

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – PPGECC

**AVALIAÇÃO DE MICRO E NANOPOROSIDADE DE ARGAMASSAS COLANTES**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

**NADIESDA DOS SANTOS**

Florianópolis, julho de 2006.

# **AVALIAÇÃO DE MICRO E NANOPOROSIDADE DE ARGAMASSAS COLANTES**

**NADIESDA DOS SANTOS**

Dissertação julgada para obtenção do título de

**MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL**

Especialidade ENGENHARIA CIVIL e aprovada em sua forma final pelo programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Civil

---

Prof. GLICERIO TRICHES, Dr. (UFSC) – COORDENADOR DO PPGEC

---

Prof. PHILIPPE GLEIZE, Dr. (UFSC) - ORIENTADOR

## **BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. CELSO PERES FERNANDES, Dr. (UFSC)

---

Prof. DENISE ANTUNES DA SILVA, Dr. (W. R. Grace & Co.)

---

Prof. JANAÍDE CAVALCANTE ROCHA, Dr. (UFSC)

---

Prof. JOSÉ A. BELLINI DA CUNHA NETO, Dr. (UFSC)

---

Prof. VANDERLEY JOHN, Dr. (USP)

*À Deus. À minha mãe Diana,  
que me mostrou o caminho.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos órgãos financiadores do projeto: CNPq e CAPES, sem os quais teria sido impossível a realização deste trabalho. E aos professores Denise, Philippe, Celso e Bellini que me orientaram durante todo o processo e sempre estiveram dispostos a contribuir para a melhoria do trabalho.

Agradeço especialmente ao apoio do Gilberto, que foi meu porto seguro durante todo esse processo de desafios e superações, que me deu segurança e entusiasmo para continuar, em todos os momentos.

Vários amigos também deram sua contribuição ao longo do trabalho, com conselhos profissionais ou com apoio nas horas mais difíceis. Agradecimentos especiais à JOG, Odilar, Zaira, Tina e Zé. Também a todos os colegas do GDA.

À equipe do Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC), Luiz Henrique e Renato, e em especial ao Rocke, que foi um grande amigo e colaborador durante todo o trabalho.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMAT) da Engenharia Mecânica, que disponibilizou o uso de equipamentos, em especial à Misleine, que auxiliou no uso do equipamento.

Ao Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) da Engenharia Mecânica na pessoa do professor Bellini, pela realização dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio.

A todos que auxiliaram de alguma forma para que este trabalho tenha sido realizado.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	07
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE EQUAÇÕES.....	11
LISTA DE NOTAÇÕES.....	12
LISTA DE ABREVIACÕES.....	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 COLOCAÇÃO DO PROBLEMA.....	16
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivo geral.....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	19
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	20
2 POROSIDADE DE ARGAMASSAS COLANTES E AÇÃO DOS POLