concrete Research**, vol.22, 1992, p.970-980.
73. HISHIKAWA, Y.; TOGAWA, E.; KATAOKA, Y.; KONDO, T. Characterization of amorphous domains in cellulosic materials using a FTIR deuteration monitoring analysis. **Polymer**, vol.40, 1999, p.7117-7124.
74. HOU, J.; CHUNG, D.D.L. Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. **Corrosion Science**, vol.42, 2000, p.1489-1507.
75. HUANG, W.H. Properties of cement-fly ash grout admixed with bentonite, silica fume, or organic fiber. **Cement and Concrete Research**, vol.27, 1997, p.395-406.
76. HUGHES, D.C.; CROSSLEY, N.L. Pore structure characterization of GGBS/OPC grouts using solvent techniques. **Cement and Concrete Research**, vol.24, 1994, p.1255-1266.
77. HUNT, C.M. Infrared absorption of some compounds in the CaO-SiO₂-H₂O system. In: International Symposium on the Chemistry of Cement, 4, Washington, 1960. **Proceedings...** Washington: National Bureau of Standards, Monograph 43, vol.1, paper III-S8, p.297-305.
78. HURST, V.J.; SCHROEDER, P.A.; STYRON, R.W. Accurate quantification of quartz and other phases by powder X-ray diffractometry. **Analytica Chimica Acta**, vol.337, 1997, p.233-252.
79. IGARASHI, H.; TAKAHASHI, T. The influence of moisture on the expansion of macro-defect-free cements. **MRS Symposium Proceedings**, vol. 245, 1992, p.173-178.
80. ISENBURG, J.E.; VANDERHOFF, J.W. Hypothesis for reinforcement of Portland cement by polymer latexes. **Journal of the American Ceramic Society**, vol.57, no.6, 1974, p.242-245.
81. JANOTKA, I.; MADEJOVÁ, J.; STEVULA, L.; FRT'ALOVÁ, D.M. Behavior of Ca(OH)₂ in the presence of the set styrene-acrylate dispersion. **Cement and Concrete Research**, vol.26, no.11, 1996, p.1727-1735.
82. JCPDS. **Powder Diffraction File Search Manual for Common Phases**. Pennsylvania: International Center for Diffraction Data, 1981.
83. JEANS, J.H. **The Dynamical Theory of Gases**, 4.ed. New York: Dover Publications, 1954.
84. JENNINGS, H.M. Design of high strength cement based materials: Part 2 – Microstructure. **Materials Science and Technology**, vol.4, Apr. 1988, p.285-290.
85. JENNINGS, H.M.; TENNIS, P.D. Model for the developing microstructure in Portland cement pastes. **Journal of the American Ceramic Society**, vol.77, no.12, 1994, p.3161-3172.

86. JOHN, V.M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1995, 190 p. (Tese de Doutorado).
87. _____. **Durability of vegetable fiber reinforced alkaline matrixes**. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000, 15 p. (Projeto de Pesquisa).
88. JONES, J.T.; BERARD, M.F. Mercury porosimetry. **Ceramic Industry**, vol.147, no.7, 1997, p.43.
89. JUSTNESS, H.; OYE, B.A. The microstructure of polymer cement mortar. **Nord. Concr. Res.**, 9, p.69-80, 1990.
90. KARDON, J.B. Polymer-modified concrete: review. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol.9, no.2, 1997, p.85-92.
91. KASSELOURI, V.; DIMOPOULOS, .; PARISSAKIS, G. Effect of acetic and tartaric acid upon the thermal decomposition of CaCO_3 . **Cement and Concrete Research**, vol.25, no.3, 1995, p.477-484.
92. KATYAL, N.K.; AHLUWALIA, S.C.; PARKASH, R. Solid solution and hydration behaviour of magnesium-bearing tricalcium silicate phase. **Cement and Concrete Research**, vol.28, no.6, 1998, p.867-875.
93. KHATIB, J.M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. **Cement and Concrete Research**, vol.26, no.10, 1996, p.1545-1553.
94. KHAYAT, K.H. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials – an overview. **Cement and Concrete Composites**, vol.20, 1998, p.171-188.
95. KILLOH, D.C. A comparison of conduction calorimeter and heat of solution methods for measurement of the heat of hydration of cement. **Advances in Cement Research**, vol.1, no.3, 1988, p.180-186.
96. KIRATZIS, N.; LUCKHAM, P.F. Rheological behaviour of stabilised aqueous alumina dispersions in presence of hydroxyethylcellulose. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 8, 1998, p. 783-790.
97. KJELSEN, K.O.; JENNINGS, H.M.; LAGERBLAD, B. Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. **Cement and Concrete Research**, vol.26, no.4, 1996, p.593-599.
98. KLEMM, A.A.; KLEMM, P. The effects of the alternate freezing and thawing cycles on the pore structure of cementitious composites modified by MHEC and PVA. **Building and Environment**, vol.32, no.6, 1997, p.509-512.
99. _____. Ice formation in pores in polymer modified concrete – I. The influence of the admixtures on the water to ice transition. **Building and Environment**, vol.32, no.3, 1997, p.195-198.
100. _____. Ice formation in pores in polymer modified concrete – I. The influence of the admixtures on the water to ice transition in cementitious composites subjected to freezing/thawing cycles. **Building and Environment**, vol.32, no.3, 1997, p.199-202.
101. KLIMESH, D.S.; RAY, A. Autoclaved cement-quartz pastes: the effects on chemical and physical properties when using ground quartz with different surface areas Part II: results of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, vol.27, no.7, p.1073-1083, 1997.
102. KONDO, T.; SAWATARI, C. A Fourier-Transform infrared spectroscopy analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. **Polymer**, vol.37, 1996, p.393-399.

103. KROPP, J. Standard test methods for concrete permeability measurements. In: *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des Bétons*. Toulouse: LMDC-INSA-UPS, 1997, P.11-19.
104. LANGKILDE, F.W.; SVANTESSON, S. Identification of celluloses with Fourier-Transform (FT) mid-infrared, FT-Raman and near-infrared spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, vol.13, nos.4/5, 1995, p.409-414.
105. LARBI, J.A.; BIJEN, J.M.J.M. Interaction of polymers with Portland cement during hydration: a study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems. **Cement and Concrete Research**, vol.20, 1990, p.139-147.
106. LASKAR, A.I.; KUMAR, R.; BHATTACHARJEE, B. Some aspects of evaluation of concrete through mercury intrusion porosimetry. **Cement and Concrete Research**, vol.27, no.1, 1997, p.93-105.
107. LAVELLE, J.A. Acrylic latex-modified Portland cement. **ACI Materials Journal**, Jan-Feb.1988, p.41-48.
108. LEHMANN, H.; DUTZ, H. Infrared spectroscopy studies on the hydration of clinker minerals and cements. In: *International Symposium on the Chemistry of Cement*, 4, Washington, 1960. **Proceedings...** Washington: National Bureau of Standards, Monograph 43, vol.1, paper IV-S6, p.513-518.
109. LEWIS, M.C.; SCRIVENER, K.L.; KELHAM, S. Heat curing and delayed ettringite formation. In: *Symposium of the Materials Research Society*, 1995. **Proceedings...** Vol.370, 1995, p.67-76
110. LIANG, T.; MINGSHU, T. Correlation between reaction and expansion of alkali-carbonate reaction. **Cement and Concrete Research**, vol.25, no.3, 1995, p.470-476.
111. LILKOV, V.; DIMITROVA, E.; PETROV, O.E. Hydration process of cement containing fly ash and silica fume: the first 24 hours. **Cement and Concrete Research**, vol.27, no.4, 1997, p.577-588.
112. LIU, Z.; WINSLOW, D. Sub-distributions of pore size: a new approach to correlate pore structure with permeability. **Cement and Concrete Research**, vol.25, no.4, 1995, p.769-778.
113. LIVESEY, P.; DONNELLY, A.; TOMLINSON, C. Measurement of the heat of hydration of cement. **Cement and Concrete Composites**, vol.13, 1991, p.177-185.
114. LU, Z.; ZHOU, X. The waterproofing characteristics of polymer sodium carboxymethyl-cellulose. **Cement and Concrete Research**, vol.30, 2000, p.227-231.
115. MAILVAGANAM, N.P. Miscellaneous admixtures. In: RAMACHANDRAN, V.S. (Ed.). **Concrete Admixtures Handbook**. New Jersey: Noyes Publications, 1984, Cap.9, p.480-557.
116. MANGAT, P.S.; KHATIB, J.M.; MOLLOY, B.T. Microstructure, chloride diffusion and reinforcement corrosion in blended cement paste and concrete. **Cement and Concrete Composites**, vol.16, 1994, p.73-81.
117. MANO, E.B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1985, 111 p.
118. MANSOUTRE, S.; LEQUEUX, N. Quantitative phase analysis of Portland cements from reactive powder concretes by X-ray powder diffraction. **Advances in Cement Research**, vol.8, no.32, 1996, p.175-182.

119. MARCHAND, J.; HORNAIN, H.; DIAMOND, S.; PIGEON, M.; GUIRAUD, H. The microstructure of dry concrete products. **Cement and Concrete Research**, vol.26, 1996, p.427-438.
120. MARÉCHAL, Y.; CHANZY, H. The hydrogen bond network in cellulose as observed by infrared spectrometry. **Journal of Molecular Structure**, vol.523, 2000, p.183-196.
121. MARIN, M.L.; JIMENEZ, A.; LOPEZ, J.; VILAPLANA, J. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) kinetics analysis of thermogravimetric data. **Journal of Thermal Analysis**, vol.47, no.1, 1996, p.247-258.
122. MARUSIN, S.L. Sample preparation – the key to SEM studies of failed concrete. **Cement and Concrete Composites**, vol.17, 1995, p.311-318.
123. MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. In: HEWLETT, P.C. (Ed.) **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1998, chapter 10, p. 471-632.
124. MATTIOTTI, P. L'emploi des émulsions d'acétate de polyvinyle dans les mortiers. **Annales de l'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics**, no.257, Mai 1969.
125. MEDEIROS, J.S. In: World Congress on Ceramic Tile Quality, 6, Castellon (Spain), 2000. **Proceedings...** Castellon: Cam. Of. Com.Ind.Nav./Col.Of.Ing.Sup.Ind., 2000, vol.3, p.GII 179-188.
126. MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994.
127. MESZLÉNYI, G.; KÖRTVÉLYESSY, G. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy. **Polymer Testing**, vol.18, 1999, p.551-557.
128. MIDGLEY, H.G. The determination of calcium hydroxide in set portland cements. **Cement and Concrete Research**, 1979, vol.9, p.77-82.
129. MIDGLEY, H.G.; ILLSTON, J.M. Some comments on the microstructure of hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol.13, 1983, p.197-206.
130. MOLLAH, M.Y.A.; YU, W.; SCHENNACH, R.; COCKE, D.L. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. **Cement and Concrete Research**, vol.30, 2000, p.267-273.
131. MOORE, D.M.; REYNOLDS Jr., R.C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. New York: Oxford University Press, 1989.
132. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 4.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
133. NAKAKURA, E.H.; MERZ, G.; BREA, F.M. Impacto do comportamento reológico das argamassas colantes na resistência ao deslizamento. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 4, 2001, Brasília (DF). **Anais...** Brasília: UnB-PECC/ANTAC, 2001, p.333-344.
134. NEVES, C.M.M. Características das argamassas colantes em Salvador. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 4, 2001, Brasília (DF). **Anais...** Brasília: UnB-PECC/ANTAC, 2001, p.355-364.
135. NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**, 2.ed, Trad. Salvador E. Giannusso. São Paulo: Pini, 1997, 828 p.
136. O'CONNOR, S.M.; GEHRKE, S.H. Particle size distribution analysis as a characterization method for gel particles produced in suspension reactors. **Polymer**, vol.42, 2001, p.1541-1546.

137. ODIGURE, J.O. Hydration of cement paste and concrete from raw mix containing metallic particles. **Cement and Concrete Research**, vol.24, 1994, p.1549-1557.
138. ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4.ed. London: Arnold, 1998, Cap.6, p.241-297.
139. ODLER, I.; ABDUL-MAULA, S. Possibilities of quantitative determination of the Aft-(ettringite) and AFm-(monosulphate) phases in hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol.14, 1984, p.133-141.
140. ODLER, I.; DÖRR, H. Early hydration of tricalcium silicate. I - Kinetics of the hydration process and the stoichiometry of the hydration products. **Cement and Concrete Research**, vol.9, 1979, p.239-248.
141. OHAMA, Y. Polymer-based admixtures. **Cement and Concrete Composites**, vol.20, 1998, p.189-212.
142. _____. Polymer-modified mortars and concretes. In: RAMACHANDRAN, V.S. (Ed.). **Concrete Admixtures Handbook**. New Jersey: Noyes Publications, 1984, Cap.7, p.337-429.
143. OHAMA, Y.; DEMURA, K.; KOBAYASHI, K.; SATOH, Y.; MORIKAWA, M. Pore size distribution and oxygen diffusion resistance of polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Research**, vol.21, 1991, p.309-315.
144. OLLITRAULT-FICHET, R.; GAUTHIER, C.; CLAMEN, G.; BOCH, P. Microstructural aspects in a polymer-modified cement. **Cement and Concrete Research**, vol.28, no.12, 1998, p.1687-1693.
145. OMOTOSO, O.E.; IVEY, D.G.; MIKULA, R. Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate pastes. **Cement and Concrete Research**, vol.26, no.9, 1996, p.1369-1379.
146. PAAMA, L.; PITKÄNEN, I.; RÖNKKÖMÄKI, H.; PERÄMÄKI, P. Thermal and infrared spectroscopy characterization of historical mortars. **Thermochimica Acta**, 320, 1998, p.127-133.
147. PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; KUBISSA, J. Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. **Thermochimica Acta**, 322, 1998, p.175-181.
148. PIASTA, J. Heat deformations of cement paste phases and the microstructure of cement paste. *Matériaux et Constructions*, vol.17, no.102, 1984, p.415-420.
149. PIASTA, J.; SAWICZ, Z.; RUDZINSKI, L. Changes in the structure of hardened paste due to high temperature. **Materiaux et Constructions**, vol.17, no.100, 1984, p.291-296.
150. PIERZCHALA, H. Physical and strength characteristics of cement mortars with an admixture of polyvinyl acetate emulsion. **Bulletin Rilem no.28**, sept.1965, p.129-137.
151. PÓVOAS, Y.V.; JOHN, V.M. Ceramic tile adhesives: determination of open time by L_1 regression. In: World Congress on Ceramic Tile Quality, 6, Castellon (Spain), 2000. **Proceedings...** Castellon: Cam. Of. Com.Ind.Nav./Col.Of.Ing.Sup.Ind., 2000, vol.3, GII.107-115.
152. PÓVOAS, Y.V.; JOHN, V.M.; CINCOTTO, M.A. A influência do HEC e do PVAc na perda de água por sucção das argamassas colantes. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 3, 1999. **Anais...** Vitória: UFES-PPGEC/ANTAC, vol.1, 1999, p.405-416.

153. RAMACHANDRAN, V.S. Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol.9, 1979, p.677-684.
154. RAMAKRISHNAN, V. Properties and applications of latex-modified concretes. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.) **Advances in Concrete Technology**. Ottawa: Energy, Mines and Resources Canada, 1992, p.807-857.
155. RAY, I.; GUPTA, A.P.; BISWAS, M. Physicochemical studies on single and combined effects of latex and superplasticiser on Portland cement mortar. **Cement and Concrete Composites**, 18, 1996, p.343-355.
156. REGOURD, M.; HORNAIN, H. Applications de la microscopie électronique à balayage. **Revue de Materiaux de Construction**, no.693, 1975, p.73-95.
157. RILEY, V.R.; RAZL, I. Polymer additives for cement composites. **Composites**, Jan.1974, p.27-33.
158. ROMAN, L.M.F.; ROMAN, H.R.; SILVA, D.A.; ALARCON, O.E. The influence of grout thickness on the adherence of ceramic tiling systems. In: World Congress on Ceramic Tile Quality, 6, Castellon (Spain), 2000. **Proceedings...** Castellon: Cam. Of. Com.Ind.Nav./Col.Of.Ing.Sup.Ind., 2000, vol.3, p.GII 31-38.(a)
159. ROMAN, L.M.F.; SAGAVE, A.; ROMAN, H.R.; ALARCON, O.E. Análise da resistência de aderência em sistemas de revestimentos cerâmicos submetidos a ciclos higrotérmicos. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 8, 2000, Salvador (BA). **Anais...** Salvador: UFBA/ANTAC, 2000, no.391 (Anais em CD-ROM).
160. SAGRERA, J.L. Preparación de muestras para análisis por difracción de rayos X con el equipo Philips PW 1700. **Materiales de Construcción**, vol.34, no.195, 1984, p.51-54.
161. SAGRERA-MORENO, J.L. Análisis cuantitativo por difracción de rayos X de cuarzo-alfa en una matriz de cemento portland anhidro con equipos Philips modelo PW-1710 y PW-1700. **Materiales de Construcción**, vol.35, no.200, 1985, p.79-88.
162. SAHIMI, M. **Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock**. Weinheim: VCH, 1995.
163. SAKAI, E.; SUGITA, J. Composite mechanism of polymer modified cement. **Cement and Concrete Research**, vo.25, no.1, 1995, p.127-135.
164. SANTOS, R.S.; RODRIGUES, F.A.; SEGRE, N.; JOECKES, I. Macro-defect free cements - influence of poly(vinyl alcohol), cement type, and silica fume. **Cement and Concrete Research**, vol.29, 1999, p.747-751.
165. SARAIVA, A.G.; BAUER, E.; BEZERRA, L.M. Análise das tensões entre argamassa colante e placas cerâmicas submetidas a esforços de natureza térmica. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 4, 2001, Brasília (DF). **Anais...** Brasília: uNb-PECC/ANTAC, 2001, p.365-376..
166. SARKAR, N.; WALKER, L.C. Hydration-dehydration properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. **Carbohydrate Polymers**, vol.27, 1995, p.177-185.
167. SARKAR, S.L. The importance of microstructure in evaluating concrete. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.). **Advances in Concrete Technology**. Ottawa: CANMET, 1992, p.123-158.
168. SASAOKA, E.; SADA, N.; UDDIN, M.A. Preparation of macroporous lime from natural lime by swelling method with acetic acid for high-temperature desulphurisation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol.37, no.10, 1998, p.3943-3949.

169. SHI, C. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, vol.26, 1996, p.1789-1799.
170. SILVA, D.A.; ROMAN, H.R.; ALARCON, O.E. Influence of HEMC and EVA polymers on some properties of dry-set mortars. In: World Congress on Ceramic Tile Quality, 6, Castellon (Spain), 2000. **Proceedings...** Castellon: Cam. Of. Com.Ind.Nav./Col.Of.Ing.Sup.Ind., 2000, vol.3, p.GII 21-30.
171. SILVA, D.A.; ROMAN, H.R.; GLEIZE, P.J.P. Influência dos polímeros MHEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento portland. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5, 1999. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1999 (Anais em CD-ROM)
172. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, C.; MORRIL, T.C. **Spectrometric identification of organic compounds**, 5.ed. New York: Wiley & Sons, 1991, 299 p.
173. SINGH, M.; GARG, M. Activation of gypsum anhydrite – slag mixtures. **Cement and Concrete Research**, vol.25, no.2, 1995, p.332-338.
174. SINGH, N.B.; RAI, S. Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, vol.31, 2001, p.239-243.
175. SOUZA, C.M.G.; TAVARES, M.I.B. NMR study of commercial poly(ethylene-co-vinyl acetate). **Polymer Testing**, vol.17, 1998, p.533-541.
176. SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2.ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989, vol.1.
177. STEVENS, M.P. **Polymer Chemistry - An Introduction**, 3.ed. New York: Oxford University Press, 1999, 550 p.
178. STEVULA, L.; MADEJ, J.; KOZÁNKOVÁ, J.; MADEJOVÁ, J. Hydration products at the blast furnace slag aggregate-cement paste interface. **Cement and Concrete Research**, vol.24, no.3, 1994, p.413-423.
179. STOCH, A.; ZDANIEWICZ, M.; PALUSZKIEWICZ, C. The effect of polymethylsiloxanes on hydration of clinker phases. **Journal of Molecular Structure**, vol.511-512, 1999, p.319-325.
180. SU, Z. **Microstructure of Polymer Cement Concrete**. Delft: Delft University Press, 1995, 174 p.
181. SU, Z.; BIJEN, J.M.J.M; LARBI, J.A. Influence of polymer modification on the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, vol.21, nos.2/3, 1991, p.242-250.
182. SU, Z.; BIJEN, J.M.J.M; FRAAIJ, A.L.A. Effects of freeze-thaw loading on the pore structure of polymer cement paste and concrete. In: SU, Z. **Microstructure of Polymer Cement Concrete**. Delft: Delft University Press, 1995, ch.8, p.82-100.
183. SUGAMA, T.; KUKACKA, L.E. The effect of dicalcium silicate (C₂S) and tricalcium silicate on thermal stability of vinyl type polymer concrete. **Cement and Concrete Research**, vol.9, no.1, 1979, p.69-76.
184. SUGAMA, T.; KUKACKA, L.E.; HORN, W. Hydrothermal stability of vinyl-type polymer concrete containing tricalcium silicate (C₃S). **Cement and Concrete Research**, vol.9, 1979, p.461-471.
185. SUGAMA, T.; KUKACKA, L.E.; CARCIELLO, N.; HOCKER, N.J. Study of interactions of water-soluble polymer/ca(OH)₂ on gibbsite interfaces by XPS. **Cement and Concrete Research**, 1989, vol.19, p.857-867.
186. SVANHOLM, T.; MOLENAAR, F.; TOUSSAINT, A. Associative thickener: their adsorption behaviour onto latexes and the rheology of their solutions. **Progress in Organic Coatings**, vol.30, 1997, p.159-165.

187. TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1990.
188. _____. Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes. In: **Proceedings of the British Ceramic Society**, 35, 1984, p.65-82.
189. TAYLOR, H.F.W. et al. The hydration of tricalcium silicate. **Matériaux et Constructions**, vol.17, no.102, 1984, p.457-468. (RILEM Committee 68-MMH, Task Group 3)
190. TAYLOR, H.F.W.; TURNER, A.B. Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids. **Cement and Concrete Research**, 1987, vol.17, p.613-623.
191. TAYLOR, H.F.W.; MOHAN, K.; MOIR, G.K. Analytical study of pure and extended Portland cement pastes. **Journal of the American Ceramic Society**, vol.68, no.12, p.685-690, 1985.
192. TUMIDAJSKI, P.J.; THOMSON, M.L. Influence of cadmium on the hydration of C₃A. **Cement and Concrete Research**, vol.24, 1994, p.1359-1372.
193. TURI, A. **Thermal analysis in research and production**. In: Encontro de Termoanálise, 2, São Paulo, 1989.
194. UCHIKAWA, H. Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture. In: Conference in Tribute to Micheline Moranville Regourd – **Importance of Recent Microstructural Development in Cement and Concrete**, Québec, 1994.
195. VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, 4.ed, Trad. Edson Monteiro. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1994, 567 p.
196. VOCKA, R.; GALLÉ, C.; DUBOIS, M.; LOVERA, P. Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes – Theory and experiment. **Cement and Concrete Research**, 2000, vol.30, p.521-527
197. WAGNER, H.B. Methylcellulose in water-retentive hydraulic cements. **Industrial and Engineering Chemistry**, vol.52, no.3, 1960, p.233-234.
198. _____. Polymer modification of Portland cement systems. **Chemical Technology**, Feb.1973, p.105-108.
199. WAGNER, H.B.; GRENLEY, D.G. Interphase effects in polymer-modified hydraulic cements. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.22, 1978, p.813-822.
200. WALTERS, D.G. Comparison of latex modified Portland cement mortars. **ACI Materials Journal**, July-August 1990, p.371-377
201. _____. The effect of polymer variables and other parameters on the properties of polymer-modified cement mixtures. **Polymer-modified hydraulic-cement mixtures**, ASTM STP 1176, L.A. Kuhlmann and D.G.Walters, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, p.6-18.
202. _____. VAE redispersible-powder hydraulic-cement admixtures. **Concrete International**, April 1992, p.30-34.
203. _____. What are latexes? **Concrete International**, Dec.1987, p.44-47.
204. WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997, 301p.
205. WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986, 815 p.
206. WINSLOW, D.N.; LIU, D. The pore structure of paste in concrete. **Cement and Concrete Research**, vol.20, 1990, p.227-235.

207. WINSLOW, D.N.; COHEN, M.D.; BENTZ, D.P.; SNYDER, K.A.; GARBOCZI, E.J. Percolation and pore structure in mortars and concrete. **Cement and Concrete Research**, vol.24, 1994, p.25-37.
208. WU, L.; PENG, X.; YANG, J.; BAI, G. Influence of some technology parameters on the structures of autoclaved lime-sand concrete. **Cement and Concrete Research**, vol.26, no.7, 1996, p.1109-1120.
209. XIE, X.M.; XIAO, T.J.; ZHANG, Z.M.; TANIOKA, A. Effect of interfacial tension on the formation of the gradient morphology in polymer blends. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol.206, 1998, p.189-194.
210. XU, A.; SARKAR, S.L.; NILSSON, L.O. Effect of fly ash on the microstructure of cement mortar. **Materials and Structures**, 26, 1993, p.414-424.
211. YANG, R. Crystallinity determination of pure phases used as standards for QXDA in cement chemistry. **Cement and Concrete Research**, vol.26, no.9, 1996, p.1451-1461.
212. YOUNG, J.F. A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures. **Cement and Concrete Research**, vol.2, 1972, p.415-433.
213. YSSORCHE-CUBAYNES, M.P.; CARCASSES, M. Importance de l'état hydrique du matériau sur la mesure de la perméabilité aux gaz. . In: *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des Bétons*. Toulouse: LMDC-INSA-UPS, 1997, P.25-39.
214. ZENG, S.; SHORT, N.R.; PAGE, C.L. Early-age hydration kinetics of polymer-modified cement. **Advances in Cement Research**, vol.8, no.29, 1996, p.1-9.
215. ZEVIN, L.S.; KIMMEL, G. **Quantitative X-Ray Diffractometry**. New York: Springer-Verlag, 1995.
216. ZHANG, M.H.; GJORV, O.E. Effect of silica fume on cement hydration in low porosity cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol.21, 1991, p.800-808.
217. ZIVICA, V. The properties of cement paste with admixture of polyvinyl acetate emulsion. **Bulletin Rilem no.28**, sept.1965, p.121-128.
218. ZÜRZ, A.; ODLER, I. XRD studies of portlandite present in hydrated Portland cement paste. **Advances in Cement Research**, vol.1, no.1, 1987, p.27-30.

CÁLCULO DE BOGUE PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO POTENCIAL DO CIMENTO

Equações (TAYLOR, 1990):

$$C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_2S = -3,0710 \text{ CaO} + 8,6024 \text{ SiO}_2 + 5,0683 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1,0785 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \\ = 2,8675 \text{ SiO}_2 - 0,7544 \text{ C}_3\text{S}$$

$$C_3A = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_4AF = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Os teores de óxidos foram fornecidos pelo fabricante, e são apresentados na Tabela 5.2.

Correções para o teor de CaO:

Para obtenção do teor de CaO do clínquer, devem ser descontados do teor total (Tabela 5.2) aqueles devidos à gipsita, ao filer calcário (adição) e à cal livre. Assim,

$$\text{CaO}_{\text{GESSO}} = (\text{MMCaO}/\text{MMSO}_3) \times \text{SO}_3 = 0,7 \text{ SO}_3 = 0,7 \times 2,96 = \mathbf{2,072\%}$$

$$\text{CaO}_{\text{FILER}} = (\text{MMCaO}/\text{MMCO}_2) \times \text{CO}_2 = 1,27 \text{ CO}_2 = 1,27 \times 1,63 = \mathbf{2,074\%}$$

$$\text{CaO}_{\text{CLÍNQUER}} = \text{CaO}_{\text{TOTAL}} - \text{CaO}_{\text{GIPSITA}} - \text{CaO}_{\text{FILER}} - \text{CaO}_{\text{LIVRE}} = \\ = 60,69 - 2,072 - 2,074 - 1,68 = \mathbf{54,87\%}$$

onde MM = massa molar

Cálculo do C₄AF

$$C_4AF = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 3,0432 \times 2,62 = \mathbf{7,973\%}$$

Cálculo do C₃A

$$C_3A = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 2,6504 \times 4,44 - 1,6920 \times 2,62 = \mathbf{7,335\%}$$

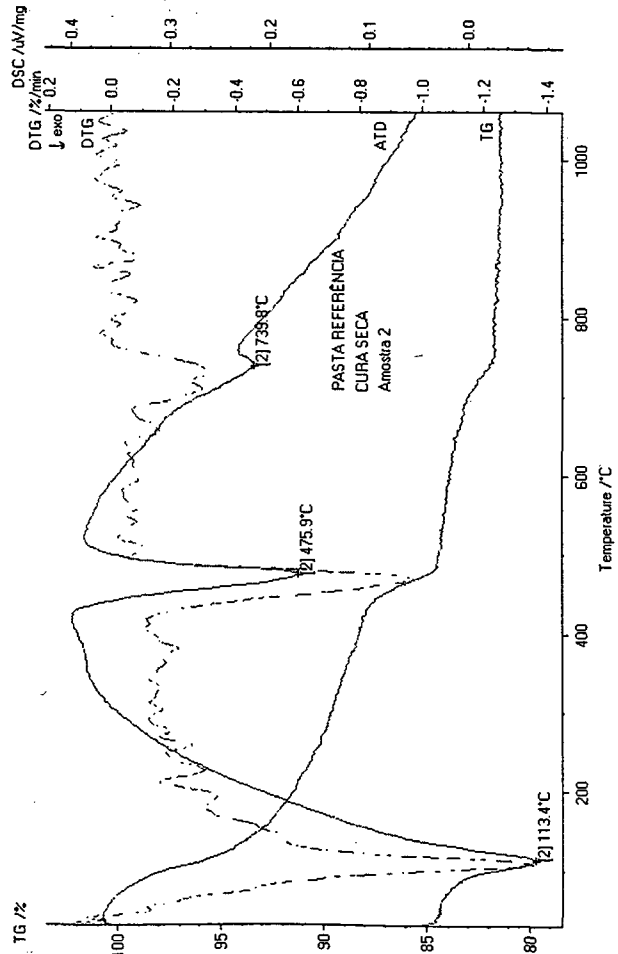
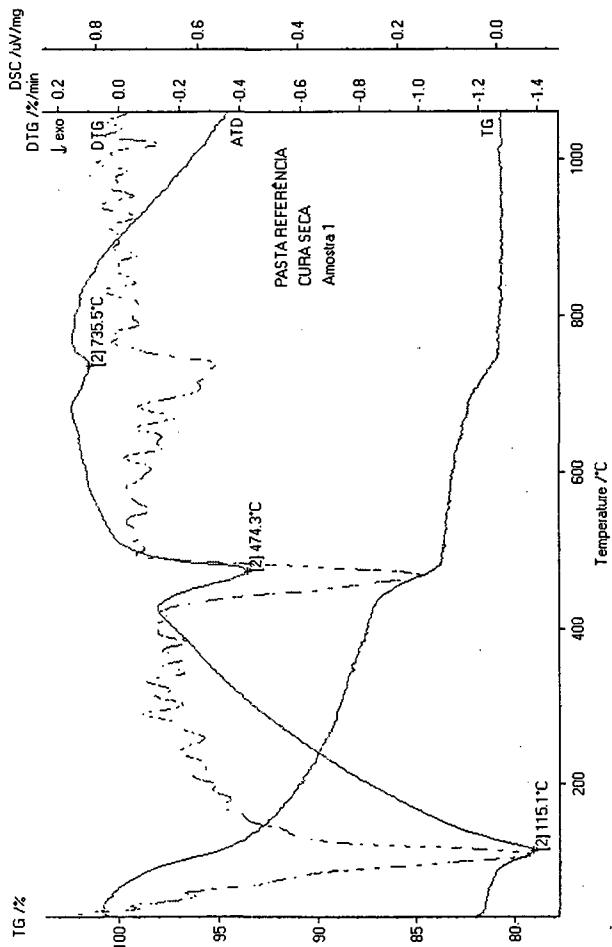
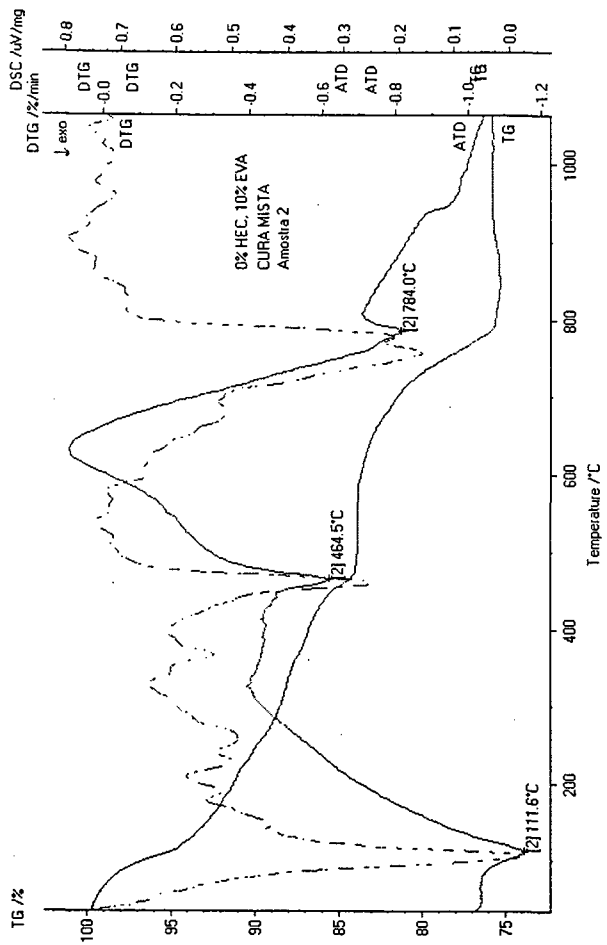
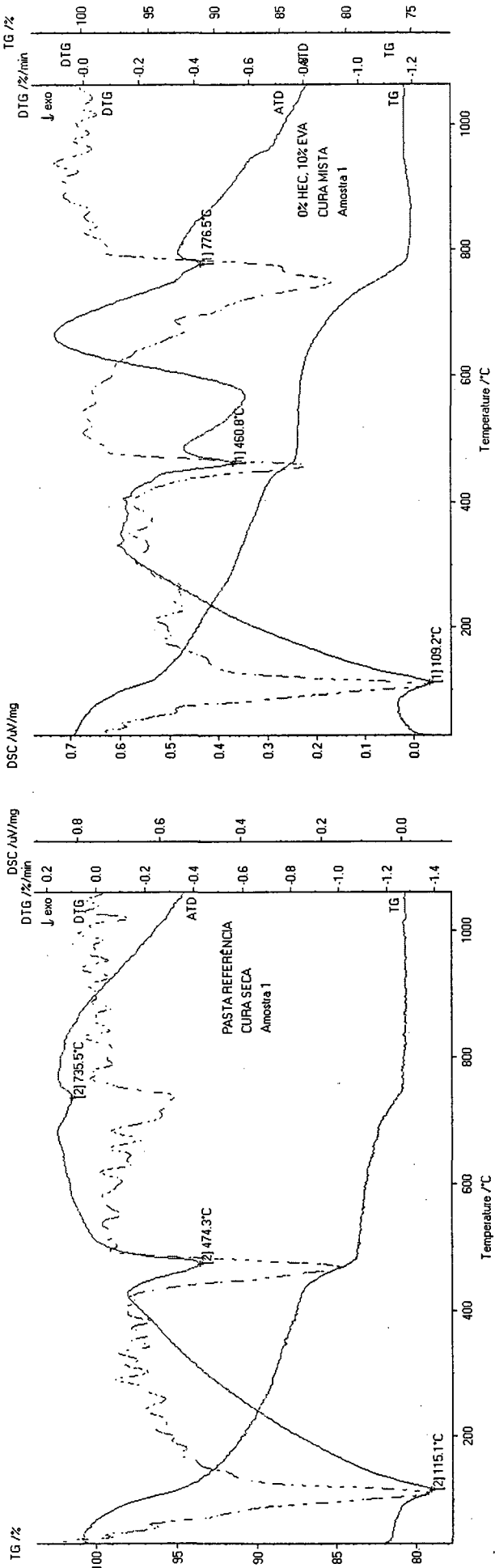
Cálculo do C₃S

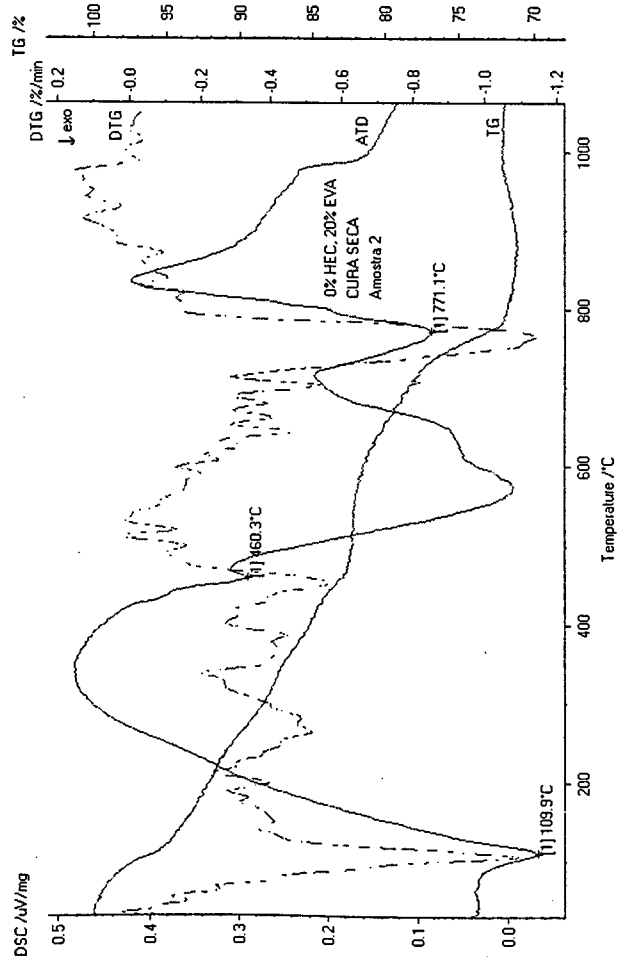
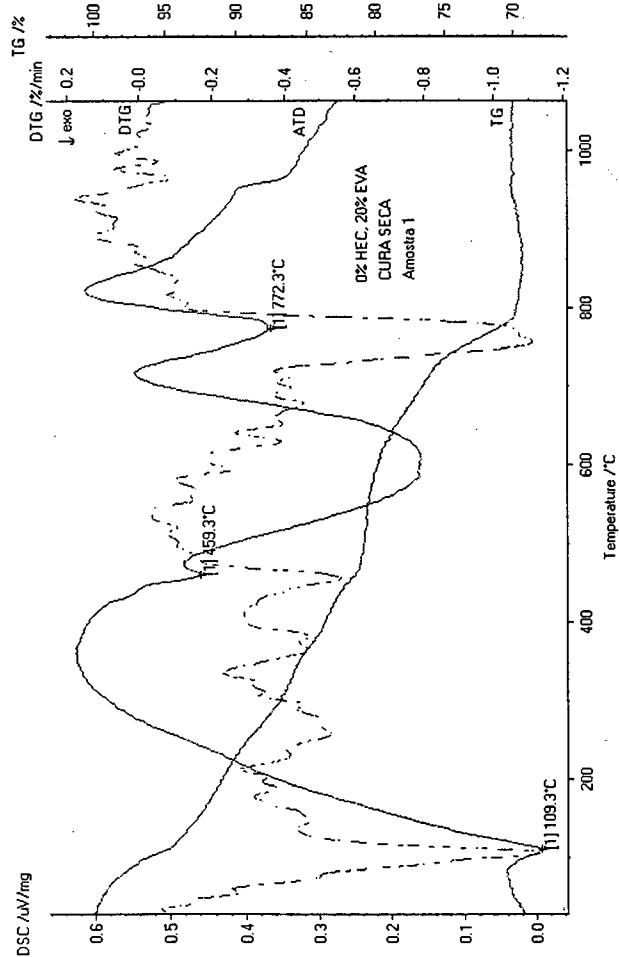
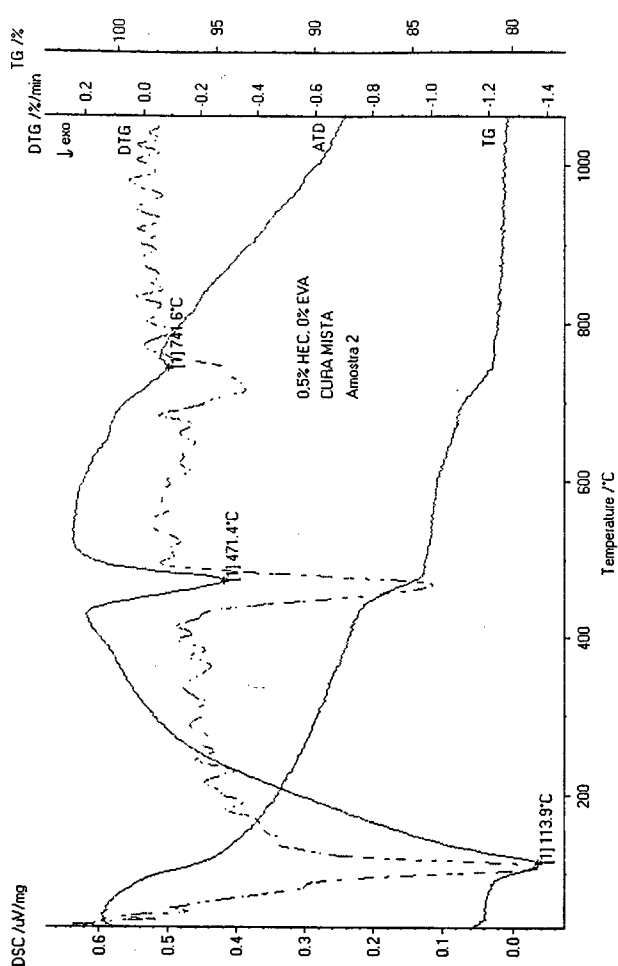
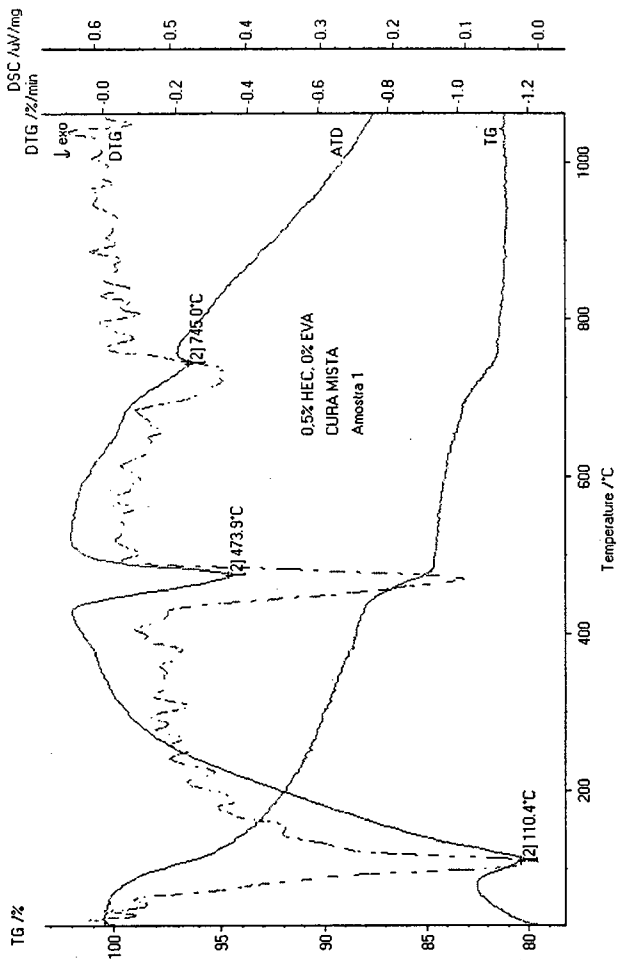
$$C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \\ = 4,0710 \times 54,87 - 7,6024 \times 18,73 - 6,7187 \times 4,44 - 1,4297 \times 2,62 = \mathbf{47,42\%}$$

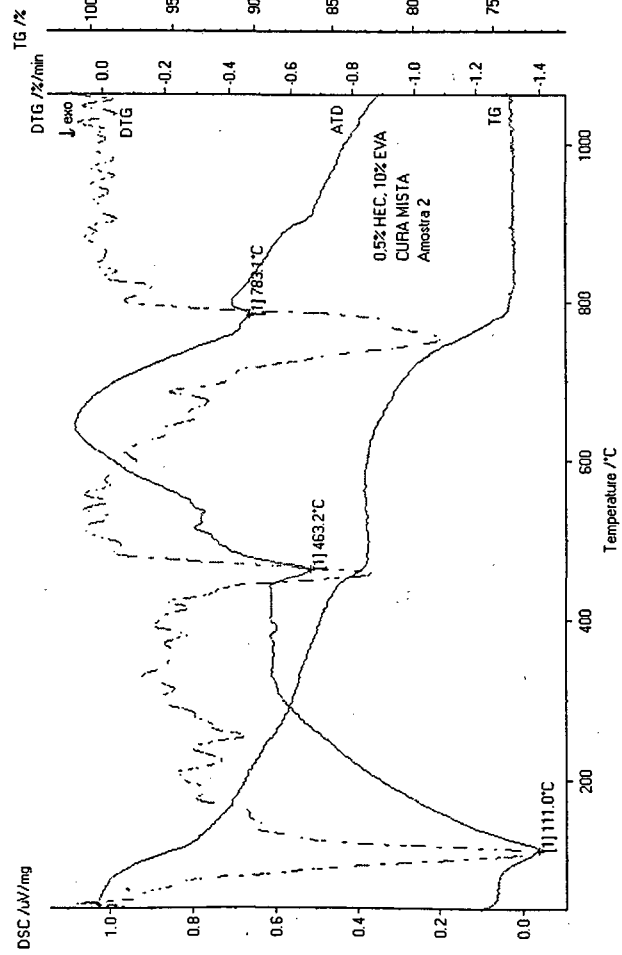
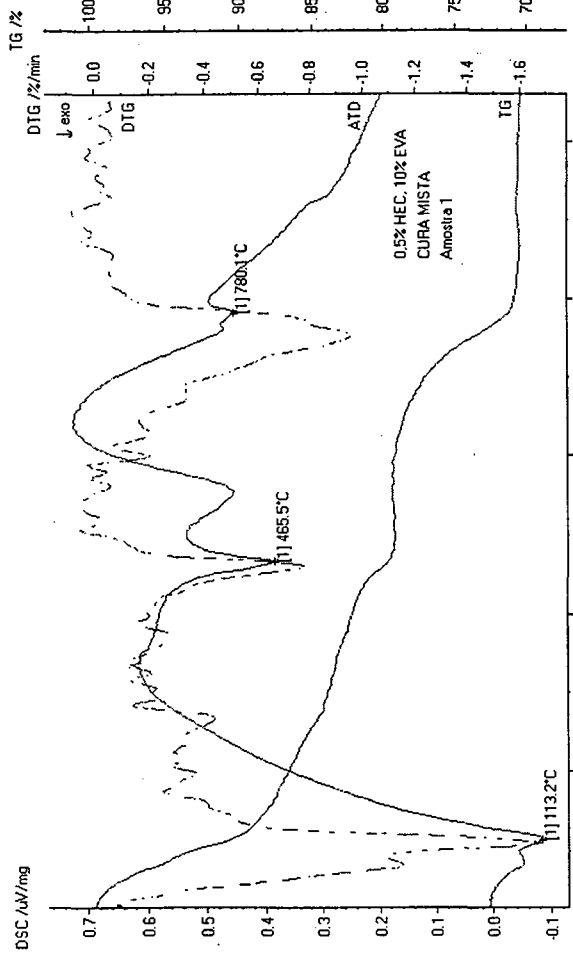
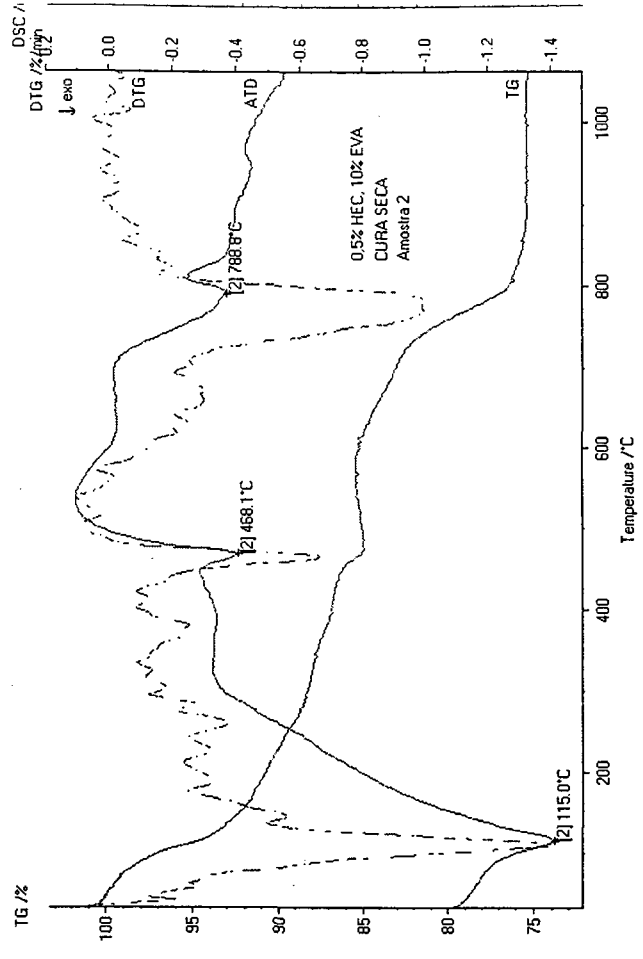
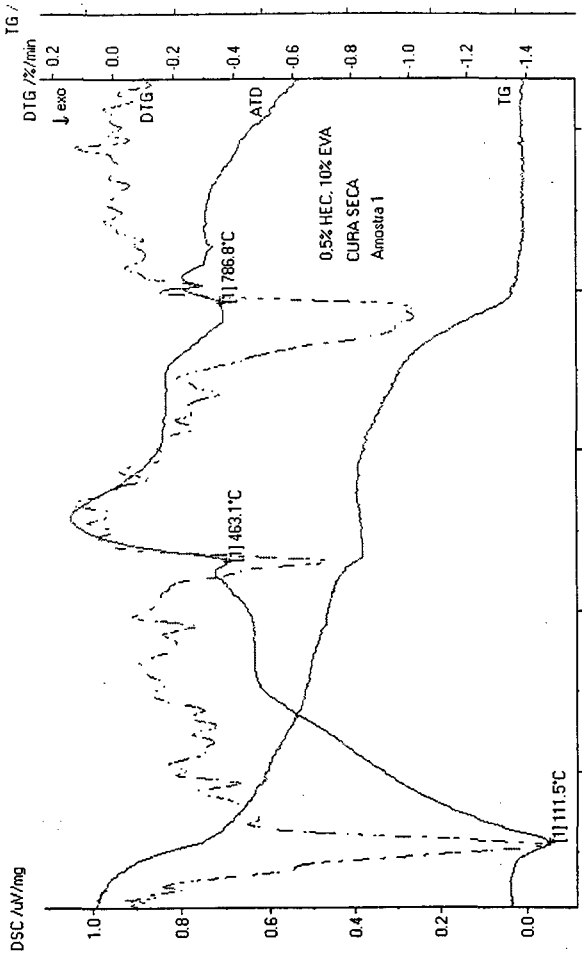
Cálculo do C₂S

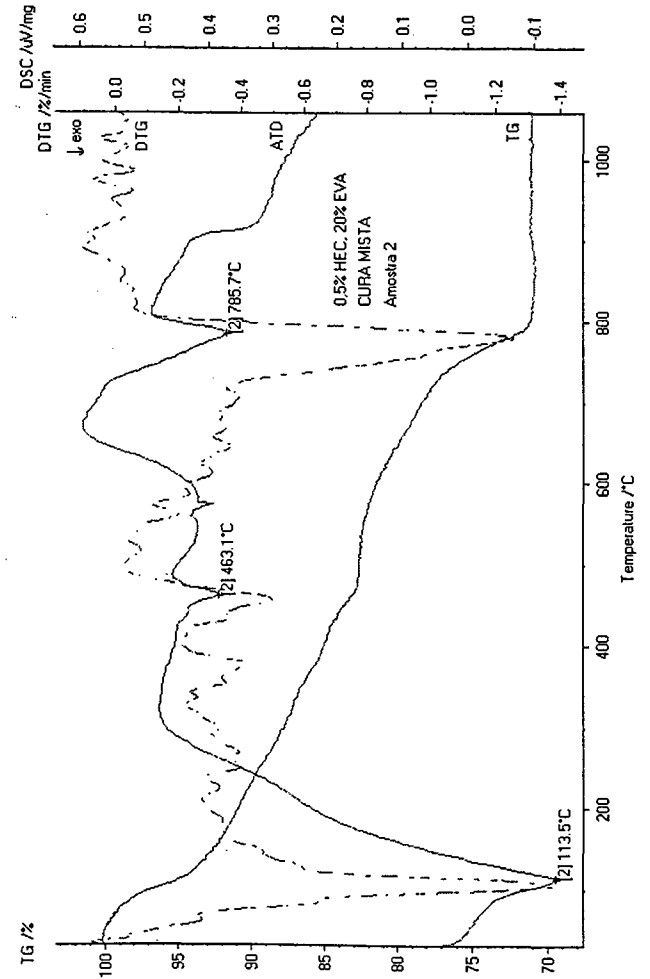
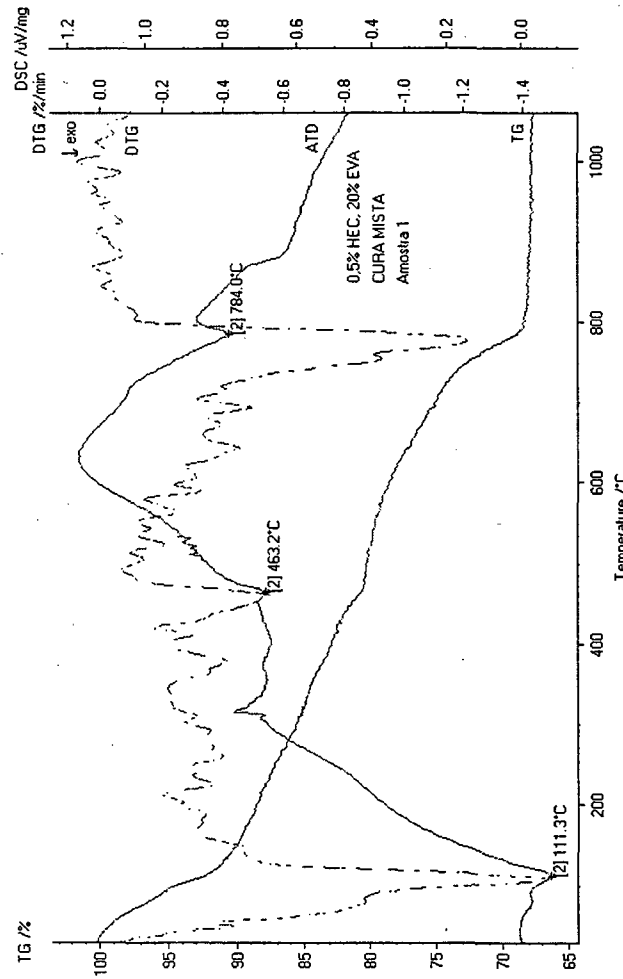
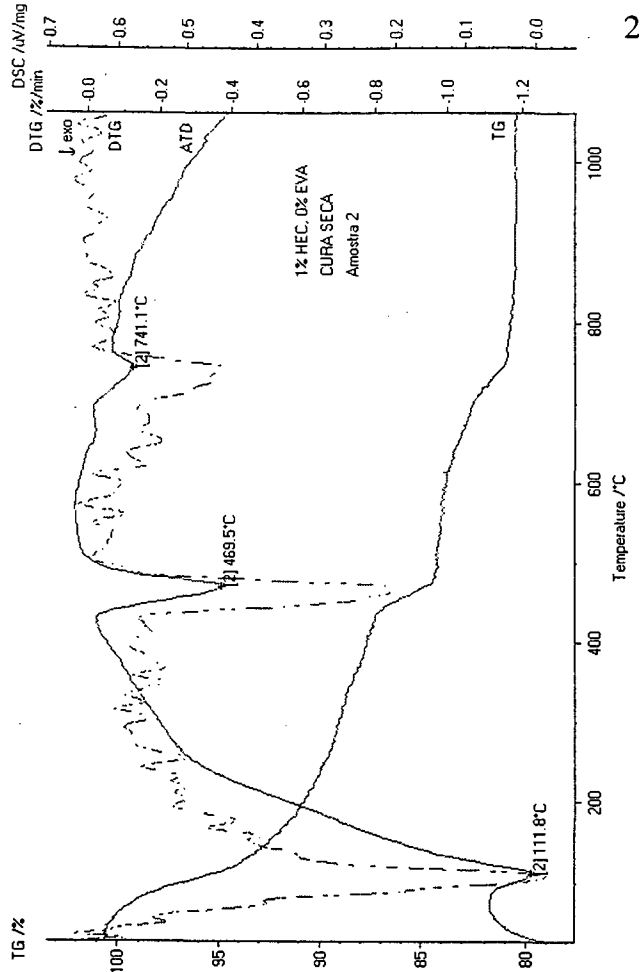
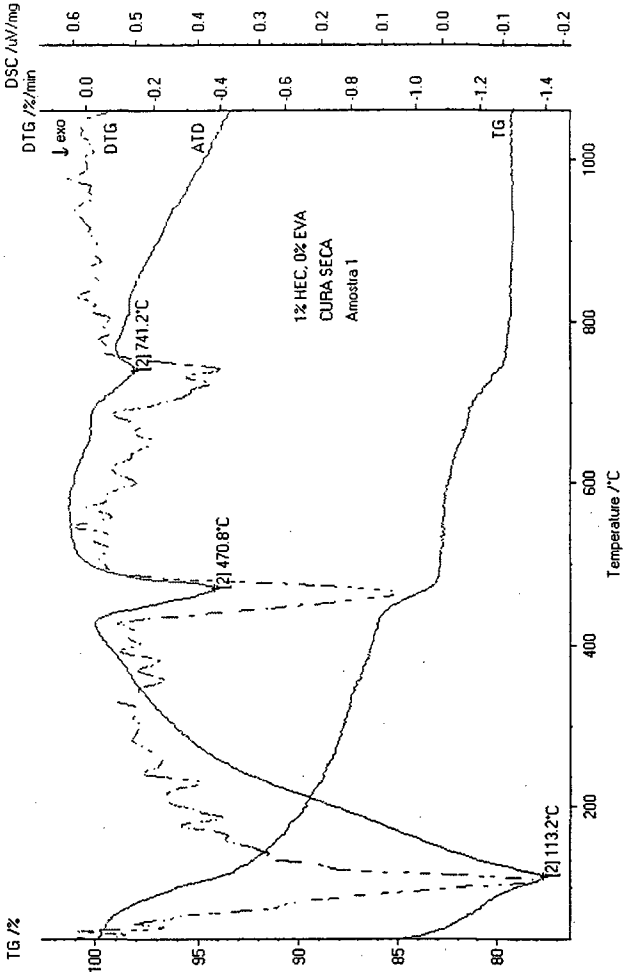
$$C_2S = 2,8675 \text{ SiO}_2 - 0,7544 \text{ C}_3\text{S} = 2,8675 \times 18,73 - 0,7544 \times 47,42 = \mathbf{17,93\%}$$

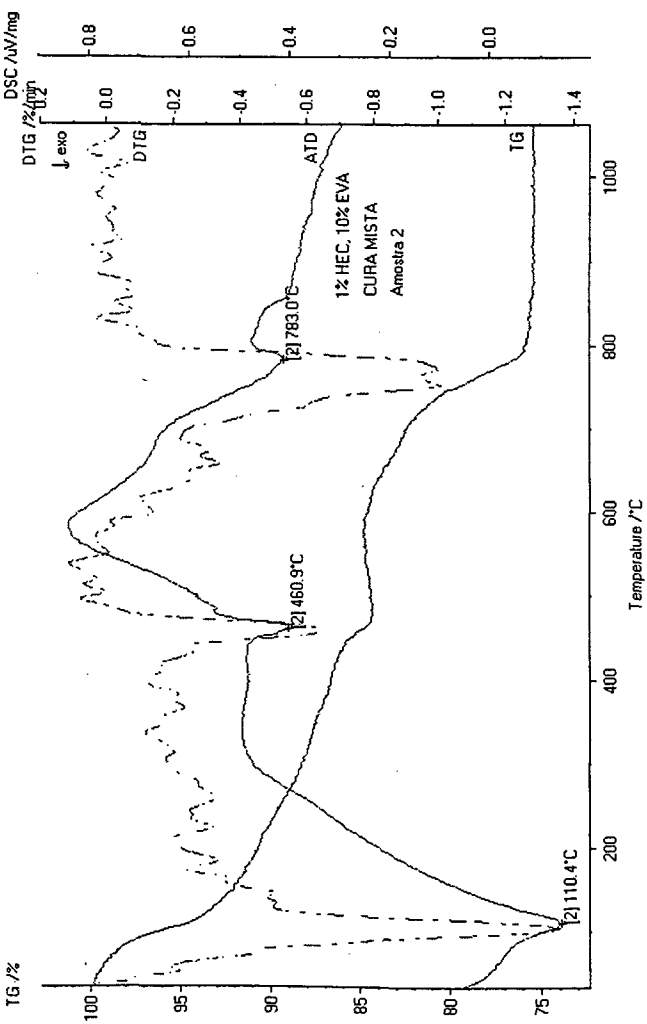
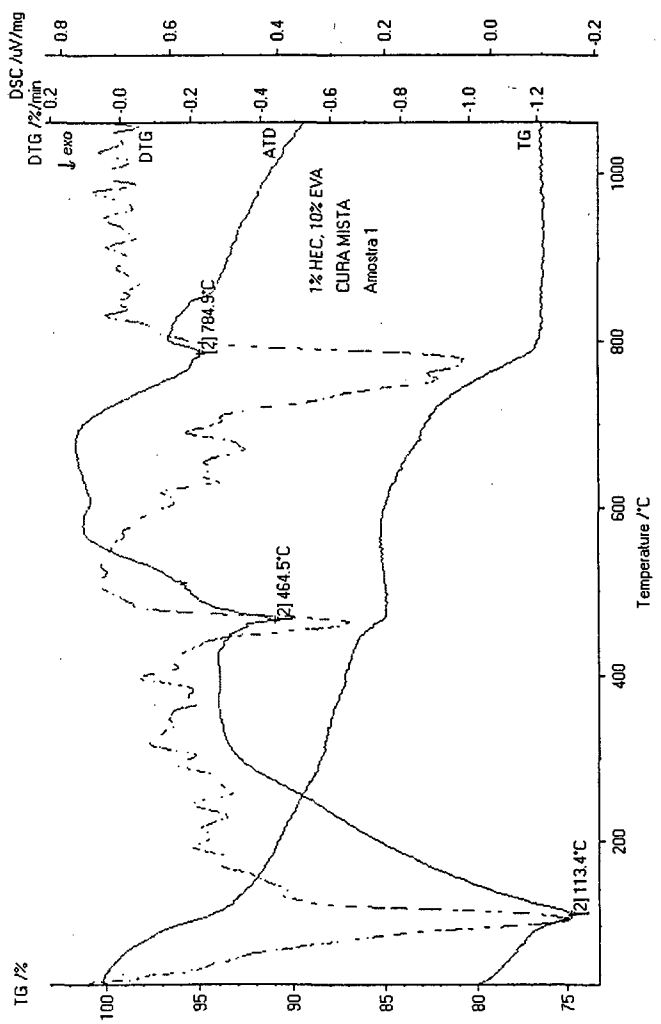
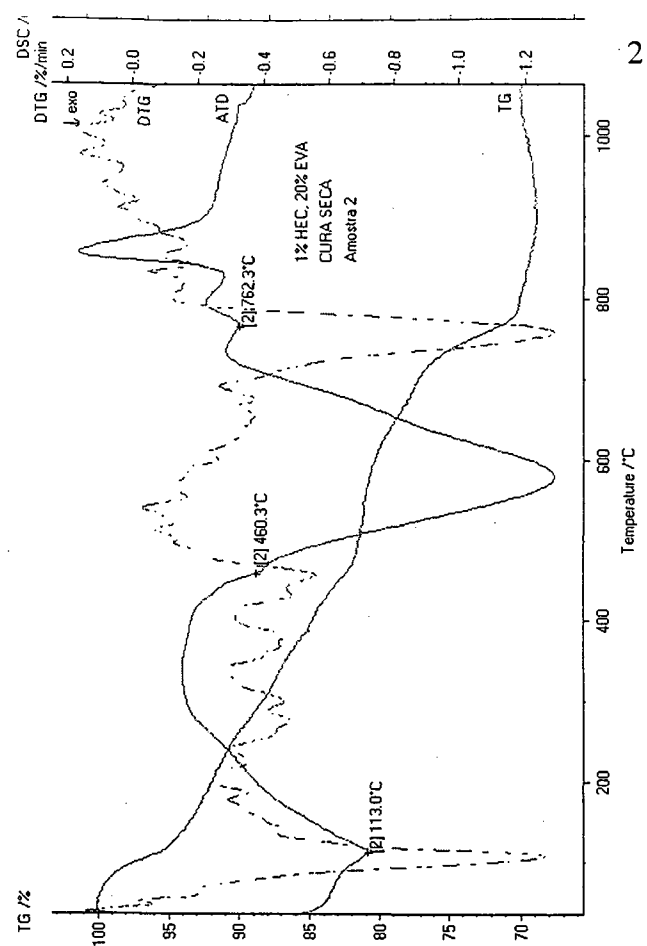
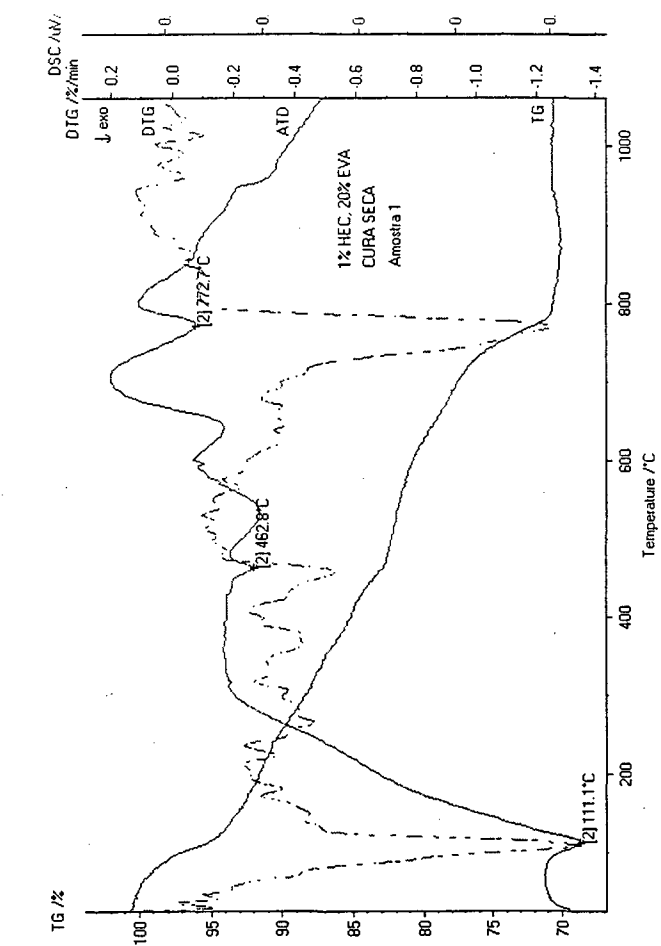
ANEXO 2 – Dados referentes às análises térmicas



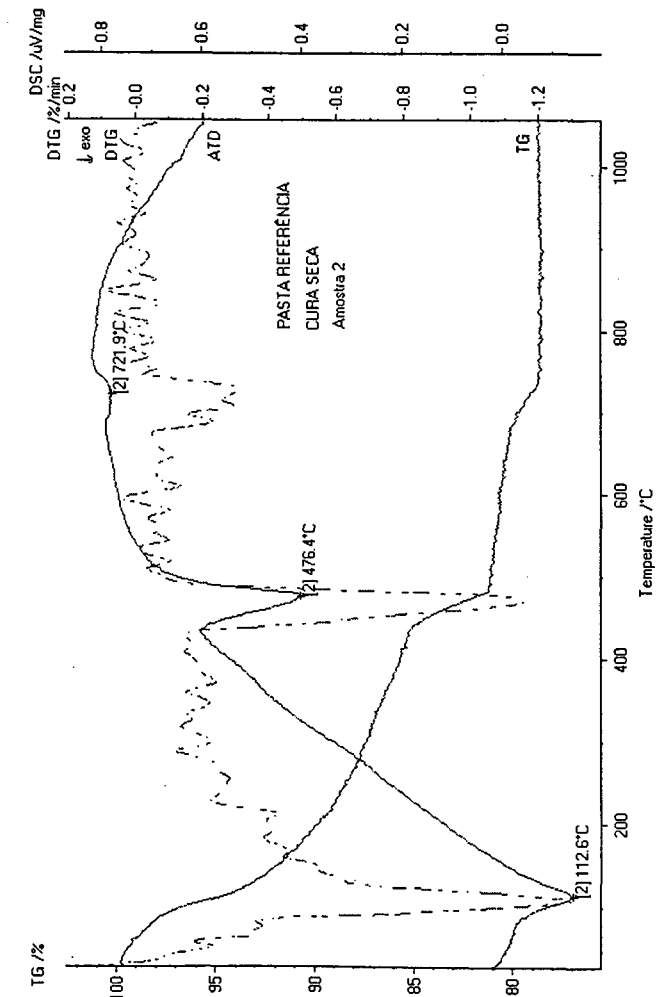
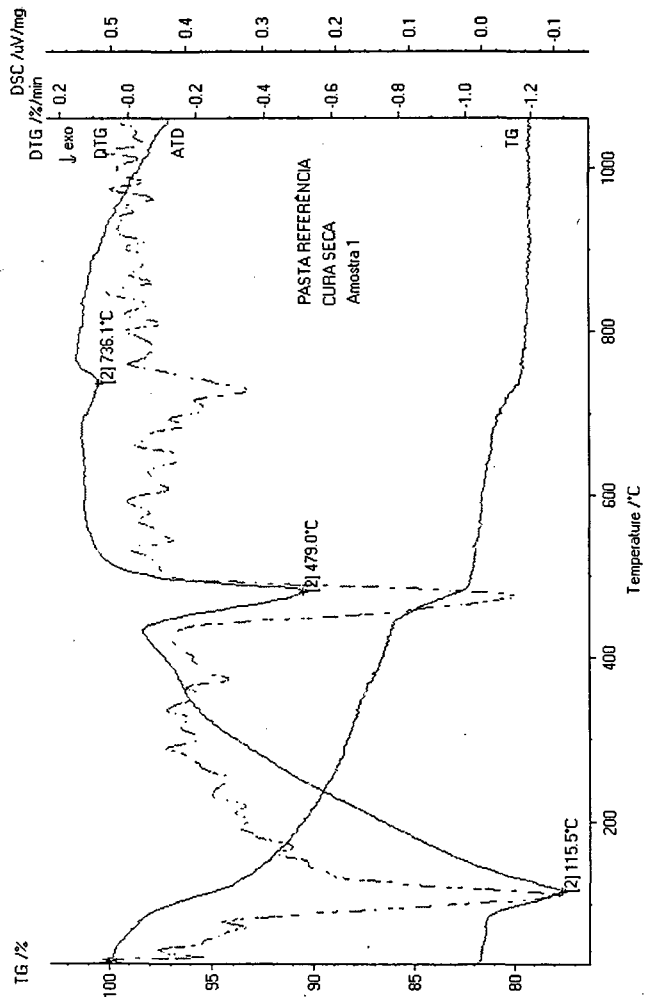
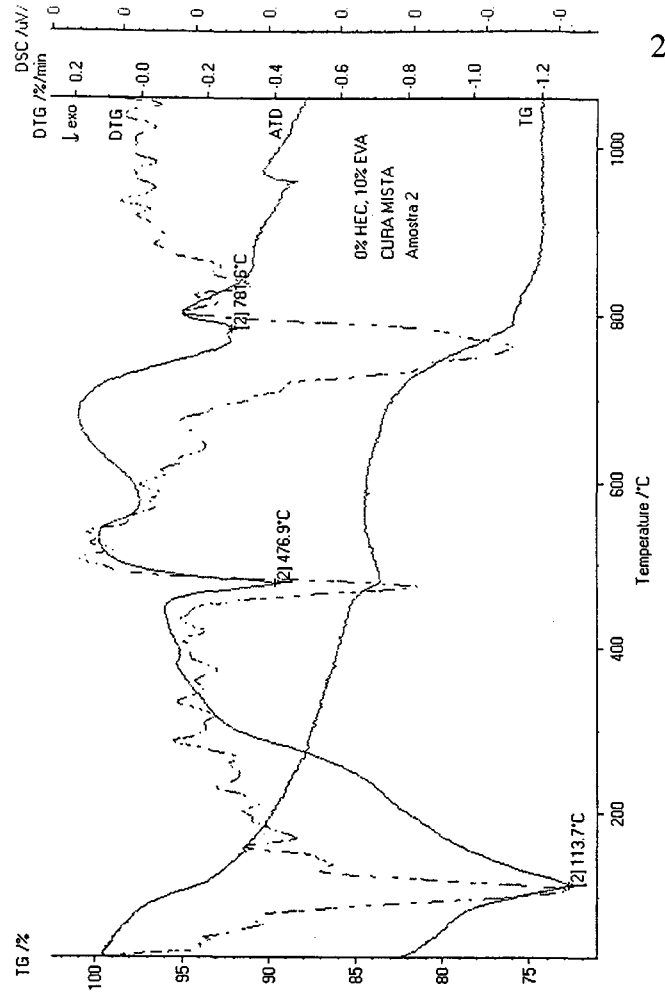
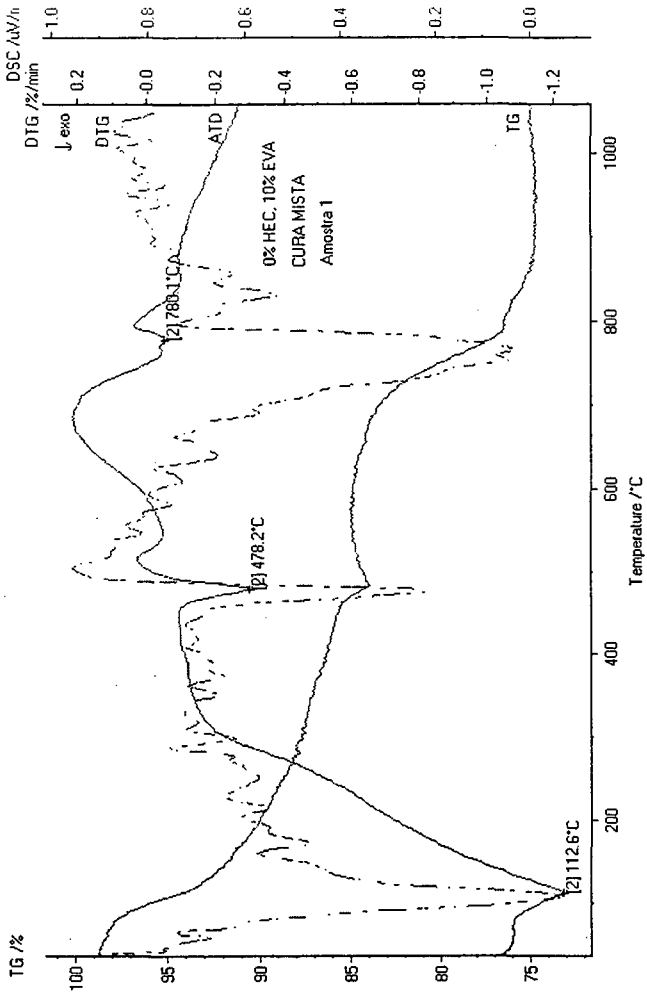


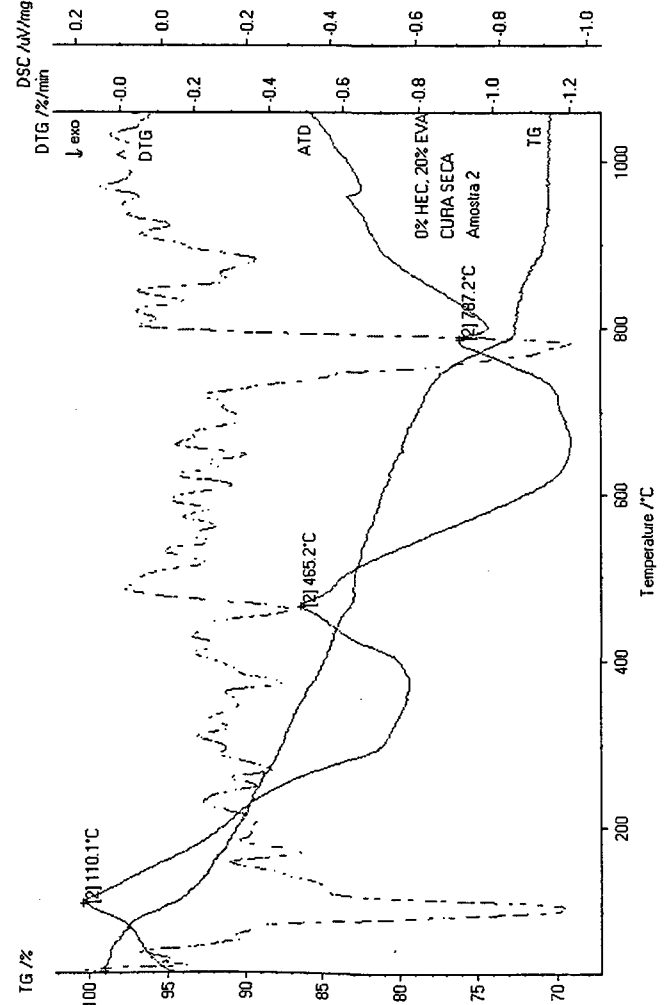
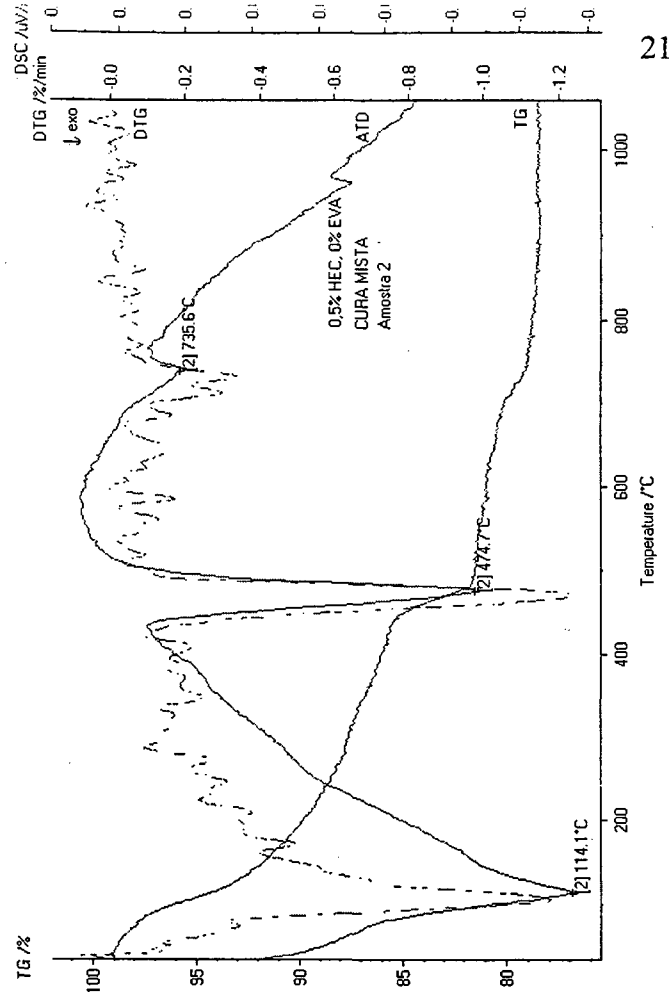
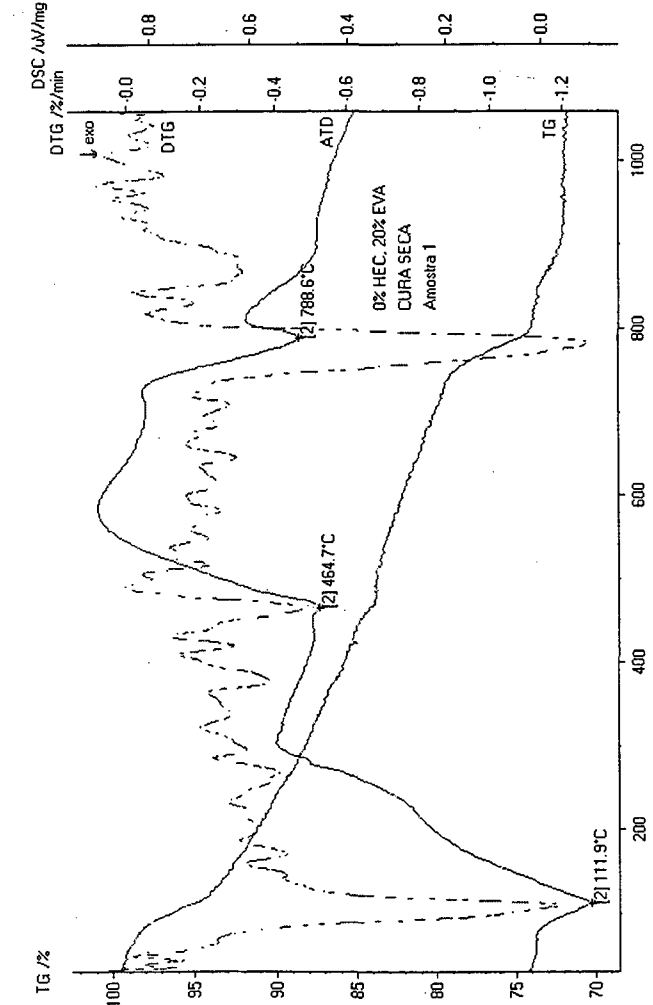
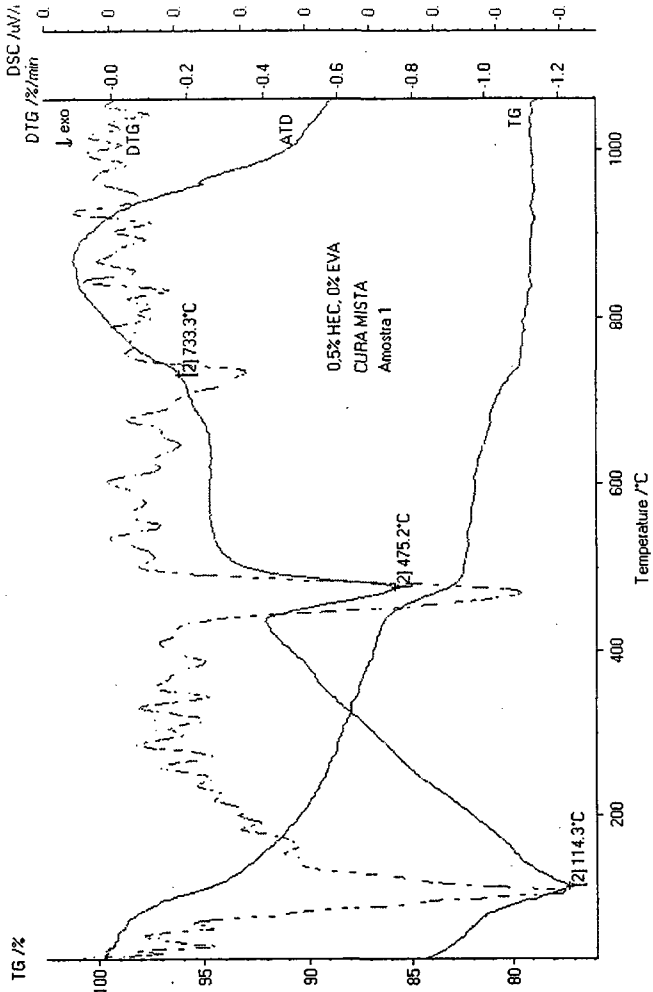


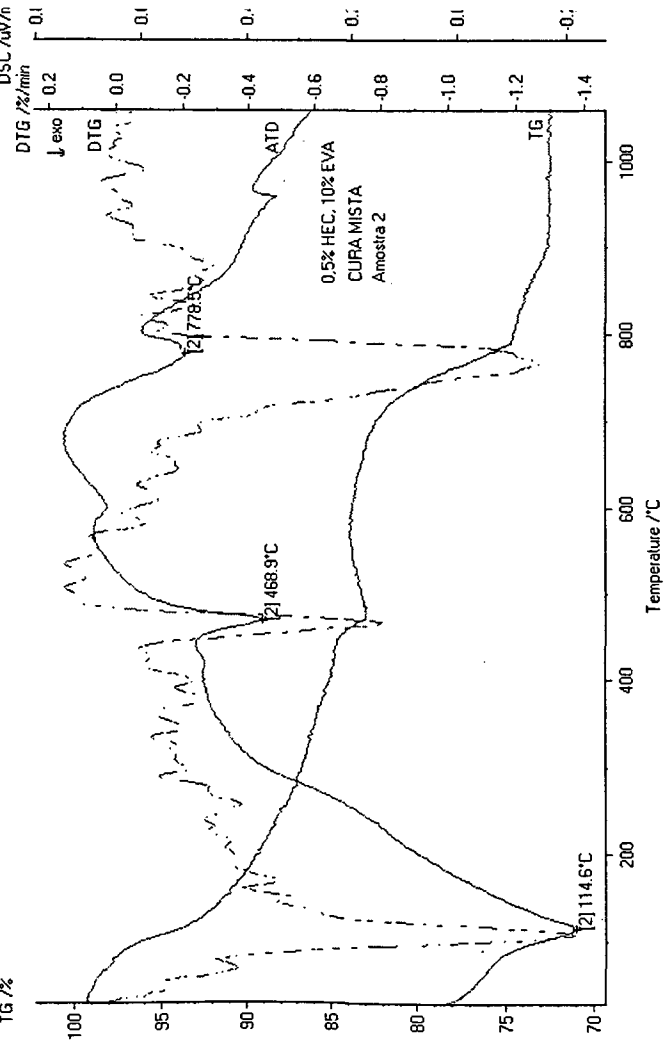
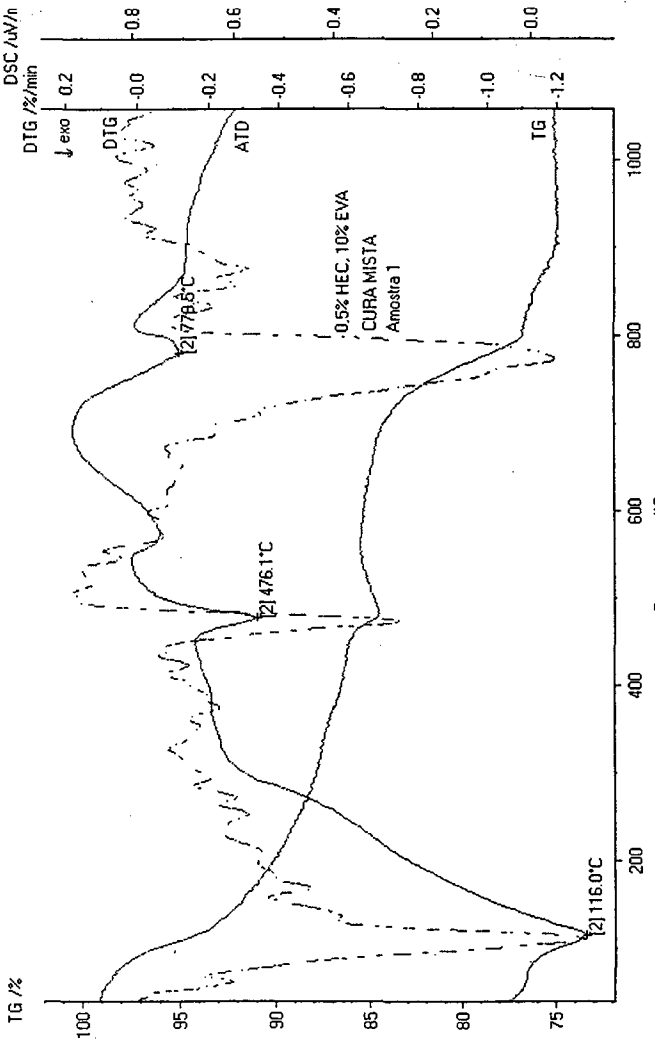
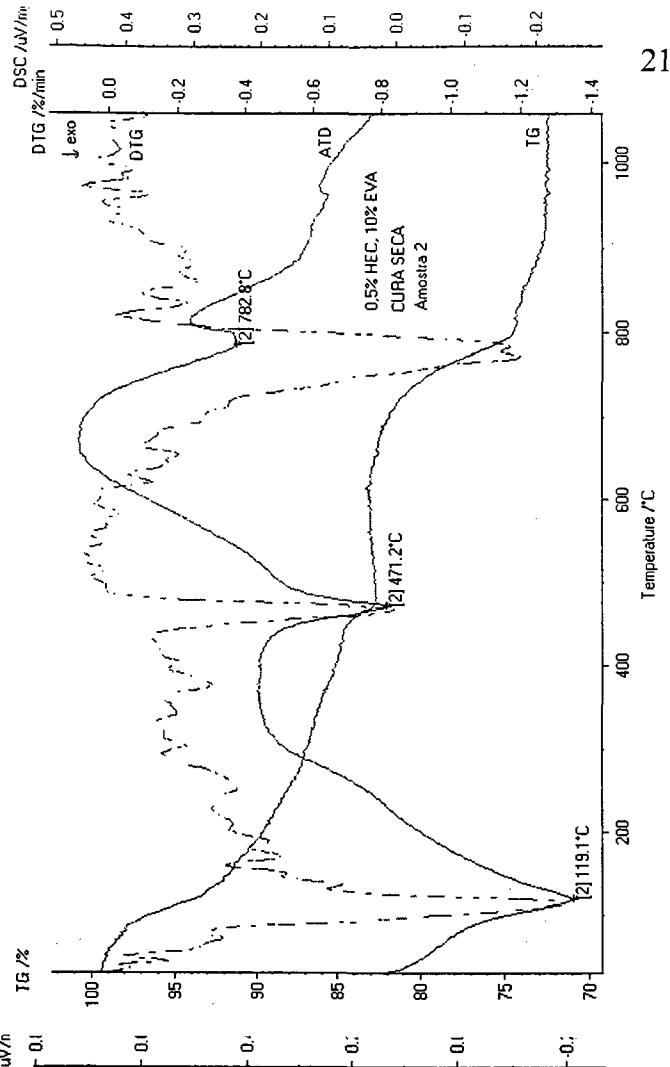
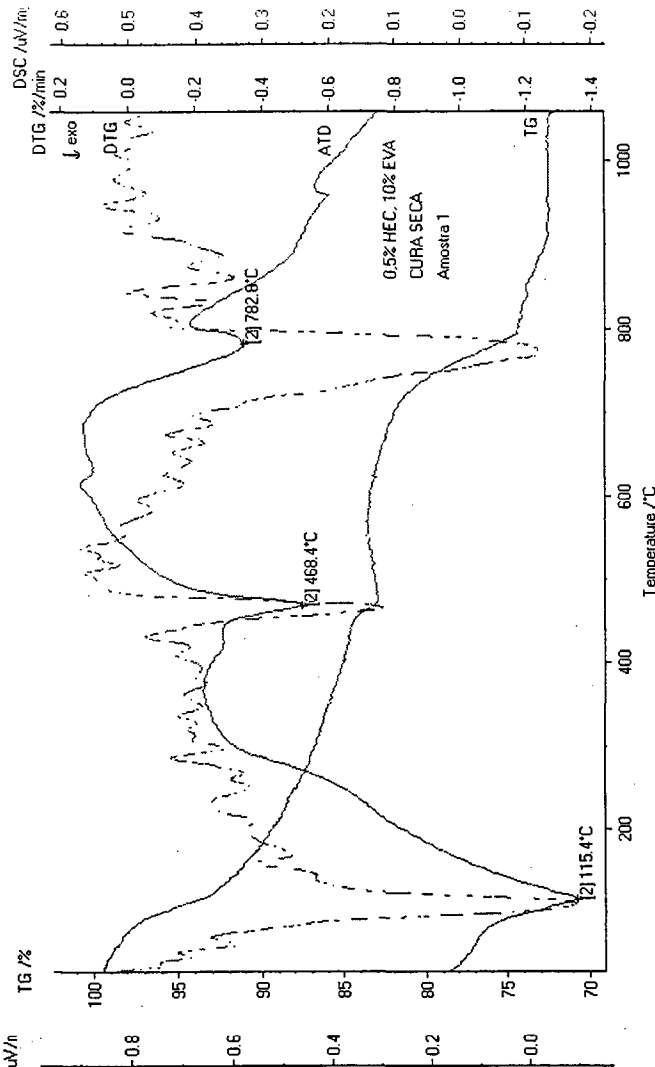


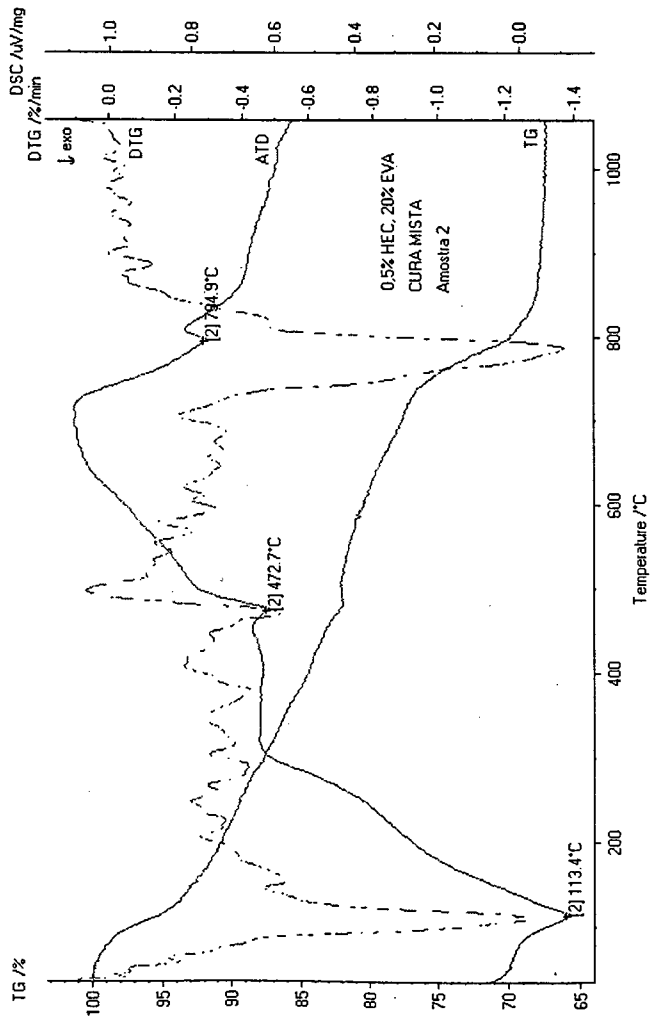
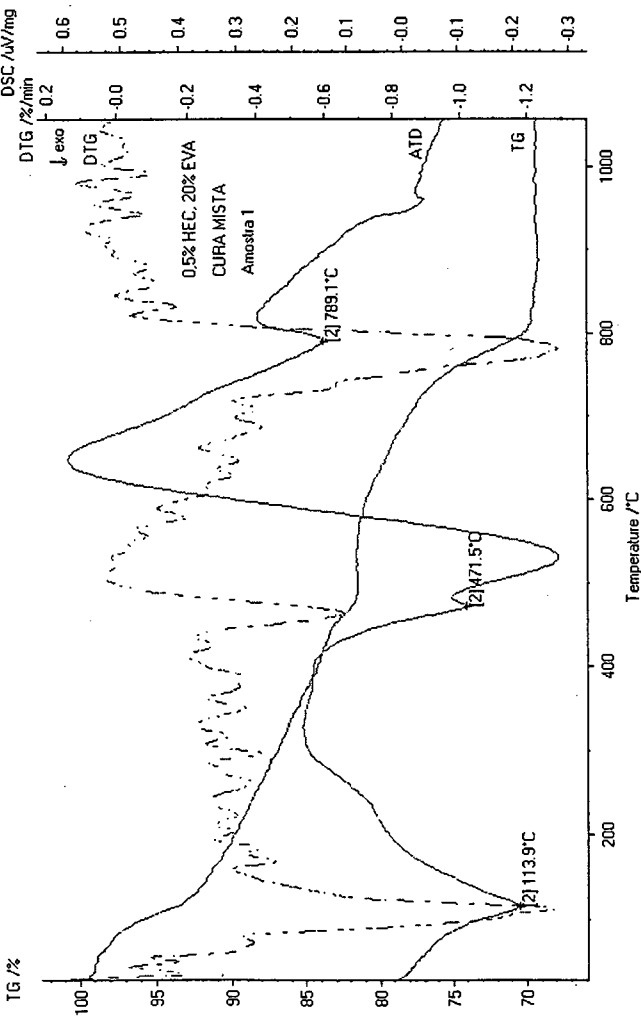
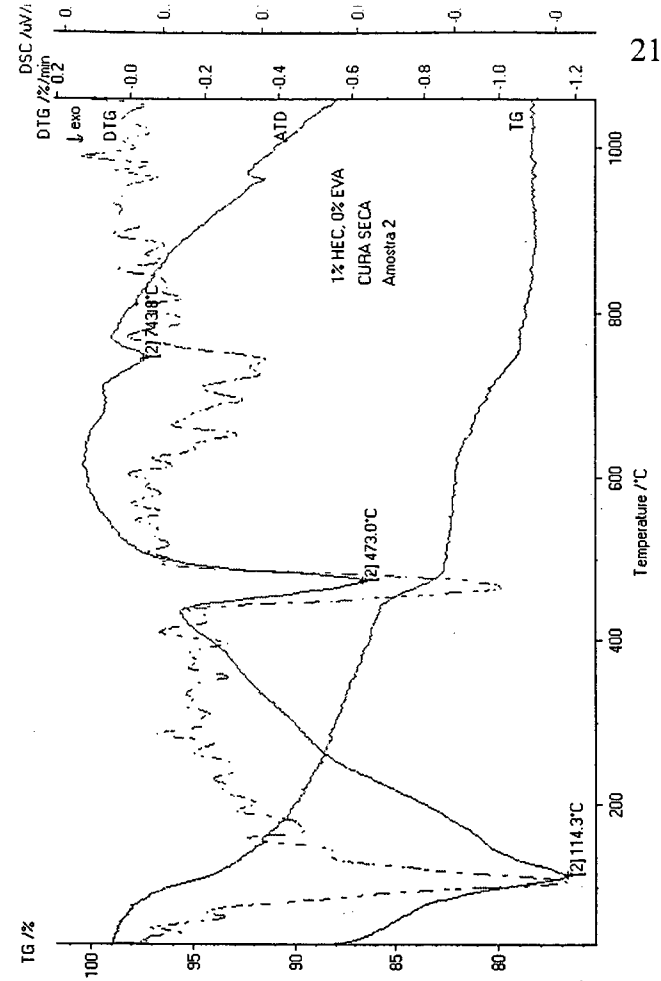
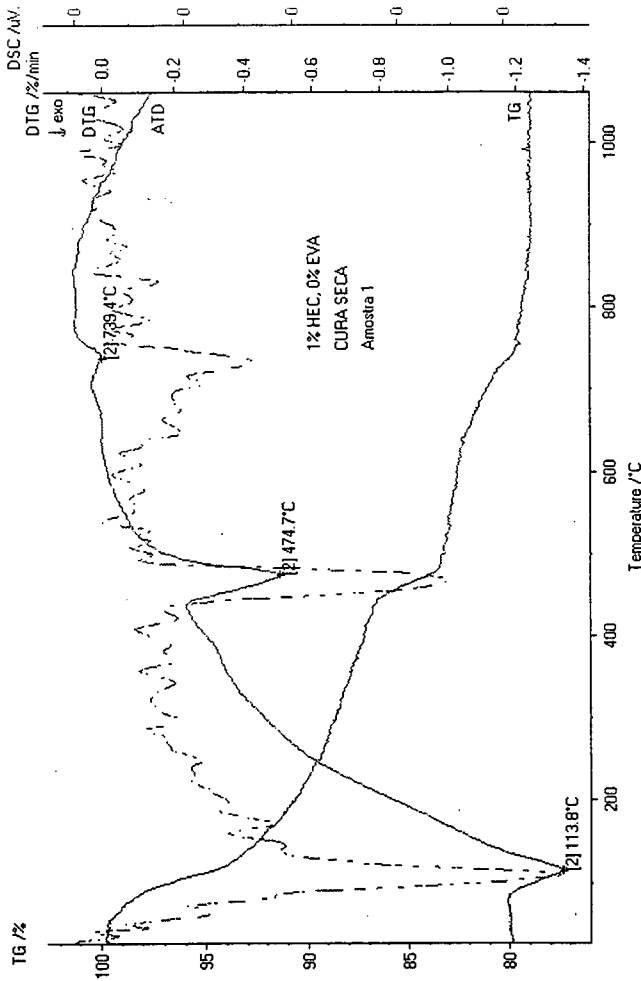


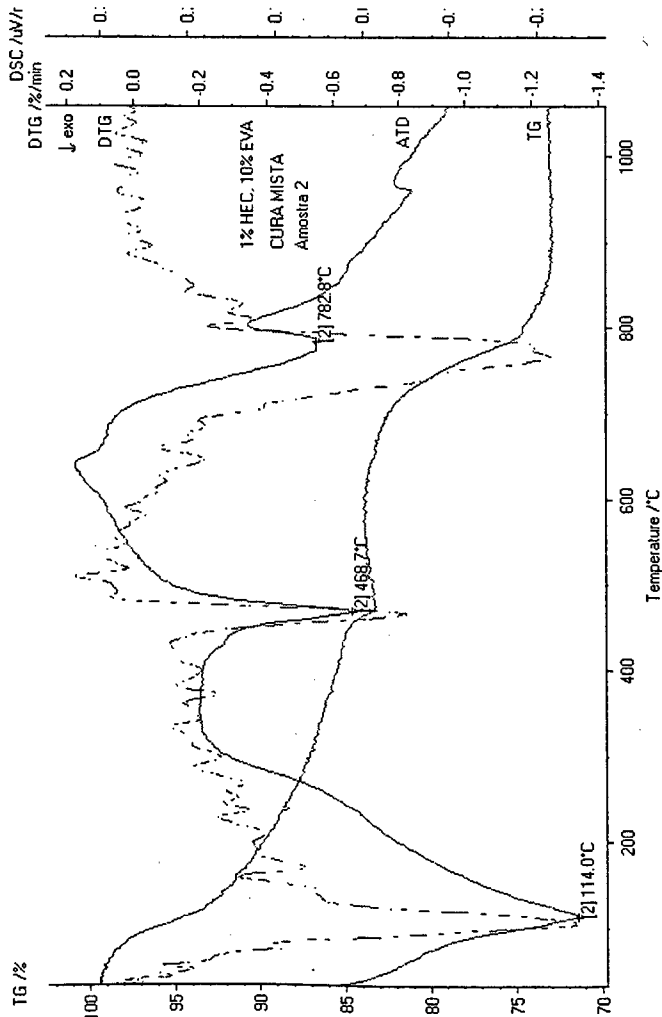
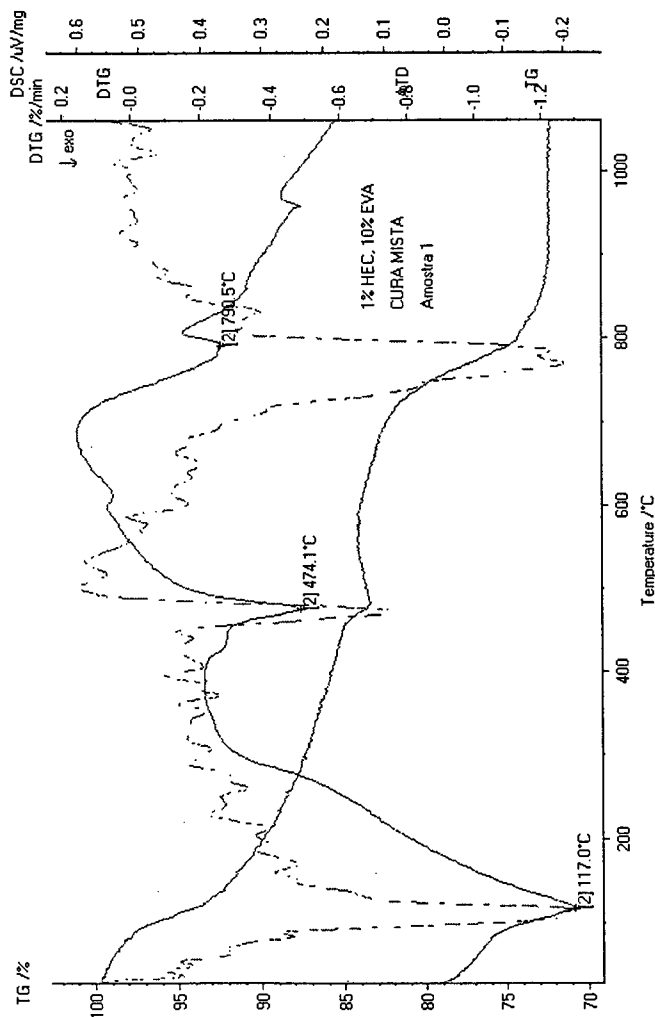
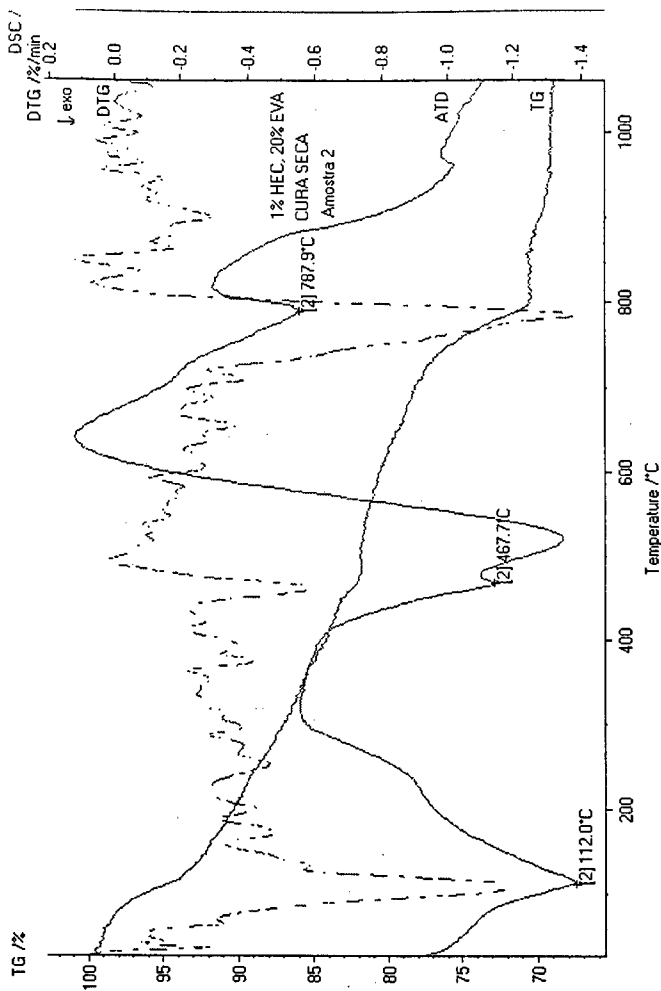
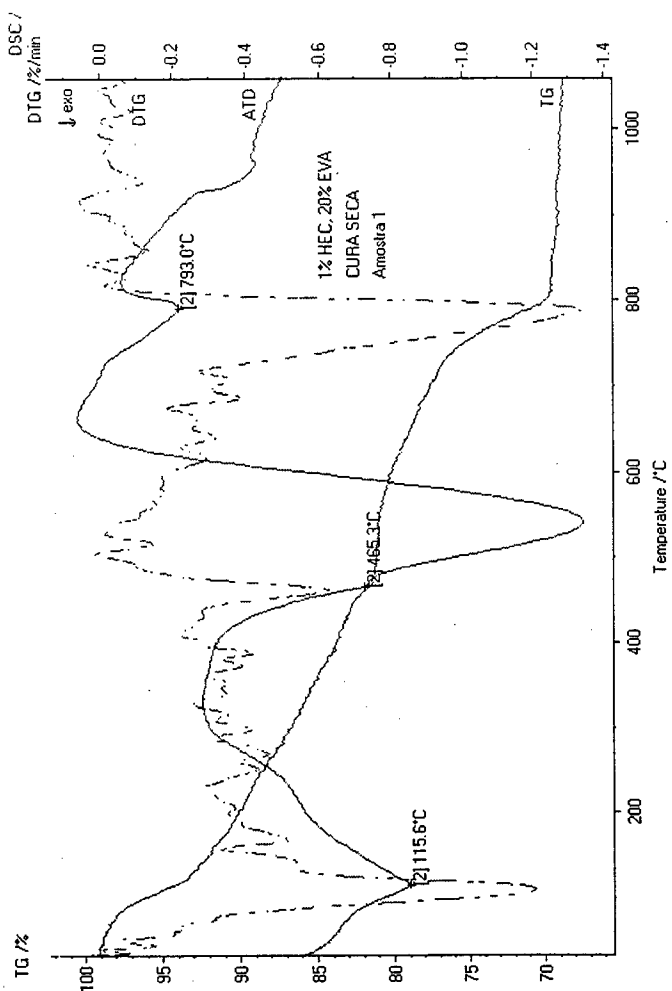
Amostras com 3 dias de idade

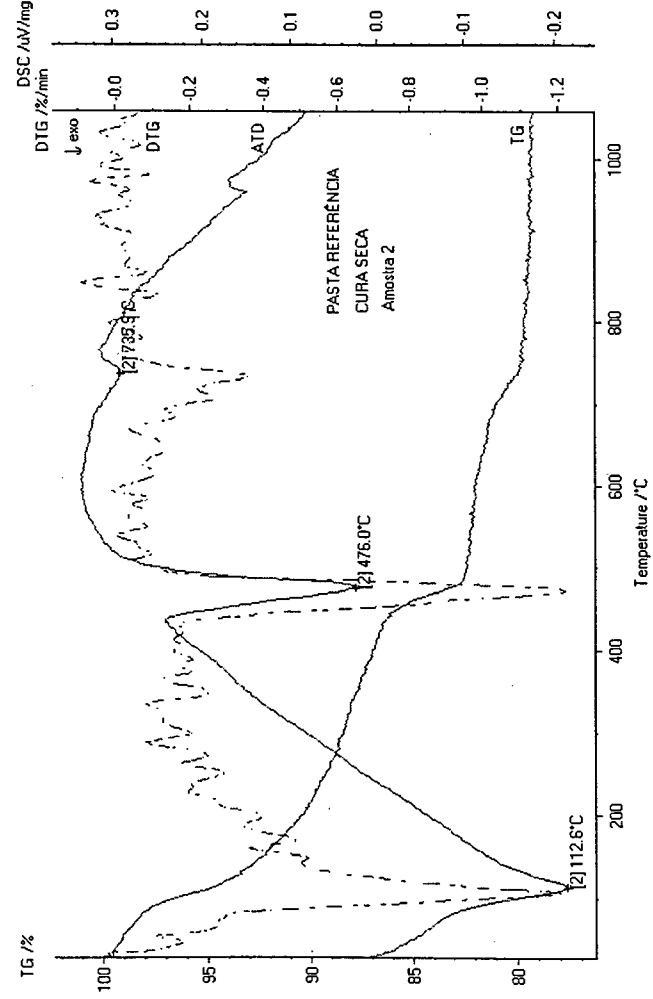
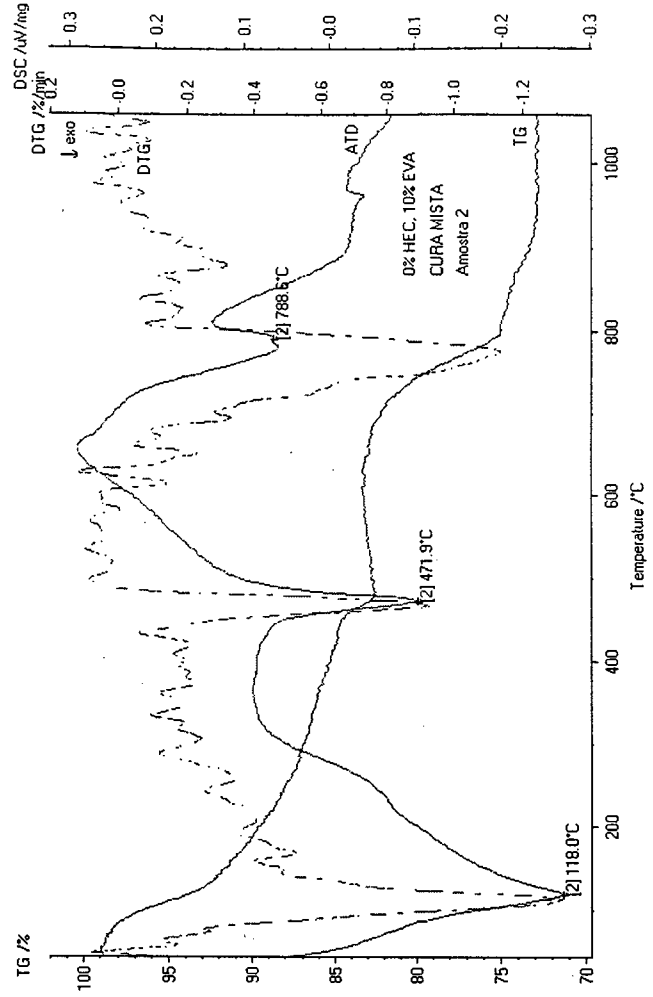
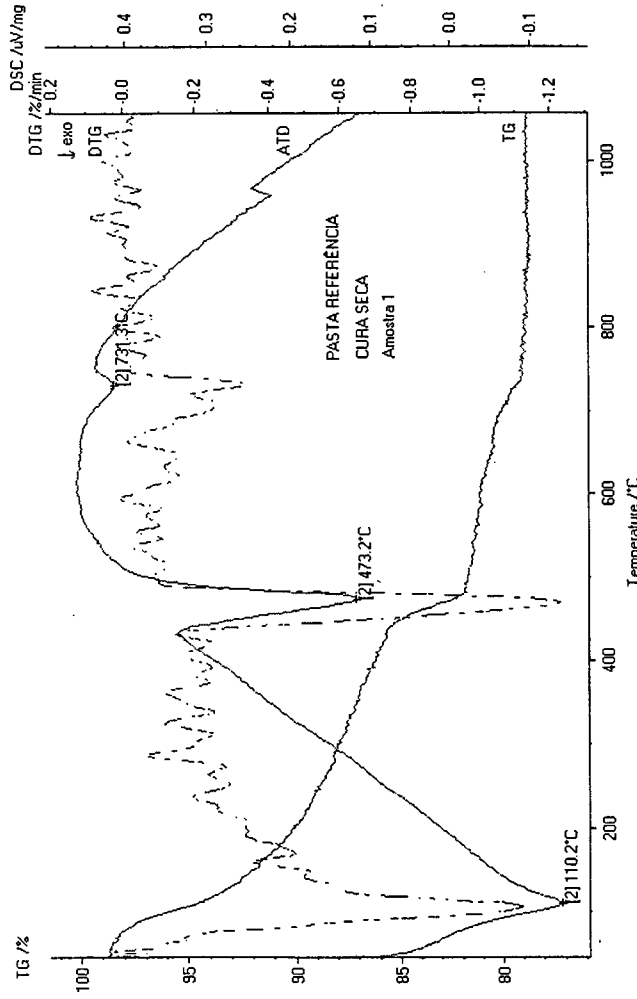
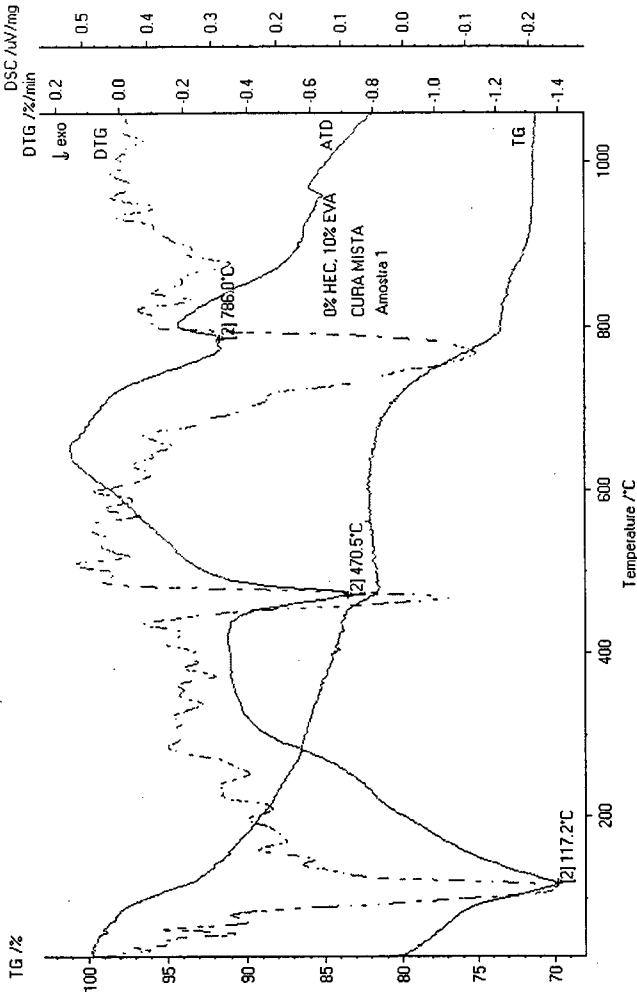


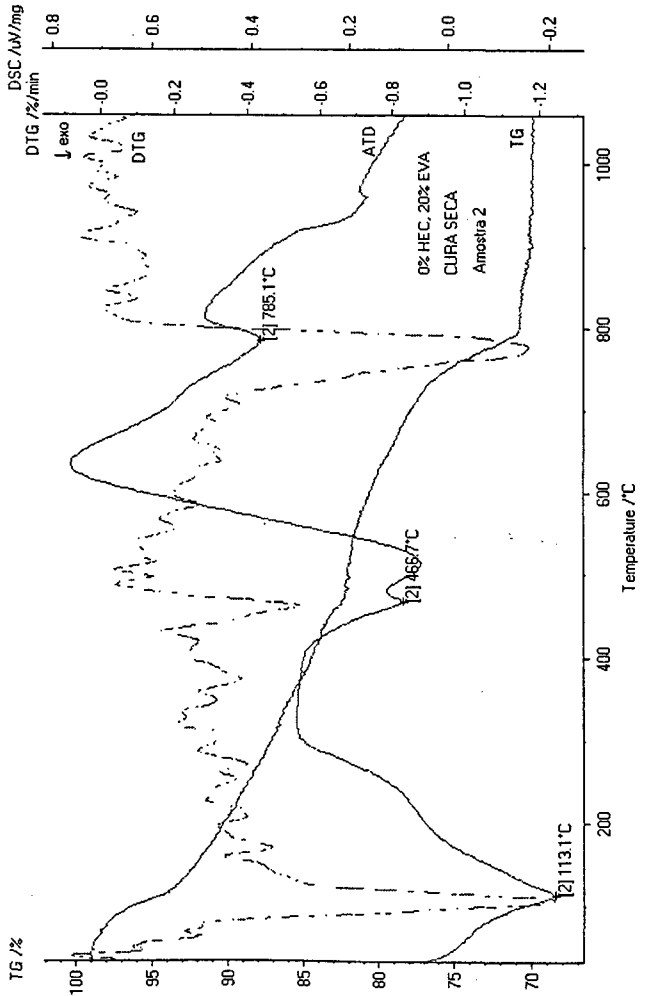
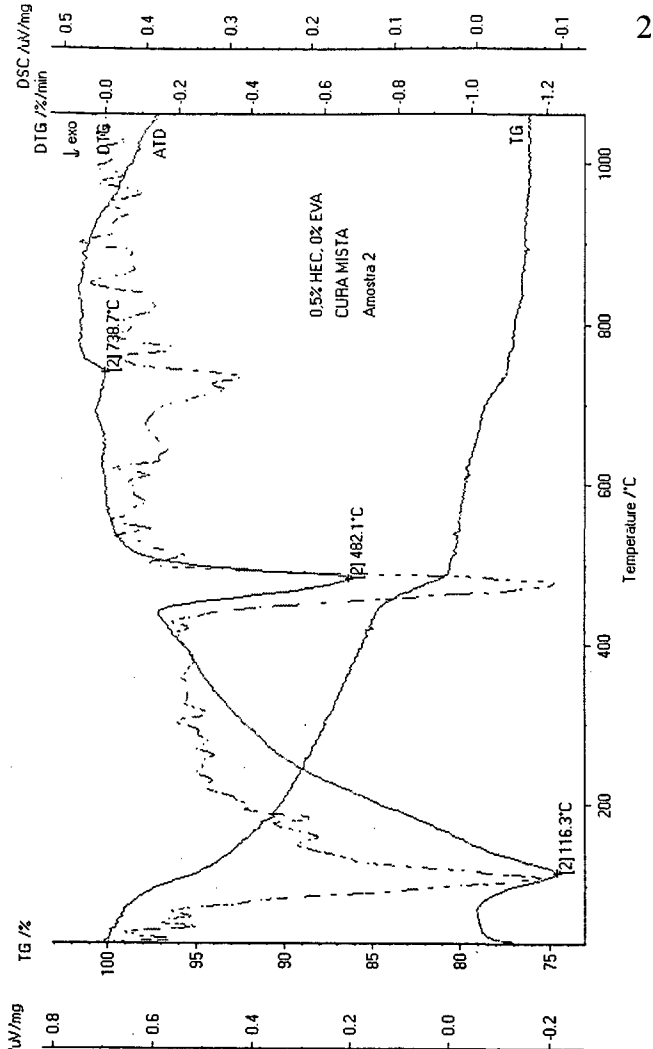
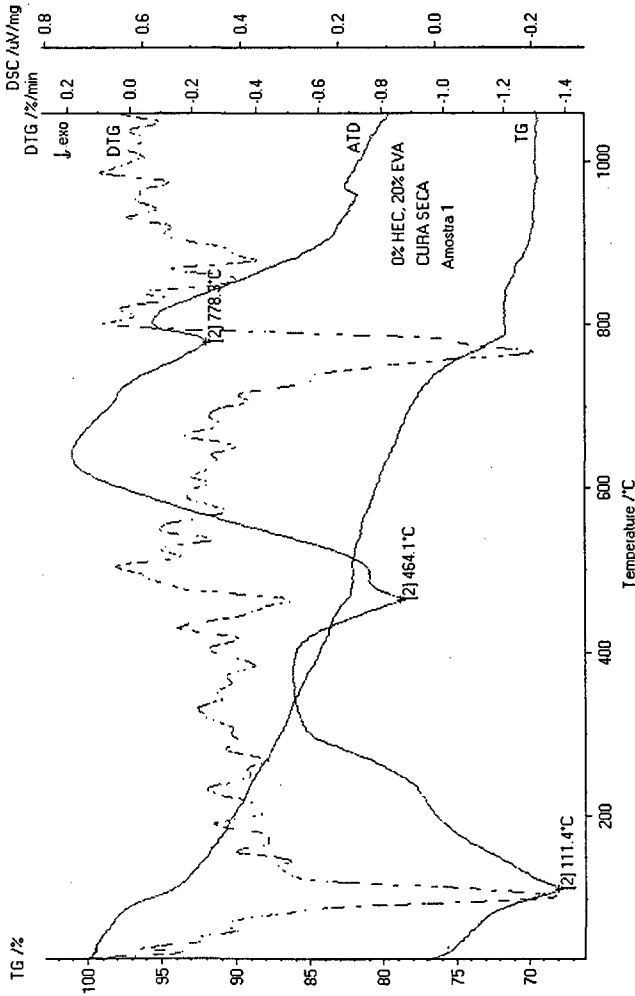
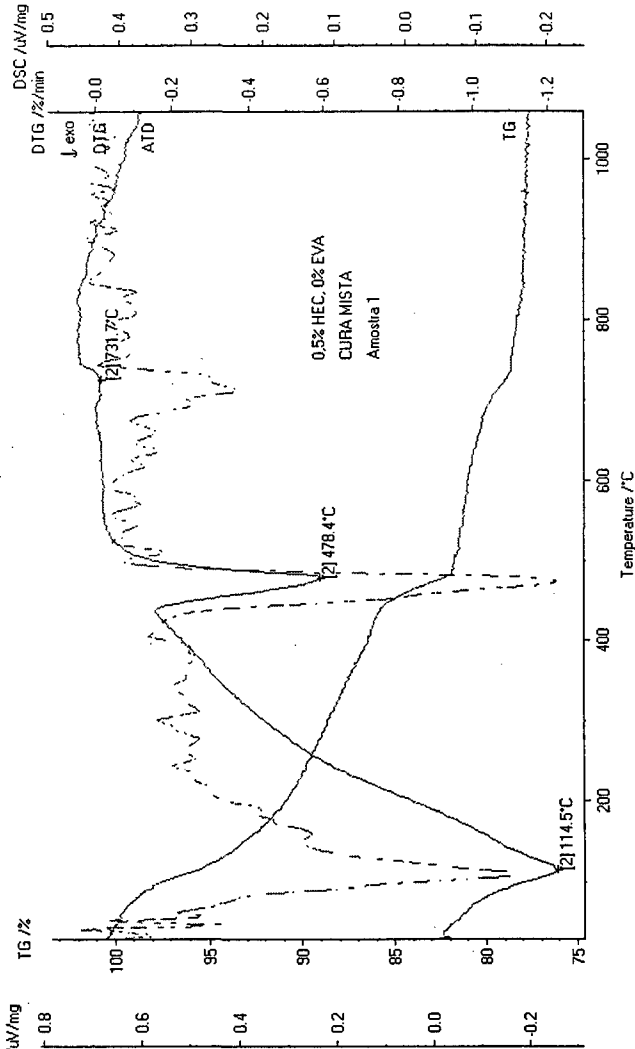


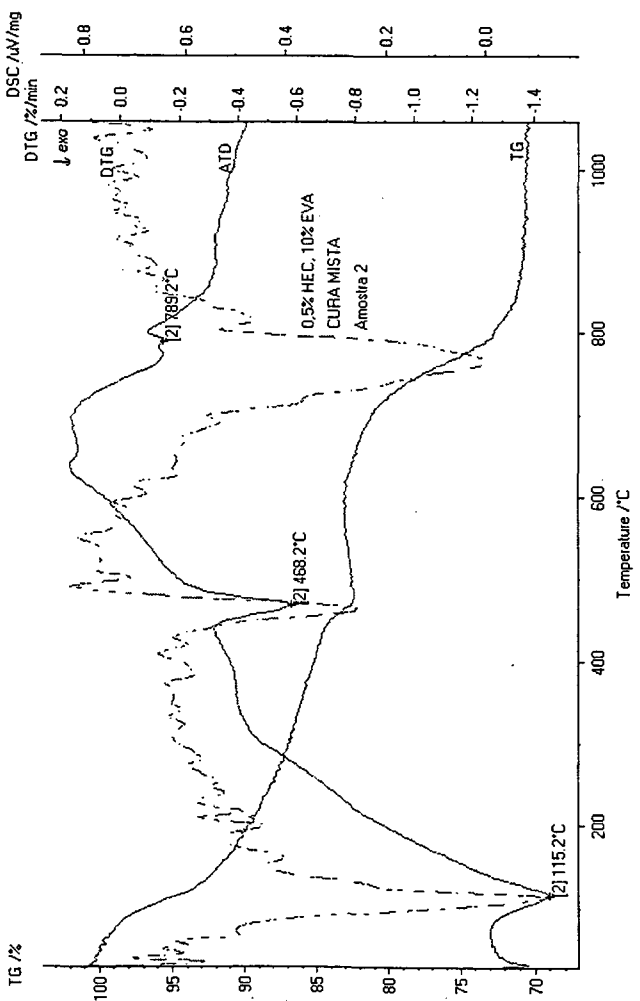
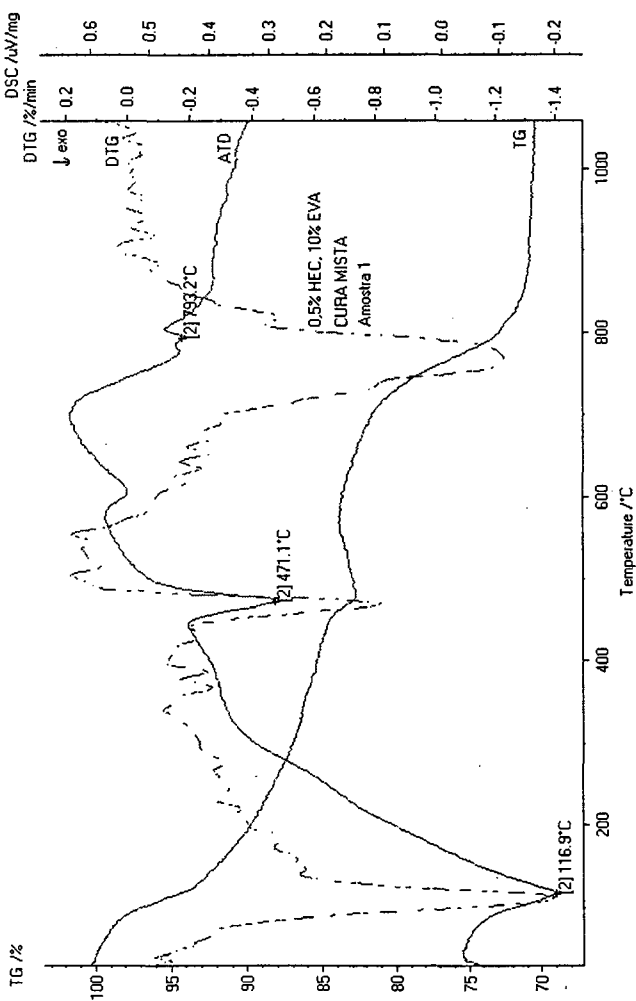
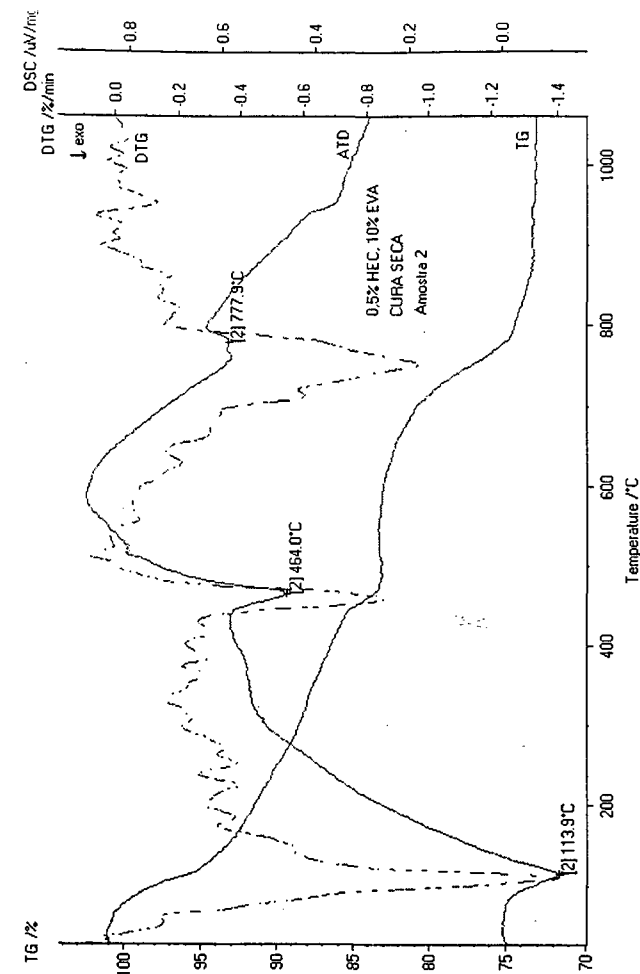
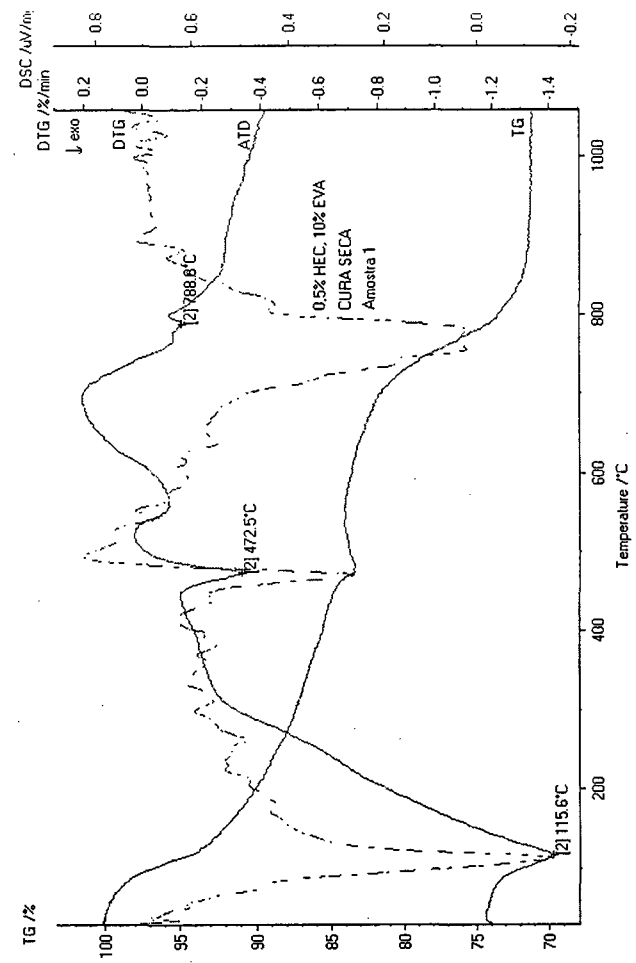


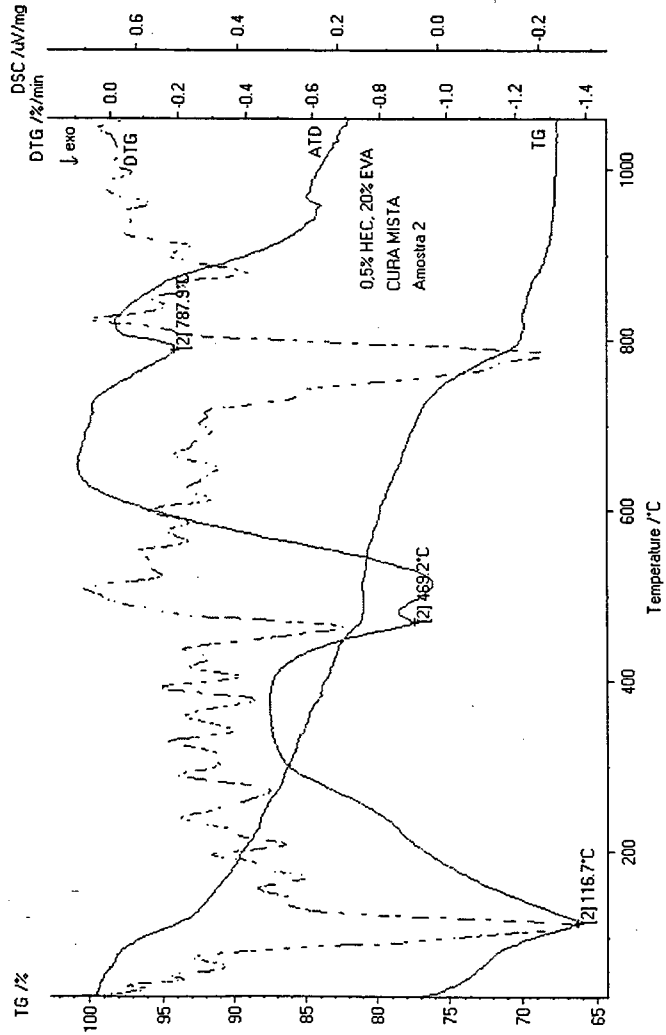
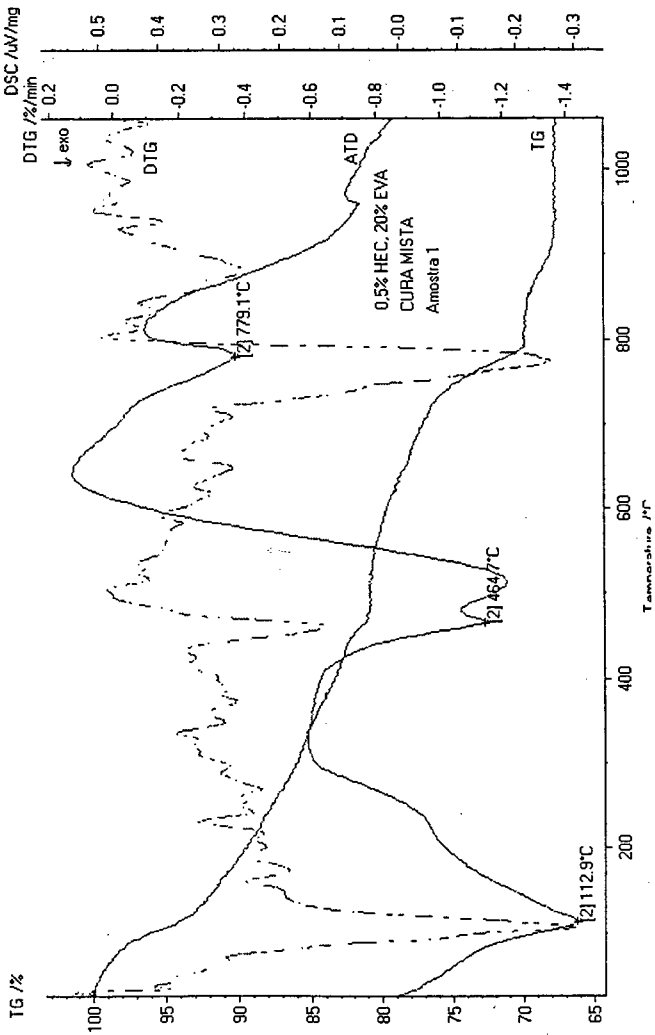
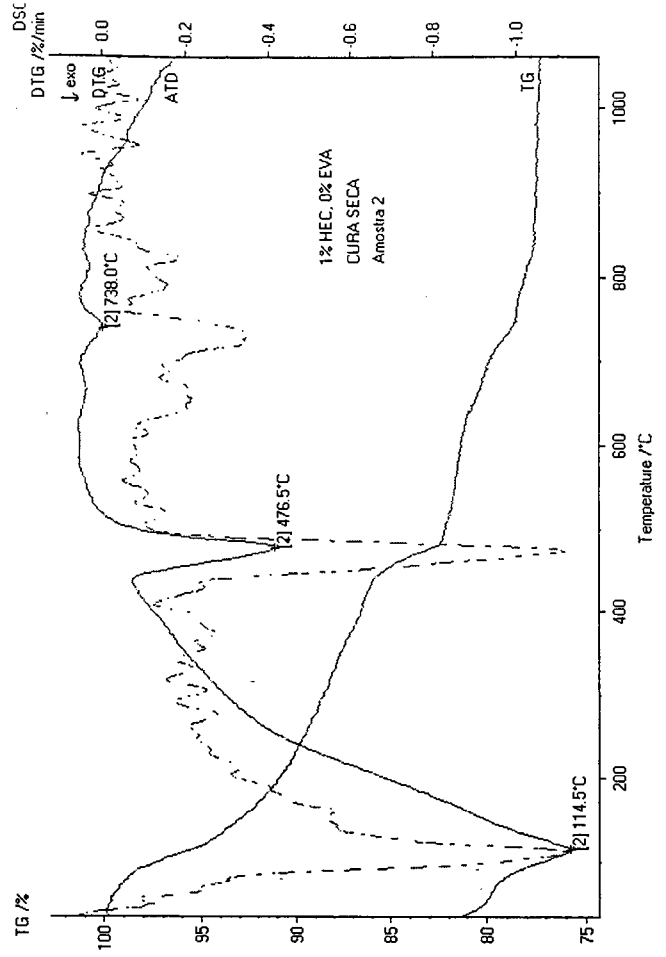
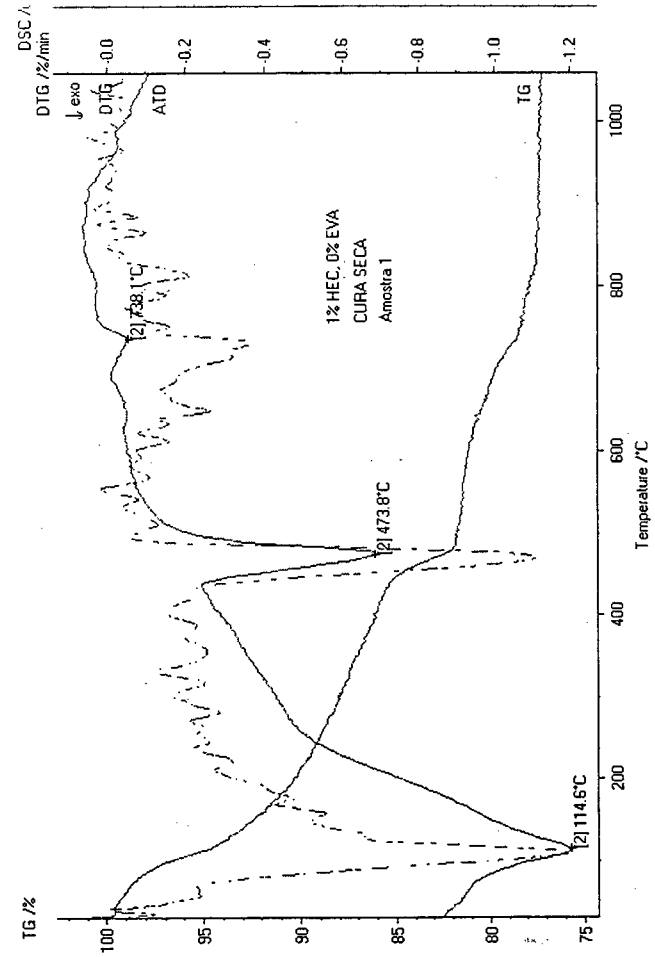


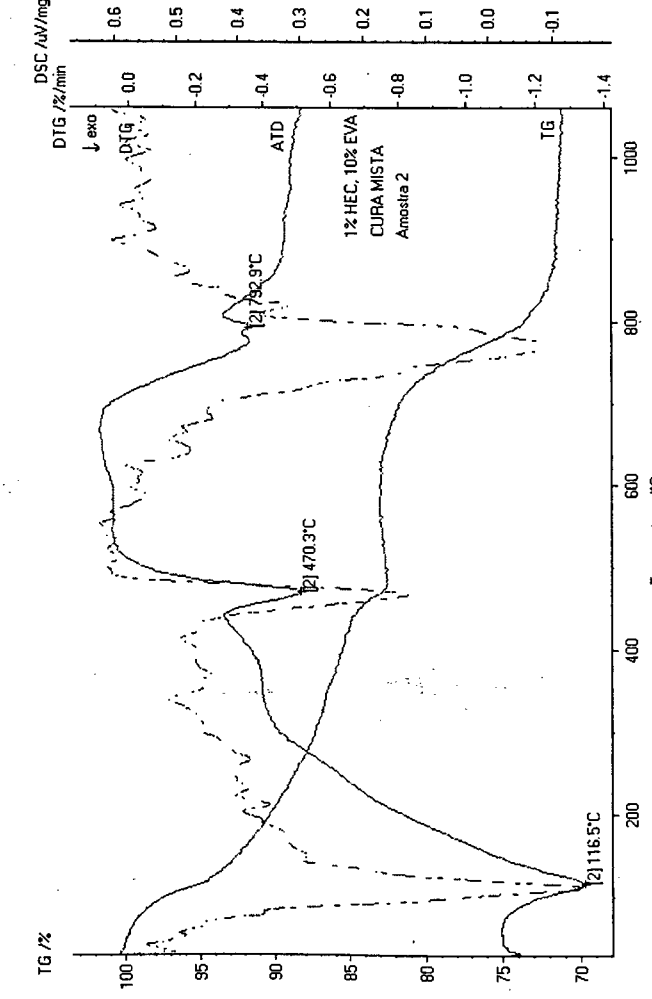
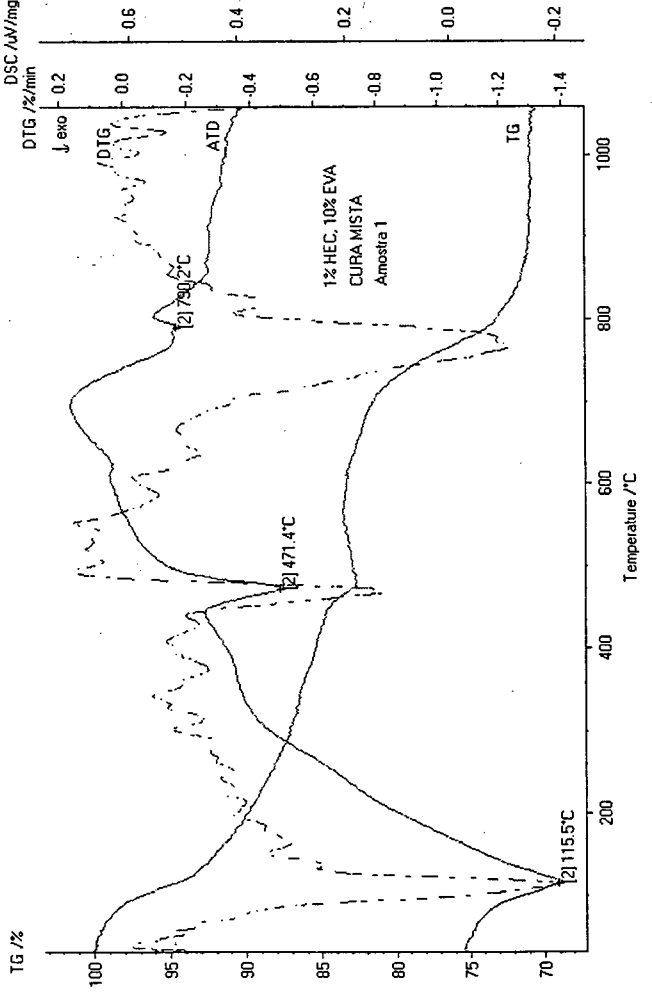
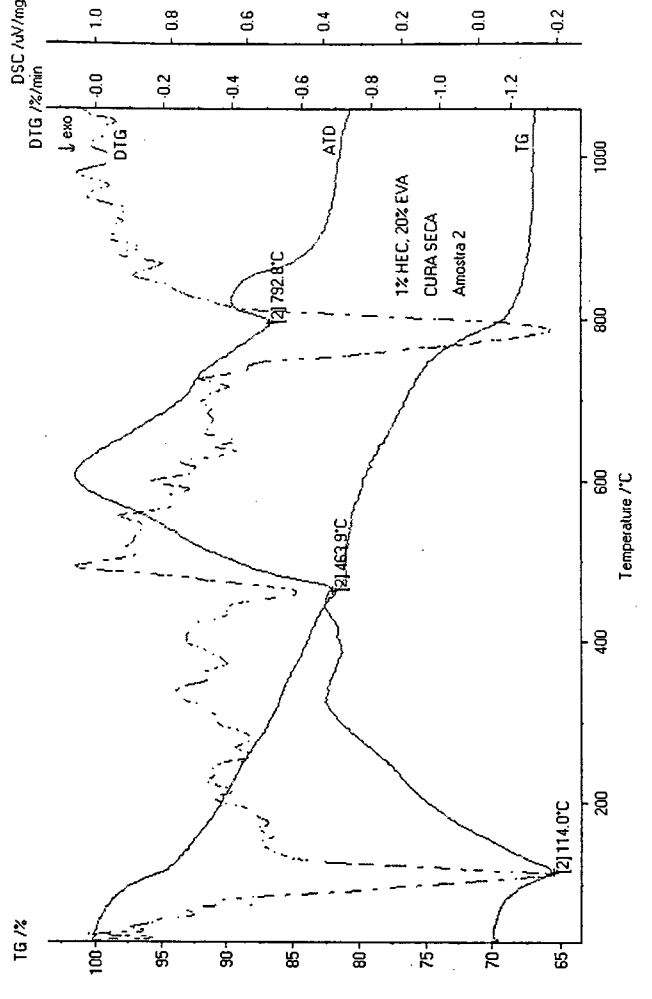
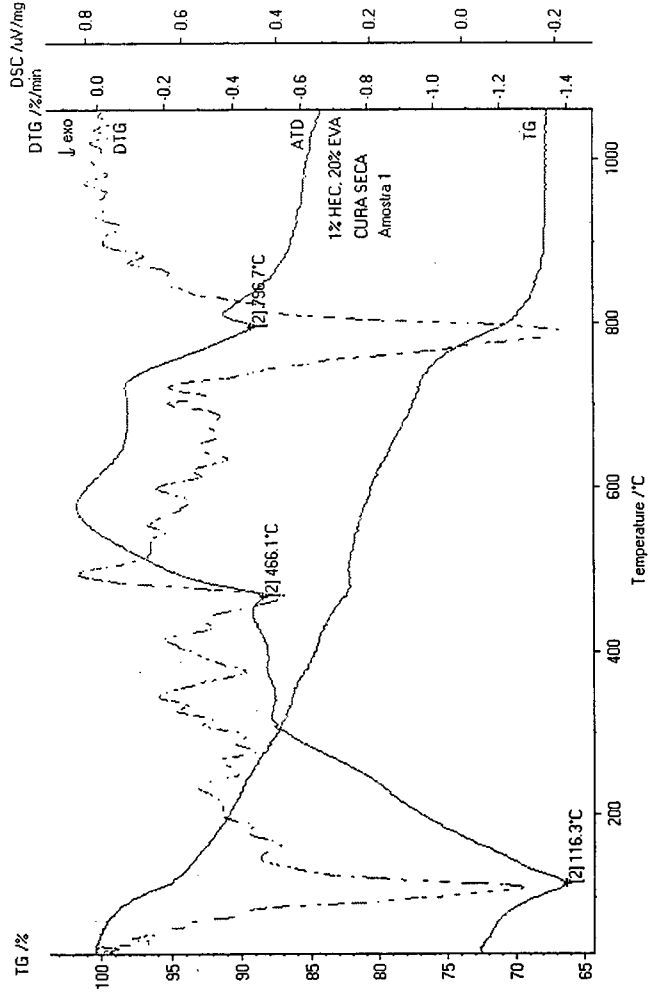












ANEXO 2

SEQÜÊNCIA DE CÁLCULO DO TEOR DE ÁGUA LIBERADA A PARTIR DE 170°C

Para o cálculo do teor de água liberada em temperaturas superiores a 170°C (A_{170}), partiu-se da massa de resíduo calcinado da amostra (mf_{am}), que é composta por resíduos calcinados do cimento e dos polímeros, ou seja:

$$mf_{am} = mf_{cim} + mf_{EVA} + mf_{HEC} \quad (A2.1)$$

A massa de resíduo calcinado de cada amostra é conhecida a partir dos ensaios de termogravimetria, bem como a perda ao fogo (PF) dos materiais (cimento e polímeros).

Para obtenção do resíduo calcinado (massa final - mf) de cada material, a seqüência de cálculo aplicada foi:

a) Cálculo da massa de resíduo calcinado do cimento (mf_{cim})

$$PF_{cim} = \frac{mi_{cim} - mf_{cim}}{mf_{cim}} \therefore mf_{cim} = \frac{mi_{cim}}{1 + PF_{cim}} \quad (A2.2)$$

b) Cálculo da massa de resíduo calcinado do EVA (mf_{EVA})

$$PF_{EVA} = \frac{mi_{EVA} - mf_{EVA}}{mi_{EVA}} \therefore mf_{EVA} = mi_{EVA} \times (1 - PF_{EVA}) \quad (A2.3)$$

Mas como

$$mi_{EVA} = \%EVA_{CORR} \times mi_{cim},$$

então

$$mf_{EVA} = \%EVA_{CORR} \times mi_{cim} \times (1 - PF_{EVA}), \quad (A2.4)$$

onde $\%EVA_{CORR}$ é o teor de EVA corrigido conforme descrito no item 5.3.1 (Capítulo 5).

c) Cálculo da massa de resíduo calcinado do HEC (mf_{HEC})

$$PF_{HEC} = \frac{mi_{HEC} - mf_{HEC}}{mi_{HEC}} \therefore mf_{HEC} = mi_{HEC} \times (1 - PF_{HEC}) \quad (A2.5)$$

Mas como

$$mi_{HEC} = \%HEC_{CORR} \times mi_{cim},$$

então

$$mf_{HEC} = \%HEC_{CORR} \times mi_{cim} \times (1 - PF_{HEC}), \quad (A2.6)$$

onde $\%HEC_{CORR}$ é o teor de HEC corrigido conforme descrito no item 5.3.1 (Capítulo 5).

As equações (A2.2), (A2.4) e (A2.6) são inseridas na equação (A2.1) para obtenção da massa inicial de cada material nas amostras, da seguinte forma:

$$mf_{am} = mf_{cim} + mf_{EVA} + mf_{HEC}$$

$$mf_{am} = \frac{mi_{cim}}{1 + PF_{cim}} + \%EVA_{CORR} \times mi_{cim} \times (1 - PF_{EVA}) + \%HEC_{CORR} \times mi_{cim} \times (1 - PF_{HEC})$$

$$mf_{am} = mi_{cim} \times \left[\frac{1}{1 + PF_{cim}} + \%EVA_{CORR} \times (1 - PF_{EVA}) + \%HEC_{CORR} \times (1 - PF_{HEC}) \right] = mi_{cim} \times A \quad (A2.7)$$

Chamando-se a expressão entre colchetes da equação (A2.7) de A, e sendo a massa de resíduo calcinado de cada amostra conhecida (mf_{am}), as equações para determinação da massa inicial de cimento e polímeros ficam:

$$mi_{cim} = \frac{mf_{am}}{A} \quad (A2.8)$$

$$mi_{EVA} = mi_{cim} \times \%EVA_{CORR} \quad (A2.9)$$

$$mi_{HEC} = mi_{cim} \times \%HEC_{CORR} \quad (A2.10)$$

Logo,

$$\sum mi_{materiais\ secos} = mi_{cim} + mi_{EVA} + mi_{HEC} \quad (A2.11)$$

$$\text{Se } mi_{am} = \sum mi_{materiais\ secos} + m_{\acute{a}gua}, \text{ então } m_{\acute{a}gua} = mi_{am} - \sum mi_{materiais\ secos} \quad (A2.12)$$

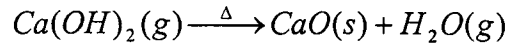
$$\text{Mas } m_{\acute{a}gua} = m_{AL} + m_{A170}, \quad (A2.13)$$

onde m_{AL} é a massa de água liberada até 170°C, e m_{A170} é a massa de água liberada acima de 170°C, obtida da seguinte forma:

$$A_{170} (\%) = \frac{m_{A170}}{mf_{cim}} \quad (A2.14)$$

SEQÜÊNCIA DE CÁLCULO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DOS RESULTADOS DE TERMOGRAVIMETRIA

A decomposição térmica do hidróxido de cálcio ocorre de acordo com a reação:



Dessa forma, a quantidade de hidróxido de cálcio (CH) pode calculada a partir da perda de massa que ocorre durante a decomposição da fase (PMCH), pelo emprego da equação:

$$\text{CH}(\%) = \text{PMCH}(\%) \times \frac{\text{MMC}_{\text{Ca(OH)}_2}}{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (\text{A2.15})$$

- onde:
- $\text{PMCH}(\%)$ é a massa de água liberada na decomposição térmica da fase (expressa em % em relação à massa de resíduo calcinado do cimento);
 - $\text{MMC}_{\text{Ca(OH)}_2}$ é a massa molar do hidróxido de cálcio, e vale 74;
 - $\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa molar da água, e vale 18.

Logo, $\frac{\text{MMC}_{\text{Ca(OH)}_2}}{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}}$ é uma relação entre essas massas molares, e vale 4,11.

Tabela A2.1 - Temperaturas de decomposição a partir das curvas DTA

% HEC	% EVA	Idade (dias)	Tipo de cura	TH (°C) ^a	TCH (°C) ^b	TCC (°C) ^c
0	0	3	seca	115,1	474,3	735,5
0	0	3	seca	113,4	475,9	739,8
0	10	3	mista	109,2	460,8	776,5
0	10	3	mista	111,6	464,5	784,0
0	20	3	seca	109,3	459,3	772,3
0	20	3	seca	109,9	460,3	771,1
0,5	0	3	mista	110,4	473,9	745,0
0,5	0	3	mista	113,9	471,4	741,6
0,5	10	3	mista	113,2	465,5	780,1
0,5	10	3	mista	111,0	463,2	783,1
0,5	10	3	seca	111,5	463,1	786,7
0,5	10	3	seca	115,0	468,1	788,8
0,5	20	3	mista	111,3	463,2	784,0
0,5	20	3	mista	113,5	460,9	785,7
1	0	3	seca	113,2	470,8	741,2
1	0	3	seca	111,8	469,5	741,1
1	10	3	mista	113,4	464,5	784,9
1	10	3	mista	110,4	460,9	783,0
1	20	3	seca	111,1	462,8	772,7
1	20	3	seca	113,0	460,3	762,3
0	0	28	seca	115,5	479,0	736,1
0	0	28	seca	112,6	476,4	721,9
0	10	28	mista	112,6	478,2	780,1
0	10	28	mista	113,7	476,9	781,6
0	20	28	seca	111,9	464,7	788,6
0	20	28	seca	110,1	465,2	787,2
0,5	0	28	mista	114,3	475,2	733,3
0,5	0	28	mista	114,1	474,7	735,6
0,5	10	28	mista	116,0	476,1	779,5
0,5	10	28	mista	114,6	468,9	778,5
0,5	10	28	seca	115,4	468,4	783,8
0,5	10	28	seca	119,1	471,2	782,8
0,5	20	28	mista	113,9	471,5	788,1
0,5	20	28	mista	113,4	472,7	794,9
1	0	28	seca	113,8	474,7	739,4
1	0	28	seca	114,3	473,0	743,8
1	10	28	mista	117,0	474,1	790,5
1	10	28	mista	114,0	468,7	782,8
1	20	28	seca	115,6	465,3	793,0
1	20	28	seca	112,0	467,7	787,9
0	0	90	seca	110,2	473,2	731,3
0	0	90	seca	112,6	476,0	735,9
0	10	90	mista	117,2	470,5	786,0
0	10	90	mista	118,0	471,9	788,6
0	20	90	seca	111,4	464,1	778,3
0	20	90	seca	113,1	466,7	785,1
0,5	0	90	mista	114,5	478,4	731,7
0,5	0	90	mista	116,3	482,1	738,7
0,5	10	90	mista	116,9	471,1	793,2
0,5	10	90	mista	115,2	468,2	789,2
0,5	10	90	seca	115,6	472,5	788,8
0,5	10	90	seca	111,7	462,8	777,9
0,5	20	90	mista	112,9	464,7	779,1
0,5	20	90	mista	116,7	469,2	787,9
1	0	90	seca	114,6	473,8	738,1
1	0	90	seca	114,5	476,5	738,0
1	10	90	mista	115,5	471,4	790,2
1	10	90	mista	116,5	470,3	792,9
1	20	90	seca	116,3	466,1	796,7
1	20	90	seca	114,0	463,9	792,8

^a TH = temperatura de liberação da água evaporável

^b TCH = temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio

^c TCC = temperatura de decomposição das fases carbonáticas

Tabela A2.2 – Dados referentes à perda de massa das amostras submetidas às análises térmicas e resultados do cálculo da A_{170} .

HEC (%)	EVA (%)	IDADE (dias)	Tipo de cura	Massa da amostra (mg)			HEC _{CO₂} (%)	EVA _{CO₂} (%)	A	Massa de cimento (mg)		mi _{HEC} (mg)	mi _{EVA} (mg)	mi _{inertes secos} (mg)	m _{água} (mg)	m _{AL} (mg)	m _{A170} (mg)	A ₁₇₀ (%)
				inicial	perda	final				inicial	final							
0	0	3	seca	33,5	-6,626	26,874	0	0	0,968	27,772	26,874	0	0	27,772	2,853	2,875	10,700	
0	0	3	seca	35,0	-6,627	28,373	0	0	0,968	29,321	28,373	0	0	29,321	2,820	2,859	10,078	
0	10	3	mista	29,3	-7,550	21,750	0	0,108	0,978	22,231	21,513	0	2,401	24,632	4,668	2,145	9,969	
0	10	3	mista	34,3	-8,351	25,949	0	0,108	0,978	26,523	25,666	0	2,864	29,388	4,912	2,602	9,901	
0	20	3	seca	30,2	-9,285	20,915	0	0,216	0,989	21,147	20,484	0	4,568	25,715	4,485	2,033	9,933	
0,5	0	3	mista	32,5	-6,282	26,218	0,0051	0	0,968	27,081	26,205	0,138	0	27,143	3,957	2,194	8,163	
0,5	0	3	mista	30,2	-6,017	24,183	0,0051	0	0,968	24,980	24,171	0,127	0	27,219	5,281	2,501	10,609	
0,5	10	3	mista	32,3	-9,582	22,718	0,0051	0,108	0,979	23,210	22,460	0,118	2,507	25,935	6,465	3,983	11,869	
0,5	10	3	mista	31,7	-8,174	23,526	0,0051	0,108	0,979	24,035	23,258	0,123	2,596	26,754	4,946	2,617	10,015	
0,5	10	3	seca	32,0	-8,095	23,905	0,0051	0,108	0,979	24,423	23,633	0,124	2,638	27,185	4,815	2,898	8,112	
0,5	10	3	seca	33,8	-8,463	25,337	0,0051	0,108	0,979	25,886	25,049	0,132	2,796	28,813	4,987	2,959	8,095	
0,5	20	3	mista	29,6	-9,663	19,937	0,0051	0,216	0,989	20,149	19,498	0,103	4,352	24,604	5,296	3,230	10,596	
0,5	20	3	mista	33,1	-9,562	23,538	0,0051	0,216	0,989	23,788	23,019	0,121	5,138	29,048	4,052	2,703	8,339	
1	0	3	seca	31,0	-6,350	24,65	0,0103	0	0,969	25,449	24,626	0,262	0	25,711	5,289	2,840	9,945	
1	0	3	seca	33,3	-6,699	26,601	0,0103	0	0,969	27,463	26,575	0,283	0	27,746	5,554	2,961	9,758	
1	10	3	mista	34,0	-8,000	26,000	0,0103	0,108	0,979	26,550	25,692	0,273	2,867	29,691	4,309	2,884	5,547	
1	10	3	mista	29,8	-7,237	22,563	0,0103	0,108	0,979	23,040	22,296	0,237	2,488	25,766	4,034	2,459	7,064	
1	20	3	seca	33,0	-10,013	22,987	0,0103	0,216	0,990	23,220	22,470	0,239	5,016	28,475	4,525	2,651	8,339	
1	20	3	seca	32,6	-10,045	22,555	0,0103	0,216	0,990	22,784	22,048	0,235	4,921	27,940	4,660	2,265	10,862	
0	0	28	seca	35,1	-7,217	27,883	0	0	0,968	28,814	27,883	0	0	28,814	6,286	2,925	3,361	
0	0	28	seca	33,3	-6,944	26,356	0	0	0,968	27,236	26,356	0	0	27,236	6,064	2,879	3,185	
0	10	28	mista	31,4	-7,362	24,038	0	0,108	0,978	24,570	23,776	0	2,654	27,223	4,176	2,379	7,559	
0	10	28	mista	30,9	-7,790	23,110	0	0,108	0,978	23,621	22,858	0	2,551	26,173	4,727	2,684	8,939	
0	20	28	seca	31,0	-8,606	22,394	0	0,216	0,989	22,643	21,911	0	4,891	27,533	3,466	2,267	1,199	
0	20	28	seca	29,1	-8,304	20,796	0	0,216	0,989	21,027	20,347	0	4,542	25,569	3,531	2,152	1,379	
0,5	0	28	mista	33,1	-6,902	26,198	0,0051	0	0,968	27,060	26,185	0,138	0	27,198	5,902	2,701	3,201	
0,5	0	28	mista	30,0	-6,164	23,836	0,0051	0	0,968	24,620	23,826	0,126	0	24,746	5,254	2,436	2,818	
0,5	10	28	mista	37,7	-9,059	28,641	0,0051	0,108	0,979	29,261	28,315	0,149	3,160	32,570	5,129	2,996	2,133	
0,5	10	28	mista	29,5	-7,887	21,613	0,0051	0,108	0,979	22,081	21,367	0,113	2,385	24,578	4,922	2,603	2,319	
0,5	10	28	seca	35,1	-9,378	25,722	0,0051	0,108	0,979	26,279	25,429	0,134	2,838	29,251	5,849	3,107	2,742	
0,5	10	28	seca	35,8	-9,693	26,107	0,0051	0,108	0,979	26,672	25,810	0,136	2,881	29,689	6,111	3,079	3,032	
0,5	20	28	mista	33,0	-9,847	23,153	0,0051	0,216	0,989	23,399	22,643	0,119	5,054	28,573	4,427	2,773	1,654	
0,5	20	28	mista	30,0	-9,738	20,262	0,0051	0,216	0,989	20,478	19,816	0,104	4,423	25,005	4,995	2,426	2,569	
1	0	28	seca	32,5	-6,704	25,796	0,0103	0	0,969	26,632	25,771	0,274	0	26,906	5,594	2,556	3,038	
1	0	28	seca	32,3	-6,620	25,680	0,0103	0	0,969	26,512	25,655	0,273	0	26,785	5,515	2,512	3,003	
1	10	28	mista	34,8	-9,455	25,345	0,0103	0,108	0,979	25,881	25,045	0,267	2,795	28,943	5,857	2,946	2,911	
1	10	28	mista	29,4	-7,717	21,683	0,0103	0,108	0,979	22,142	21,426	0,228	2,391	24,761	4,639	2,487	2,152	

Tabela A2.2 – Dados referentes à perda de massa das amostras submetidas às análises térmicas e resultados do cálculo da A₁₇₀ (cont.).

HEC (%)	EVA (%)	IDADE (dias)	Tipo de cura	Massa da amostra (mg)			HEC _{CORR} (%)	EVA _{CORR} (%)	A	Massa de cimento (mg)		mi _{HEC} (mg)	mi _{EVA} (mg)	mi _{materiais secos} (mg)	m _{água} (mg)	m _{AL} (mg)	m _{A170} (mg)	A ₁₇₀ (%)
				inicial	perda	final				inicial	final							
1	20	28	seca	31,5	-9,588	21,912	0,0103	0,216	0,990	22,134	21,419	0,228	4,761	27,144	4,356	2,491	1,865	8,709
1	20	28	seca	27,1	-8,172	18,928	0,0103	0,216	0,990	19,120	18,502	0,197	4,130	23,447	3,653	2,103	1,550	8,376
0	0	90	seca	29,1	-5,687	23,413	0	0	0,968	24,195	23,413	0	0	24,195	4,905	2,095	2,810	12,002
0	0	90	seca	31,8	-6,485	25,315	0	0	0,968	26,160	25,315	0	0	26,160	5,639	2,526	3,113	12,299
0	10	90	mista	33,5	-9,526	23,974	0	0,108	0,978	24,505	23,713	0	2,646	27,151	6,348	3,088	3,261	13,751
0	10	90	mista	33,2	-8,655	24,545	0	0,108	0,978	25,088	24,277	0	2,709	27,798	5,402	2,763	2,639	10,871
0	20	90	seca	26,5	-7,967	18,533	0	0,216	0,989	18,739	18,133	0	4,048	22,787	3,713	2,164	1,549	8,545
0	20	90	seca	33,3	-9,687	23,613	0	0,216	0,989	23,875	23,104	0	5,157	29,032	4,267	2,562	1,705	7,382
0,5	0	90	mista	30,8	-7,051	23,749	0,0051	0	0,968	24,530	23,738	0,125	0	24,656	6,144	2,599	3,545	14,936
0,5	0	90	mista	34,8	-8,351	26,449	0,0051	0	0,968	27,319	26,436	0,139	0	27,459	7,341	3,018	4,323	16,354
0,5	10	90	mista	33,5	-10,014	23,486	0,0051	0,108	0,979	23,994	23,219	0,122	2,591	26,708	6,792	3,129	3,663	15,775
0,5	10	90	mista	30,2	-9,109	21,091	0,0081	0,108	0,979	21,548	20,851	0,110	2,327	23,985	6,215	2,979	3,236	15,521
0,5	10	90	seca	31,1	-9,018	22,082	0,0051	0,108	0,979	22,560	21,831	0,115	2,436	25,112	5,988	2,786	3,202	14,669
0,5	10	90	seca	30,9	-8,539	22,361	0,0051	0,108	0,979	22,950	22,209	0,117	2,479	25,546	5,454	2,601	2,853	12,846
0,5	20	90	mista	30,3	-9,778	20,522	0,0051	0,216	0,989	20,740	20,070	0,106	4,480	25,326	4,974	2,743	2,231	11,116
0,5	20	90	mista	31,3	-9,854	21,446	0,0051	0,216	0,989	21,674	20,974	0,110	4,682	26,466	4,834	2,76	2,074	9,887
1	0	90	seca	32,1	-7,226	24,874	0,0103	0	0,969	25,680	24,850	0,264	0	25,944	6,156	2,616	3,539	14,244
1	0	90	seca	34,7	-7,814	26,886	0,0103	0	0,969	27,757	26,860	0,286	0	28,043	6,657	2,715	3,942	14,676
1	10	90	mista	31,3	-9,209	22,091	0,0103	0,108	0,979	22,558	21,829	0,232	2,436	25,227	6,073	2,838	3,235	14,819
1	10	90	mista	31,7	-9,291	22,409	0,0103	0,108	0,979	22,883	22,143	0,236	2,471	25,590	6,110	2,817	3,293	14,870
1	20	90	seca	30,8	-10,063	20,737	0,0103	0,216	0,990	20,948	20,271	0,216	4,625	25,688	5,112	2,563	2,549	12,575
1	20	90	seca	33,4	-11,139	22,261	0,0103	0,216	0,990	22,487	21,760	0,232	4,857	27,576	5,824	2,853	2,971	13,654

Tabela A2.3 - Teores de hidróxido de cálcio, água liberada a partir de 170°C e perda de massa por decomposição de fases carbonáticas determinados a partir da termogravimetria.

% HEC	% EVA	Idade (dias)	Tipo de cura	%CH ^a	%PMCC ^b	%A ₁₇₀ ^c
0	0	3	seca	18,44407	1,991	10,69959
0	0	3	seca	18,36774	1,946	10,07769
0	10	3	mista	10,7178	8,459	9,968774
0	10	3	mista	8,967461	8,21	9,000572
0	20	3	seca	6,52734	8,778	9,933268
0	20	3	seca	8,410322	8,774	8,163339
0,5	0	3	mista	18,08338	2,151	10,60917
0,5	0	3	mista	19,02697	2,208	11,86882
0,5	10	3	mista	11,21756	9,433	11,05136
0,5	10	3	mista	10,95598	9,679	10,01459
0,5	10	3	seca	8,191058	9,195	8,112515
0,5	10	3	seca	7,481996	8,888	8,095269
0,5	20	3	mista	9,654281	9,059	10,59564
0,5	20	3	mista	6,963207	9,198	5,860068
1	0	3	seca	16,07205	2,349	9,94548
1	0	3	seca	15,40363	2,207	9,758051
1	10	3	mista	7,918617	7,965	5,546578
1	10	3	mista	7,521091	8,917	7,063892
1	20	3	seca	7,535926	9,975	8,338888
1	20	3	seca	7,810753	10,734	10,86231
0	0	28	seca	20,85825	1,557	12,05289
0	0	28	seca	21,84876	1,848	12,08343
0	10	28	mista	8,67621	10,092	7,559545
0	10	28	mista	10,01607	10,199	8,939239
0	20	28	seca	7,22127	8,132	5,473439
0	20	28	seca	5,89785	8,083	6,777487
0,5	0	28	mista	20,92401	1,817	12,22413
0,5	0	28	mista	21,18294	1,418	11,82857
0,5	10	28	mista	8,89815	10,384	10,85169
0,5	10	28	mista	10,07772	11,47	10,85169
0,5	10	28	seca	9,71193	11,026	10,78256
0,5	10	28	seca	11,59431	11,227	11,74783
0,5	20	28	mista	11,74227	11,1	7,305057
0,5	20	28	mista	8,7543	12,358	12,96367
1	0	28	seca	17,49627	1,806	11,78792
1	0	28	seca	16,82223	2,044	11,70471
1	10	28	mista	9,71604	11,892	11,62324
1	10	28	mista	10,75998	11,059	10,0432
1	20	28	seca	9,65028	10,825	8,709061
1	20	28	seca	9,10776	10,197	8,376546
0	0	90	seca	19,76499	1,674	12,0019
0	0	90	seca	20,68152	2,062	12,29895
0	10	90	mista	13,81371	11,266	13,75146
0	10	90	mista	12,90129	10,43	10,87085
0	20	90	seca	8,72553	8,757	8,544702
0	20	90	seca	9,19818	9,448	7,381968
0,5	0	90	mista	23,39001	2,013	14,93591
0,5	0	90	mista	24,26955	1,883	16,35387
0,5	10	90	mista	11,64774	12,952	15,77475
0,5	10	90	mista	13,10679	12,541	15,52105
0,5	10	90	seca	8,69676	13,092	14,66892
0,5	10	90	seca	13,86303	10,746	12,84616
0,5	20	90	mista	9,62562	10,155	11,116
0,5	20	90	mista	10,48461	10,188	9,887081
1	0	90	seca	19,92939	1,926	14,24369
1	0	90	seca	19,85952	1,916	14,67596
1	10	90	mista	12,25602	13,295	14,81931
1	10	90	mista	14,68092	12,013	14,87029
1	20	90	seca	10,44351	12,663	12,5746
1	20	90	seca	11,74638	11,945	13,65368

^a%CH = teor de Ca(OH)₂, referente à massa calcinada de cimento

^b% A₁₇₀ = teor de água liberada a partir de 170°C, referente à massa calcinada de cimento

^c% PMCC = perda de massa por decomposição de fases carbonáticas, referente à massa calcinada da amostra (esse valor inclui a perda de massa dos carbonatos presentes no cimento e no EVA)

Tabela A2.4 – Dados referentes à decomposição térmica do hidróxido de cálcio e das fases carbonáticas

HEC (%)	EVA (%)	Idade (dias)	Tipo de cura	PF (%) ^a	Reação de decomposição do hidróxido de cálcio				Reação de decomposição das fases carbonáticas			
					T inicial ^b	T final ^b	Δm (mg)	Δm (%) ^c	T inicial ^b	T final ^b	Δm (mg)	Δm (%) ^d
0	0	3	seca	24,66	421,72	488,82	-1,206	-4,488	683,90	758,81	-0,532	-1,980
0	0	3	seca	23,36	416,97	490,31	-1,268	-4,469	682,24	757,13	-0,556	-1,960
0	10	3	mista	34,71	418,46	471,84	-0,758	-3,524	613,12	795,22	-2,349	-10,800
0	10	3	mista	32,18	410,96	474,83	-0,694	-2,704	619,70	805,06	-2,702	-10,413
0	20	3	seca	44,39	422,81	466,68	-0,503	-2,458	714,22	797,25	-1,843	-8,812
0	20	3	seca	40,88	433,36	466,19	-0,490	-2,269	711,65	796,08	-1,911	-8,656
0,5	0	3	mista	23,96	423,11	489,30	-1,153	-4,400	680,52	759,00	-0,563	-2,147
0,5	0	3	mista	24,98	420,91	486,58	-1,119	-4,629	683,60	755,53	-0,53	-2,192
0,5	10	3	mista	42,18	414,12	475,09	-0,773	-3,442	615,78	809,63	-2,698	-11,876
0,5	10	3	mista	34,74	419,68	473,99	-0,708	-3,044	685,00	795,16	-2,282	-9,700
0,5	10	3	seca	33,86	420,86	472,45	-0,531	-2,247	697,59	797,65	-2,126	-8,894
0,5	10	3	seca	33,40	426,83	476,77	-0,493	-1,968	704,61	809,17	-2,252	-8,888
0,5	20	3	mista	48,47	422,01	475,17	-0,619	-3,175	717,51	800,38	-1,806	-9,059
0,5	20	3	mista	40,62	420,90	475,41	-0,641	-2,785	718,36	810,25	-2,166	-9,202
1	0	3	seca	25,76	422,29	496,75	-0,963	-3,910	682,92	762,04	-0,567	-2,300
1	0	3	seca	25,18	423,87	486,53	-0,996	-3,748	688,60	760,65	-0,596	-2,241
1	10	3	mista	30,77	413,88	474,74	-0,576	-2,242	708,81	818,05	-2,093	-8,050
1	10	3	mista	32,07	435,88	474,82	-0,457	-2,050	694,46	797,26	-1,952	-8,651
1	20	3	seca	43,56	410,11	468,19	-0,607	-2,701	687,93	797,80	-2,413	-10,497
1	20	3	seca	44,54	409,04	460,30	-0,719	-3,261	688,9	796,18	-2,433	-10,787
0	0	28	seca	20,56	430,17	495,96	-1,415	-5,075	677,68	751,31	-0,515	-1,847
0	0	28	seca	20,85	425,54	495,77	-1,401	-5,316	673,69	743,92	-0,475	-1,802
0	10	28	mista	23,45	438,54	483,43	-0,502	-2,111	669,22	796,17	-2,392	-9,951
0	10	28	mista	25,21	437,17	484,08	-0,557	-2,437	674,81	798,32	-2,336	-10,108
0	20	28	seca	27,76	430,25	475,41	-0,385	-1,757	726,15	807,13	-1,735	-7,748
0	20	28	seca	28,54	440,30	473,13	-0,292	-1,435	715,46	803,01	-1,681	-8,083
0,5	0	28	mista	20,85	420,41	500,15	-1,333	-5,091	678,37	754,98	-0,498	-1,901
0,5	0	28	mista	20,55	421,88	501,00	-1,228	-5,154	677,87	749,24	-0,404	-1,695
0,5	10	28	mista	24,03	440,98	485,71	-0,613	-2,165	680,03	801,86	-2,943	-10,275
0,5	10	28	mista	26,74	429,05	480,54	-0,524	-2,452	677,16	798,88	-2,486	-11,502
0,5	10	28	seca	26,72	432,20	479,02	0,601	2,363	700,63	805,19	-2,659	-10,337
0,5	10	28	seca	27,08	430,29	481,69	-0,728	-2,821	685,73	808,78	-2,821	-10,806
0,5	20	28	mista	29,84	433,31	483,25	-0,647	-2,857	712,65	817,21	-2,573	-11,113
0,5	20	28	mista	32,46	445,09	480,77	-0,422	-2,130	705,71	853,08	-2,847	-14,051
1	0	28	seca	20,63	428,51	488,02	-1,097	-4,257	635,24	755,84	-0,888	-3,442
1	0	28	seca	20,50	433,41	492,59	-1,050	-4,093	624,99	758,93	-0,963	-3,750
1	10	28	mista	27,17	445,83	485,00	-0,592	-2,364	671,41	803,00	-3,049	-12,030
1	10	28	mista	26,25	428,41	479,71	-0,561	-2,618	688,02	796,84	-2,410	-11,115
1	20	28	seca	30,44	434,57	476,54	-0,503	-2,348	715,91	816,94	-2,364	-10,789
1	20	28	seca	30,15	436,46	477,19	-0,410	-2,216	715,33	807,77	-1,943	-10,265
0	0	90	seca	19,54	430,06	486,85	-1,126	-4,809	677,18	743,19	-0,402	-1,717
0	0	90	seca	20,39	427,85	495,08	-1,274	-5,033	673,34	749,95	-0,484	-1,912
0	10	90	mista	28,44	436,83	480,52	-0,797	-3,361	669,33	800,4	-2,716	-11,329
0	10	90	mista	26,07	431,46	485,34	-0,762	-3,139	682,38	802,45	-2,552	-10,397
0	20	90	seca	30,06	435,62	471,57	-0,385	-2,123	699,83	795,2	-1,745	-9,416
0	20	90	seca	29,09	428,35	476,53	-0,517	-2,238	711,23	807,59	-2,240	-9,486
0,5	0	90	mista	22,89	424,35	493,01	-1,351	-5,691	670,89	742,67	-0,477	-2,009
0,5	0	90	mista	24,00	423,56	497,05	-1,561	-5,905	676,85	747,20	-0,540	-2,042
0,5	10	90	mista	29,89	438,39	482,08	-0,658	-2,834	694,29	803,52	-2,992	-12,740
0,5	10	90	mista	30,16	424,72	477,88	-0,665	-3,189	676,78	801,55	-2,607	-12,361
0,5	10	90	seca	29,00	446,15	480,48	-0,462	-2,116	673,97	803,49	-2,785	-12,612
0,5	10	90	seca	27,63	428,57	477,13	-0,749	-3,373	657,27	795,11	-2,318	-10,366
0,5	20	90	mista	32,27	429,42	477,89	-0,470	-2,342	712,44	795,31	-2,078	-10,126
0,5	20	90	mista	31,48	434,96	477,02	-0,535	-2,551	712,21	805,66	-2,179	-10,160
1	0	90	seca	22,51	425,59	489,45	-1,205	-4,849	674,79	746,43	-0,510	-2,050
1	0	90	seca	22,52	431,93	498,77	-1,298	-4,832	693,07	750,59	-0,507	-1,886
1	10	90	mista	29,42	438,04	481,64	-0,651	-2,982	666,97	805,58	-2,925	-13,241
1	10	90	mista	29,31	426,69	481,41	-0,791	-3,572	695,61	806,62	-2,698	-12,040
1	20	90	seca	32,67	437,29	476,30	-0,515	-2,541	722,86	860,19	-2,677	-12,909
1	20	90	seca	33,35	410,37	479,04	-0,622	-2,858	725,63	836,44	-2,559	-11,495

^a Perda ao fogo referente à massa de amostra calcinada

^b Temperaturas determinadas a partir das curvas DTG

^c Perda de massa em relação à massa de cimento calcinado

^d Perda de massa em relação à massa de amostra calcinada

SEQÜÊNCIA DE CÁLCULO DO TEOR DE FASES ANIDRAS A PARTIR DOS RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O cálculo do teor de fases anidras foi feito pelo emprego da equação de Chung:

$$MFA_{am} = \frac{Mc}{k} \cdot \frac{IFA_{2,74}}{IC_{2,55}}, \quad (A3.1)$$

onde: MFA_{am} = teor de fases anidras na amostra (% em massa)

Mc = teor de coríndon na amostra (% em massa)

$IFA_{2,74}$ = intensidade dos raios-X difratados pelo plano cristalográfico com $d = 2,74 \text{ \AA}$ da alita e belita na amostra (em c.p.s.)

$IC_{2,55}$ = intensidade dos raios-X difratados pelo plano cristalográfico com $d = 2,55 \text{ \AA}$ do coríndon na amostra (em c.p.s.)

k = constante

Como a amostra analisada contém o padrão interno (coríndon), deve-se aplicar uma correção ao resultado da equação (A3.1) para que seja representado como um percentual da massa da pasta, excluindo-se o padrão interno, que está presente em quantidades variáveis nas amostras. Logo, tem-se:

$$MFA_p = \frac{MFA_{am}}{M_p}, \quad (A3.2)$$

onde: MFA_p = teor de fases anidras na pasta (% em massa)

M_p = teor de pasta na amostra (% em massa)

Entretanto, a quantidade de fases anidras deve ser expressa em função do teor de cimento, já que as pastas possuem os aditivos poliméricos na sua composição. Conforme já comentado, a representação deve ser feita em função da massa de resíduo calcinado do cimento para minimizar os erros relativos à presença de água nas pastas. Assim, deseja-se determinar $MFA_{mf_{cim}}$ (%), que é o teor de fases anidras relativamente à massa de resíduo calcinado do cimento.

Para tanto, a massa inicial da pasta, denominada mi_{am} , deve ser correlacionada com a massa de resíduo calcinado de cimento, denominado mf_{cim} .

A partir da equação (A2.7), apresentada no Anexo 2, tem-se que:

$$mf_{am} = mi_{cim} \times A \quad (A3.3)$$

Além disso, tem-se que:

$$Y(\%) = \frac{mf_{cim}}{mf_{am}} (\times 100), \quad (A3.4)$$

onde $Y(\%)$ é percentual de resíduo calcinado da pasta que é oriundo do cimento (em massa), que é calculado a partir dos dados da Tabela A2.4.

Sabe-se que:

$$mi_{am} = mf_{am} \times (1 + PF_{am}) \quad (A3.5)$$

Substituindo-se (A3.4) em (A3.5), fica:

$$mi_{am} = \frac{mf_{cim}}{Y} \times (1 + PF_{am}) \quad (A3.6)$$

Logo,

$$mf_{cim} = mi_{am} \times \frac{Y}{1 + PF_{am}} \quad (A3.7)$$

Assim,

$$MFA_{mf_{cim}} = MFA_p \times \frac{1 + PF_{am}}{Y}, \quad (A3.8)$$

sendo que PF_{am} é calculado a partir dos dados da Tabela A2.4.

Cabe salientar que o teor de fases anidras é representada em função da constante k da equação de Chung (equação A3.1).

SEQÜÊNCIA DE CÁLCULO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DOS RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O cálculo do teor de hidróxido de cálcio foi feito pelo emprego da equação de Chung:

$$MCH_{am} = \frac{Mc}{k} \cdot \frac{ICH}{IC}, \quad (A3.9)$$

onde: MCH_{am} = teor de hidróxido de cálcio na amostra (% em massa)

Mc = teor de coríndon na amostra (% em massa)

ICH = intensidade dos raios-X difratados pelo plano cristalográfico com $d=2,63$ ou $3,11\text{Å}$ do hidróxido de cálcio na amostra (em c.p.s.), ou área do pico difratado pelo plano com $d=3,11\text{Å}$

IC = intensidade dos raios-X difratados pelo plano cristalográfico com $d=2,55$ ou $3,48\text{Å}$ do coríndon na amostra (em c.p.s.), ou área do pico difratado pelo plano com $d=3,48\text{Å}$

k = constante

Como a amostra analisada contém o padrão interno (coríndon), deve-se aplicar uma correção ao resultado da equação (A3.9) para que seja representado como um percentual da massa da pasta, excluindo-se o padrão interno, que está presente em quantidades variáveis nas amostras. Logo, tem-se:

$$MCH_p = \frac{MCH_{am}}{M_p}, \quad (A3.10)$$

onde: MCH_p = teor de fases anidras na pasta (% em massa)

M_p = teor de pasta na amostra (% em massa)

Entretanto, a quantidade de hidróxido de cálcio deve ser expressa em função do teor de cimento, já que as pastas possuem os aditivos poliméricos na sua composição. Conforme já comentado, a representação deve ser feita em função da massa de resíduo calcinado do cimento para minimizar os erros relativos à presença de água nas pastas. Assim, deseja-se determinar $MCH_{mf_{cim}}$ (%), que é o teor de Ca(OH)_2 relativamente à massa de resíduo calcinado do cimento.

Para tanto, a massa inicial da pasta, denominada mi_{am} , deve ser correlacionada com a massa de resíduo calcinado de cimento, denominado mf_{cim} .

A partir da equação (A2.7), apresentada no Anexo 2, tem-se que:

$$mf_{am} = mi_{cim} \times A \quad (A3.11)$$

Além disso, tem-se que:

$$Y(\%) = \frac{mf_{cim}}{mf_{am}} (\times 100), \quad (A3.12)$$

onde $Y(\%)$ é percentual de resíduo calcinado da pasta que é oriundo do cimento (em massa), que é calculado a partir dos dados da Tabela A2.4.

Sabe-se que:

$$mi_{am} = mf_{am} \times (1 + PF_{am}) \quad (A3.13)$$

Substituindo-se (A3.12) em (A3.13), fica:

$$mi_{am} = \frac{mf_{cim}}{Y} \times (1 + PF_{am}) \quad (A3.14)$$

Logo,

$$mf_{cim} = mi_{am} \times \frac{Y}{1 + PF_{am}} \quad (A3.15)$$

Assim,

$$MCH_{mf_{cim}} = MCH_p \times \frac{1 + PF_{am}}{Y}, \quad (A3.16)$$

sendo que PF_{am} é calculado a partir dos dados da Tabela A2.4.

Tabela A3.1 - Dados para cálculo do teor de fases anidras a partir dos resultados de DRX*

CIMENTO ANIDRO	Mc (%)	Mp (%)	IC _{2,55} (c.p.s.)	IFA _{2,74} (c.p.s.)	MFA _{am} (%/k)	MFA _p (%/k)	PF _{am} (%)	Y(%)	MFA _{mfam} (%/k)
Amostra 1	32,176	67,824	4557	3249	22,940	33,824	3,34	100,000	34,953
Amostra 2	32,176	67,824	4653	2873	19,867	29,292	3,34	100,000	30,271

PASTAS				Mc (%)	Mp (%)	IC _{2,55} (c.p.s.)	IFA _{2,74} (c.p.s.)	MFA _{am} (%/k)	MFA _p (%/k)	PF _{am} (%)	Y(%)	MFA _{mfam} (%/k)
HEC (%)	EVA (%)	IDADE (dias)	CURA									
0	0	3	seca	14,269	85,731	1994	1165	8,337	9,724	24,66	100,000	12,122
0	0	3	seca	14,269	85,731	1917	1190	8,858	10,332	23,36	100,000	12,745
0	10	3	mista	14,256	85,744	2028	1365	9,595	11,191	34,71	98,910	15,241
0	10	3	mista	14,256	85,744	2056	1323	9,173	10,699	32,18	98,910	14,297
0	20	3	seca	14,16	85,84	2537	1444	8,060	9,389	44,39	97,843	13,856
0	20	3	seca	14,16	85,84	2564	1476	8,151	9,496	40,88	97,843	13,673
0,5	0	3	mista	14,338	85,662	1927	1126	8,378	9,780	23,96	99,952	12,130
0,5	0	3	mista	14,338	85,662	1998	1131	8,116	9,475	24,88	99,952	11,838
0,5	10	3	mista	14,711	85,289	2134	1495	10,306	12,084	42,18	98,863	17,378
0,5	10	3	mista	14,711	85,289	2196	1535	10,283	12,057	34,74	98,863	16,432
0,5	10	3	seca	14,551	85,449	1994	1642	11,982	14,023	33,86	98,863	18,987
0,5	10	3	seca	14,551	85,449	2040	1576	11,241	13,156	33,4	98,863	17,751
0,5	20	3	mista	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	20	3	mista	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0	3	seca	14,351	85,649	1921	1401	10,466	12,220	25,76	99,903	15,383
1	0	3	seca	14,351	85,649	1961	1397	10,224	11,937	25,18	99,903	14,957
1	10	3	mista	14,624	85,376	2028	1753	12,641	14,806	30,77	98,815	19,594
1	10	3	mista	14,624	85,376	2040	1784	12,789	14,979	32,07	98,815	20,021
1	20	3	seca	14,702	85,298	2199	1759	11,760	13,787	43,56	97,751	20,248
1	20	3	seca	14,702	85,298	2174	1798	12,159	14,255	44,54	97,751	21,078
0	0	28	seca	14,299	85,701	2249	541	3,440	4,014	25,88	100,000	5,052
0	0	28	seca	14,299	85,701	2186	541	3,539	4,129	26,35	100,000	5,217
0	10	28	mista	14,2	85,8	1981	779	5,584	6,508	30,63	98,910	8,595
0	10	28	mista	14,2	85,8	2081	826	5,636	6,569	33,71	98,910	8,880
0	20	28	seca	14,099	85,901	2551	755	4,173	4,858	38,43	97,843	6,873
0	20	28	seca	14,099	85,901	2603	777	4,209	4,899	39,93	97,843	7,007
0,5	0	28	mista	14,379	85,621	1976	571	4,155	4,853	26,34	99,952	6,134
0,5	0	28	mista	14,379	85,621	1985	558	4,042	4,721	25,86	99,952	5,945
0,5	10	28	mista	14,541	85,549	2167	534	3,583	4,189	31,63	98,863	5,577
0,5	10	28	mista	14,541	85,549	2167	564	3,785	4,424	36,49	98,863	6,108
0,5	10	28	seca	14,396	85,604	2215	666	4,329	5,056	36,46	98,863	6,979
0,5	10	28	seca	14,396	85,604	2158	698	4,656	5,439	37,13	98,863	7,545
0,5	20	28	mista	14,496	85,504	2580	541	3,040	3,555	42,53	97,797	5,181
0,5	20	28	mista	14,496	85,504	2510	561	3,240	3,789	48,06	97,797	5,737
1	0	28	seca	14,54	85,46	2410	601	3,626	4,243	25,99	99,903	5,351
1	0	28	seca	14,54	85,46	2470	665	3,915	4,581	25,78	99,903	5,767
1	10	28	mista	13,878	86,122	2007	586	4,052	4,705	37,31	98,815	6,538
1	10	28	mista	13,878	86,122	2005	627	4,340	5,039	35,59	98,815	6,915
1	20	28	seca	14,393	85,607	2324	686	4,249	4,963	43,76	97,751	7,299
1	20	28	seca	14,393	85,607	2256	683	4,357	5,090	43,17	97,751	7,455

Tabela A3.1 - Dados para cálculo do teor de fases anidras a partir dos resultados de DRX*
(cont.)

PASTAS				Mc (%)	Mp (%)	IC _{2,55} (c.p.s.)	IFA _{2,74} (c.p.s.)	MFA _{am} (%/k)	MFA _p (%/k)	PF _{am} (%)	Y(%)	MFA _{mfam} (%/k)
HEC (%)	EVA (%)	IDADE (dias)	CURA									
0	0	90	seca	14,636	85,364	2422	511	3,088	3,617	24,29	100,000	4,496
0	0	90	seca	14,636	85,364	2322	523	3,297	3,862	25,62	100,000	4,851
0	10	90	mista	14,441	85,559	2140	607	4,096	4,787	39,73	98,910	6,763
0	10	90	mista	14,441	85,559	2091	473	3,267	3,818	35,26	98,910	5,221
0	20	90	seca	14,41	85,59	2530	782	4,454	5,204	42,99	97,843	7,605
0	20	90	seca	14,41	85,59	2541	790	4,480	5,234	41,02	97,843	7,544
0,5	0	90	mista	13,998	86,002	2084	385	2,586	3,007	29,69	99,952	3,902
0,5	0	90	mista	13,998	86,002	2153	446	2,900	3,372	31,57	99,952	4,438
0,5	10	90	mista	14,502	85,498	2155	528	3,553	4,156	42,64	98,863	5,996
0,5	10	90	mista	14,502	85,498	2161	509	3,416	3,995	43,19	98,863	5,786
0,5	10	90	seca	14,411	85,589	2094	631	4,343	5,074	40,84	98,863	7,228
0,5	10	90	seca	14,411	85,589	2271	660	4,188	4,893	38,01	98,863	6,831
0,5	20	90	mista	14,055	85,945	2505	559	3,136	3,649	47,65	97,797	5,510
0,5	20	90	mista	14,055	85,945	2562	549	3,012	3,504	45,95	97,797	5,230
1	0	90	seca	14,318	85,682	2376	549	3,308	3,861	29,05	99,903	4,988
1	0	90	seca	14,318	85,682	2347	536	3,270	3,816	29,06	99,903	4,930
1	10	90	mista	14,217	85,783	2171	482	3,156	3,680	41,69	98,815	5,276
1	10	90	mista	14,217	85,783	2218	526	3,372	3,930	41,46	98,815	5,627
1	20	90	seca	14,818	85,182	2297	687	4,432	5,203	48,53	97,751	7,906
1	20	90	seca	14,818	85,182	2411	703	4,321	5,072	50,05	97,751	7,786

* Os dados tabelados foram obtidos experimentalmente ou a partir da seqüência de cálculo apresentada nas páginas 234 a 237.

Tabela A3.2 - Dados para cálculo do teor de hidróxido de cálcio a partir dos resultados de DRX*

PASTAS			Mc (%)	Mp (%)	A partir da intensidade do pico d=2,63Å do Ca(OH) ₂										A partir da intensidade do pico d=3,11Å do Ca(OH) ₂						A partir da área do pico d=3,11Å do Ca(OH) ₂					
HEC (%)	EVA (%)	IDADE (dias)			CURA	IC _{2,55} (c.p.s.)	ICH _{2,63} (c.p.s.)	MCH _{am} (%)	MCH _p (%)	MCH _{mficm} (%)	IC _{3,48} (c.p.s.)	ICH _{3,11} (c.p.s.)	MCH _{am} (%)	MCH _p (%)	MCH _{mficm} (%)	AC _{3,48}	ACH _{3,11}	MCH _{am} (%)	MCH _p (%)	MCH _{mficm} (%)						
0	0	3	seca	14,269	85,731	1994	1232	6,629	7,732	9,639	1270	212	4,670	5,448	6,791	194	58	4,960	5,786	7,213						
0	0	3	seca	14,269	85,731	1917	1227	6,867	8,010	9,881	1353	204	4,218	4,921	6,070	212	66	5,165	6,025	7,433						
0	10	3	mista	14,256	85,744	2028	821	4,339	5,061	6,893	1347	123	2,552	2,977	4,054	206	50	4,023	4,692	6,391						
0	10	3	mista	14,256	85,744	2056	774	4,035	4,706	6,289	1370	113	2,306	2,689	3,593	220	46	3,466	4,042	5,402						
0	20	3	seca	14,160	85,840	2537	437	1,834	2,136	3,153	1815	69	1,056	1,230	1,815	284	28	1,623	1,891	2,791						
0	20	3	seca	14,160	85,840	2564	516	2,143	2,496	3,594	1738	66	1,054	1,228	1,769	265	40	2,485	2,895	4,169						
0,5	0	3	mista	14,338	85,662	1927	1106	6,187	7,223	8,958	1282	189	4,145	4,838	6,001	178	48	4,496	5,248	6,509						
0,5	0	3	mista	14,338	85,662	1998	1204	6,496	7,584	9,475	1327	185	3,919	4,575	5,717	196	54	4,593	5,362	6,699						
0,5	10	3	mista	14,711	85,289	2134	910	4,717	5,530	7,953	1354	131	2,791	3,272	4,706	220	38	2,955	3,464	4,982						
0,5	10	3	mista	14,711	85,289	2196	991	4,992	5,852	7,976	1331	150	3,251	3,811	5,195	229	38	2,839	3,328	4,536						
0,5	10	3	seca	14,551	85,449	1994	1585	8,697	10,177	13,780	1209	218	5,145	6,021	8,152	206	56	4,600	5,383	7,288						
0,5	10	3	seca	14,551	85,449	2040	1566	8,399	9,829	13,262	1299	191	4,195	4,910	6,625	199	60	5,101	5,970	8,056						
0,5	20	3	mista	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
0,5	20	3	mista	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
1	0	3	seca	14,351	85,649	1921	1429	8,027	9,372	11,797	1231	270	6,172	7,206	9,071	176	48	4,551	5,314	6,689						
1	0	3	seca	14,351	85,649	1961	1435	7,896	9,219	11,551	1282	219	4,807	5,612	7,032	204	60	4,908	5,730	7,180						
1	10	3	mista	14,624	85,376	2028	1144	6,203	7,265	9,614	1258	285	6,496	7,609	10,070	189	49	4,409	5,164	6,834						
1	10	3	mista	14,624	85,376	2040	1277	6,883	8,062	10,775	1202	280	6,680	7,824	10,457	187	54	4,910	5,752	7,687						
1	20	3	seca	14,702	85,298	2199	1049	5,273	6,182	9,079	1408	171	3,501	4,105	6,028	225	41	3,115	3,652	5,364						
1	20	3	seca	14,702	85,298	2174	1035	5,263	6,170	9,123	1408	130	2,662	3,120	4,614	216	42	3,324	3,897	5,762						
0	0	28	seca	14,299	85,701	2249	1195	5,713	6,666	8,391	1391	248	4,999	5,833	7,342	223	59	4,399	5,133	6,461						
0	0	28	seca	14,299	85,701	2186	1186	5,833	6,806	8,600	1396	268	5,383	6,281	7,935	217	63	4,827	5,633	7,117						
0	10	28	mista	14,200	85,800	1981	1149	6,193	7,217	9,532	1213	211	4,843	5,645	7,455	198	67	5,587	6,512	8,600						
0	10	28	mista	14,200	85,800	2081	1143	5,864	6,835	9,239	1373	196	3,975	4,633	6,262	238	63	4,371	5,094	6,886						
0	20	28	seca	14,099	85,901	2551	686	2,851	3,319	4,695	1639	141	2,378	2,769	3,917	272	43	2,592	3,017	4,269						
0	20	28	seca	14,099	85,901	2603	605	2,464	2,868	4,102	1682	243	3,994	4,649	6,649	292	43	2,414	2,810	4,019						
0,5	0	28	mista	14,379	85,621	1976	940	5,143	6,007	7,593	1274	169	3,740	4,368	5,521	189	52	4,600	5,373	6,791						
0,5	0	28	mista	14,379	85,621	1985	949	5,169	6,037	7,601	1196	213	5,021	5,864	7,385	191	62	5,427	6,339	7,982						
0,5	10	28	mista	14,541	85,549	2167	723	3,648	4,264	5,677	1440	137	2,713	3,171	4,222	222	38	2,894	3,383	4,504						
0,5	10	28	mista	14,541	85,549	2167	702	3,542	4,140	5,716	1373	144	2,990	3,495	4,826	199	37	3,144	3,675	5,073						
0,5	10	28	seca	14,396	85,604	2215	1148	5,610	6,553	9,046	1461	223	4,309	5,033	6,947	237	66	4,662	5,446	7,517						
0,5	10	28	seca	14,396	85,604	2158	1124	5,638	6,586	9,135	1452	205	3,985	4,655	6,457	221	67	5,075	5,928	8,223						
0,5	20	28	mista	14,496	85,504	2580	1372	5,796	6,779	9,879	1609	274	4,840	5,661	8,250	262	66	4,246	4,966	7,237						

Tabela A3.2 - Dados para cálculo do teor de hidróxido de cálcio a partir dos resultados de DRX* (cont.)

PASTAS			Mc (%)	Mip (%)	A partir da intensidade do pico d=2,63Å do Ca(OH) ₂						A partir da intensidade do pico d=3,11Å do Ca(OH) ₂						A partir da área do pico d=3,11Å do Ca(OH) ₂					
HEC (%)	EVA (%)	IDADE (dias)			CURA	IC _{2,55} (c.p.s.)	ICH _{2,63} (c.p.s.)	MCH _{am} (%)	MCHP (%)	MCH _{mfcim} (%)	IC _{3,48} (c.p.s.)	ICH _{3,11} (c.p.s.)	MCH _{am} (%)	MCHP (%)	MCH _{mfcim} (%)	AC _{3,48}	ACH _{3,11}	MCH _{am} (%)	MCHP (%)	MCH _{mfc} (%)		
0,5	20	28	mista	14,496	85,504	2510	1316	5,715	6,683	10,118	1682	270	4,563	5,336	8,079	275	3,800	4,444	6,729			
1	0	28	seca	14,540	85,460	2410	923	4,187	4,899	6,179	1580	199	3,591	4,202	5,299	274	3,826	4,477	5,645			
1	0	28	seca	14,540	85,460	2470	970	4,293	5,024	6,325	1475	185	3,576	4,184	5,268	278	3,406	3,985	5,017			
1	10	28	mista	13,878	86,122	2007	1588	8,256	9,587	13,321	1367	314	6,251	7,258	10,085	187	5,350	6,212	8,633			
1	10	28	mista	13,878	86,122	2005	1608	8,368	9,717	13,333	1384	318	6,252	7,260	9,962	202	6,551	7,606	10,437			
1	20	28	seca	14,393	85,607	2324	1717	7,995	9,340	13,735	1545	384	7,014	8,194	12,050	240	5,858	6,842	10,062			
1	20	28	seca	14,393	85,607	2256	1682	8,068	9,425	13,804	1509	336	6,284	7,340	10,751	241	5,694	6,652	9,743			
0	0	90	seca	14,636	85,364	2422	1389	6,311	7,393	9,189	1520	305	5,758	6,746	8,384	239	6,266	7,341	9,124			
0	0	90	seca	14,636	85,364	2322	1483	7,028	8,233	10,343	1505	325	6,197	7,260	9,120	218	5,699	6,676	8,386			
0	10	90	mista	14,441	85,559	2140	1326	6,728	7,863	11,109	1346	293	6,164	7,204	10,177	221	5,547	6,483	9,158			
0	10	90	mista	14,441	85,559	2091	1308	6,792	7,938	10,856	1387	316	6,451	7,540	10,311	234	5,956	6,961	9,520			
0	20	90	seca	14,410	85,590	2530	906	3,880	4,533	6,625	1678	158	2,660	3,108	4,543	279	3,183	3,719	5,435			
0	20	90	seca	14,410	85,590	2541	851	3,629	4,239	6,110	1733	143	2,331	2,724	3,926	289	2,957	3,455	4,979			
0,5	0	90	mista	13,998	86,002	2084	1420	7,171	8,339	10,820	1432	293	5,616	6,530	8,473	201	6,640	7,721	10,012			
0,5	0	90	mista	13,998	86,002	2153	1436	7,020	8,162	10,744	1348	325	6,617	7,695	10,129	214	6,541	7,606	10,012			
0,5	10	90	mista	14,502	85,498	2155	1689	8,546	9,995	14,421	1357	336	7,041	8,235	11,881	219	5,467	6,394	9,226			
0,5	10	90	mista	14,502	85,498	2161	1614	8,144	9,525	13,796	1386	298	6,114	7,151	10,357	210	5,862	6,856	9,930			
0,5	10	90	seca	14,411	85,589	2094	897	4,641	5,423	7,726	1532	192	3,541	4,138	5,894	260	2,965	3,464	4,935			
0,5	10	90	seca	14,411	85,589	2271	907	4,327	5,056	7,058	1578	158	2,829	3,306	4,615	240	4,259	4,976	6,947			
0,5	20	90	mista	14,055	85,945	2505	939	3,961	4,609	6,959	1658	177	2,942	3,423	5,168	291	3,482	4,051	6,117			
0,5	20	90	mista	14,055	85,945	2562	922	3,803	4,425	6,604	1655	191	3,181	3,701	5,523	300	3,051	3,550	5,297			
1	0	90	seca	14,318	85,682	2376	1147	5,197	6,065	7,835	1477	294	5,588	6,522	8,425	257	4,470	5,217	6,739			
1	0	90	seca	14,318	85,682	2347	1144	5,247	6,124	7,912	1524	263	4,845	5,654	7,305	219	4,789	5,590	7,221			
1	10	90	mista	14,217	85,783	2171	1321	6,504	7,582	10,872	1385	222	4,468	5,209	7,469	187	6,365	7,420	10,639			
1	10	90	mista	14,217	85,783	2218	1233	5,942	6,927	9,917	1362	271	5,547	6,466	9,256	202	5,565	6,487	9,287			
1	20	90	seca	14,818	85,182	2297	1564	7,586	8,906	13,532	1639	310	5,495	6,451	9,803	251	5,217	6,125	9,306			
1	20	90	seca	14,818	85,182	2411	1538	7,107	8,344	12,808	1532	287	5,443	6,390	9,809	242	5,482	6,436	9,879			

* Os dados tabelados foram obtidos experimentalmente ou determinados a partir da seqüência de cálculo apresentada nas páginas 234 a 237.

ANEXO 4

RESULTADOS DA POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

Tabela A4.1 – Resultados de distribuição de volume de poros por faixa de diâmetro, volume total de mercúrio introduzido e diâmetro crítico

HEC (%)	EVA (%)	Tipo de cura	Volume de mercúrio introduzido (mL/g)					Diâmetro crítico (μm)
			Faixa 1 $\phi < 10 \text{ nm}$	Faixa 2 $10 < \phi < 50 \text{ nm}$	Faixa 3 $50 \text{ nm} < \phi < 1 \text{ }\mu\text{m}$	Faixa 4 $\phi > 1 \text{ }\mu\text{m}$	TOTAL	
0	0	seca	0,0394	0,0593	0,0571	0,0165	0,1723	1,80
0	0	seca	0,0393	0,0586	0,0603	0,0140	0,1722	1,30
0	0	mista	0,0433	0,0771	0,0367	0,0130	0,1701	0,94
0	0	mista	0,0483	0,0725	0,0404	0,0112	0,1724	0,49
0	10	seca	0,0341	0,0465	0,1173	0,0343	0,2322	2,46
0	10	seca	0,0326	0,0488	0,1486	0,0317	0,2617	1,78
0	10	mista	0,0411	0,0632	0,0886	0,0282	0,2211	3,40
0	10	mista	0,0419	0,0640	0,0938	0,0305	0,2302	4,65
0	20	seca	0,0330	0,0630	0,1410	0,0320	0,2701	1,78
0	20	seca	0,0342	0,0640	0,1440	0,0210	0,2631	0,94
0	20	mista	0,0522	0,0872	0,1200	0,0387	0,2981	1,79
0	20	mista	0,0454	0,0846	0,1194	0,0370	0,2864	2,44
0,5	0	seca	0,0366	0,0452	0,0953	0,0213	0,1984	1,30
0,5	0	seca	0,0477	0,0573	0,0960	0,0336	0,2346	1,78
0,5	0	mista	0,0450	0,0682	0,0509	0,0250	0,1891	0,68
0,5	0	mista	0,0468	0,0684	0,0488	0,0231	0,1871	0,35
0,5	10	seca	0,0360	0,0620	0,0930	0,0231	0,2183	0,68
0,5	10	seca	0,0374	0,0610	0,0950	0,0260	0,2129	1,78
0,5	10	seca	0,0345	0,0570	0,0920	0,0240	0,2067	1,78
0,5	10	seca	0,0349	0,0550	0,0900	0,0260	0,2060	1,30
0,5	10	mista	0,0528	0,0910	0,0540	0,0310	0,2284	0,68
0,5	10	mista	0,0538	0,0940	0,0530	0,0240	0,2249	0,25
0,5	10	mista	0,0469	0,0910	0,0580	0,0260	0,2204	0,94
0,5	10	mista	0,0489	0,0890	0,0590	0,0300	0,2265	1,30
0,5	20	seca	0,0376	0,0599	0,1071	0,0306	0,2352	1,78
0,5	20	seca	0,0387	0,0630	0,0992	0,0245	0,2285	0,49
0,5	20	mista	0,0399	0,0787	0,0600	0,0217	0,2003	0,94
0,5	20	mista	0,0418	0,0866	0,0569	0,0206	0,2059	0,94
1	0	seca	0,0499	0,0568	0,1001	0,0276	0,2343	0,94
1	0	seca	0,0365	0,0445	0,0969	0,0382	0,2161	2,47
1	0	mista	0,0536	0,0702	0,0669	0,0349	0,2256	1,30
1	0	mista	0,0559	0,0683	0,0617	0,0326	0,2185	0,36
1	10	seca	0,0499	0,0664	0,0934	0,0320	0,2417	1,30
1	10	seca	0,0375	0,0650	0,0925	0,0254	0,2204	2,46
1	10	mista	0,0430	0,0756	0,0576	0,0302	0,2064	1,30
1	10	mista	0,0430	0,0779	0,0573	0,0285	0,2067	0,94
1	20	seca	0,0306	0,0625	0,1085	0,0264	0,2366	3,40
1	20	seca	0,0315	0,0685	0,1029	0,0233	0,2280	1,79
1	20	mista	0,0455	0,0870	0,0710	0,0320	0,2360	1,29
1	20	mista	0,0375	0,0880	0,0710	0,0270	0,2240	1,29

RESULTADOS DE PERMEABILIDADE AO GÁS N₂Tabela A5.1 – Permeabilidade das pastas de cimento ao gás N₂ a uma pressão de 1,5 atm.

EVA (%)	HEC (%)	Tipo de cura	Permeabilidade (k x 10 ⁻¹⁶ m ²)
0	0	seca	1,400
0	0	seca	1,000
0	0	mista	0,453
0	0	mista	0,157
0	0	mista	0,867
10	0	seca	1,670
10	0	seca	2,670
10	0	mista	0,267
10	0	mista	0,220
20	0	seca	0,313
20	0	seca	0,097
20	0	seca	1,270
20	0	seca	1,330
20	0	mista	0,047
20	0	mista	0,040
20	0	mista	0,017
0	0,5	seca	0,400
0	0,5	seca	0,260
0	0,5	mista	0,033
0	0,5	mista	0,023
10	0,5	seca	0,210
10	0,5	seca	0,107
10	0,5	mista	0,005
20	0,5	seca	0,070
20	0,5	mista	0,008
0	1	seca	0,300
0	1	mista	0,040
0	1	mista	0,026
10	1	seca	0,183
10	1	seca	0,173
10	1	mista	0,013
20	1	seca	0,270
20	1	seca	0,227
20	1	mista	0,057
20	1	mista	0,032
20	1	mista	0,050

ANEXO 5

GRÁFICOS RESULTANTES DOS ENSAIOS DE PERMEABILIDADE Permeabilidade(k) x 1/pressão N₂

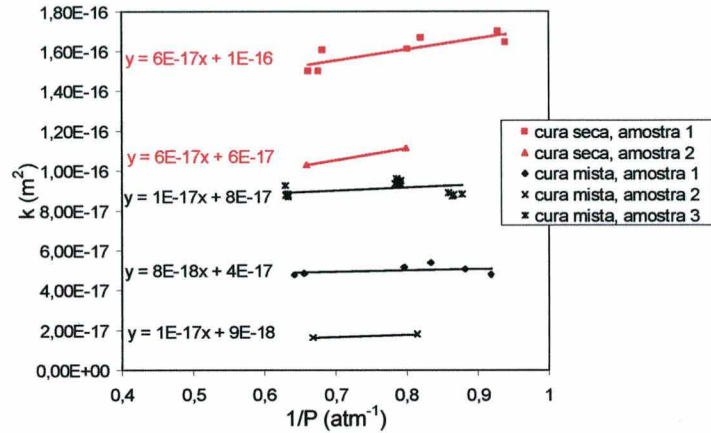


Figura A5.1 - Resultados para as pastas puras.

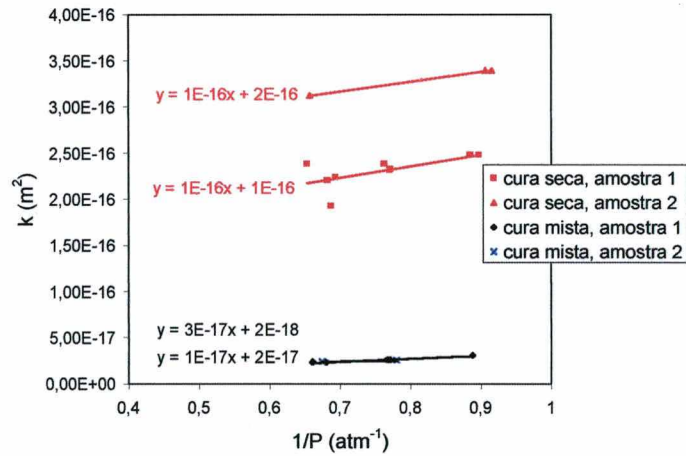


Figura A5.2 - Resultados para pastas com 0% de HEC e 10% de EVA.

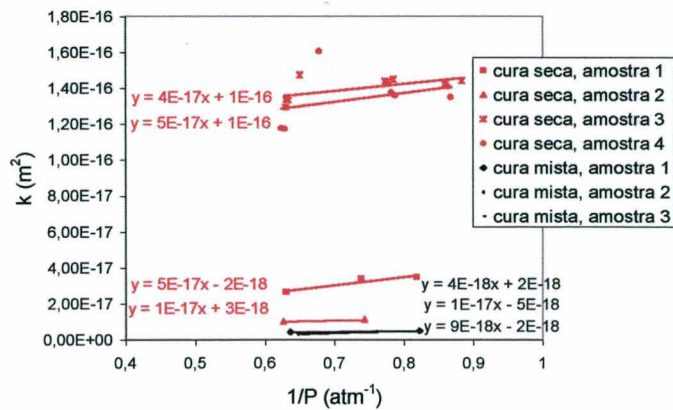


Figura A5.3 - Resultados para pastas com 0% de HEC e 20% de EVA.

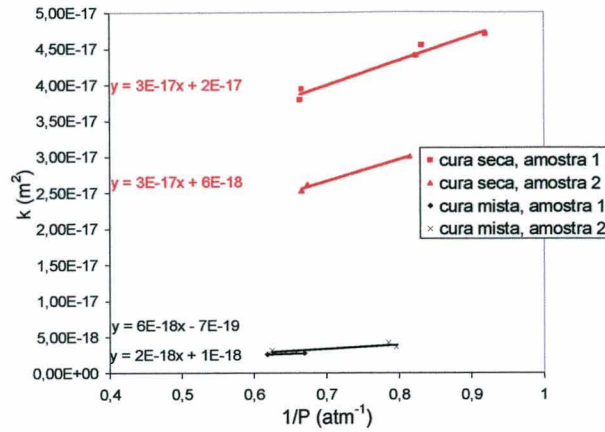


Figura A5.4 - Resultados para pastas com 0,5% de HEC e 0% de EVA.

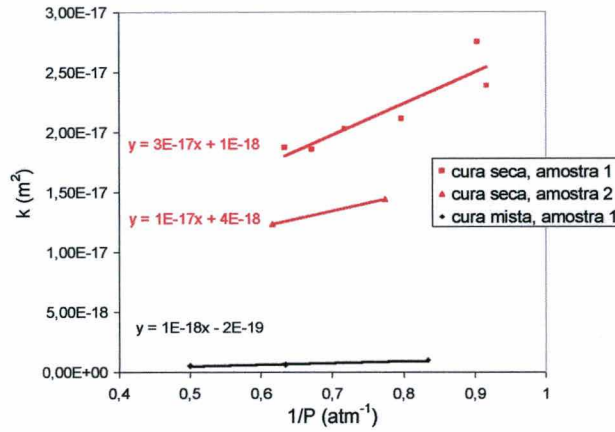


Figura A5.5 - Resultados para pastas com 0,5% de HEC e 10% de EVA.

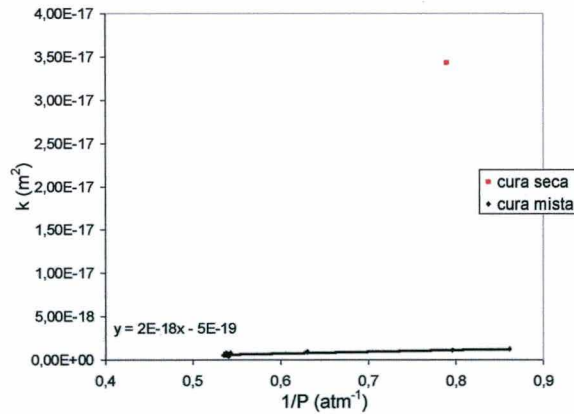


Figura A5.6 - Resultados para pastas com 0,5% de HEC e 20% de EVA

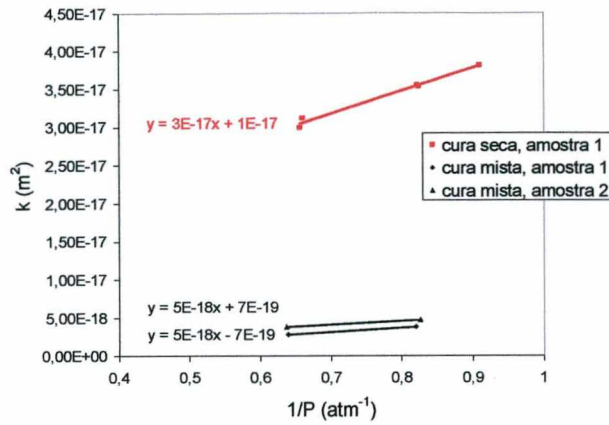


Figura A5.7 - Resultados para pastas com 1% de HEC e 0% de EVA.

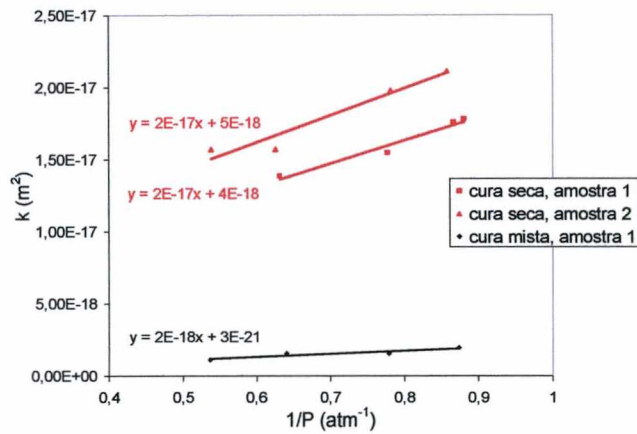


Figura A5.8 - Resultados para pastas com 1% de HEC e 10% de EVA

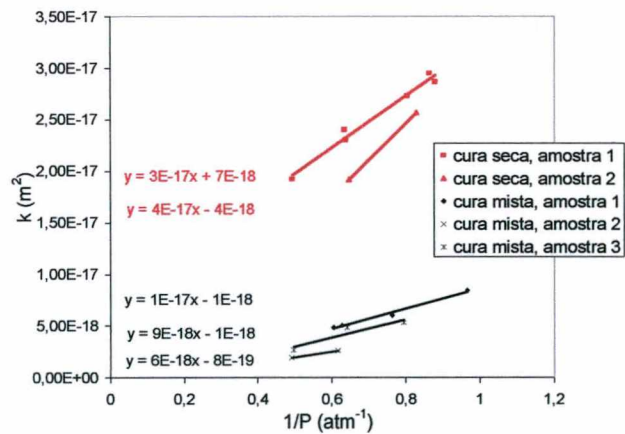


Figura A5.9 - Resultados para pastas com 1% de HEC e 20% de EVA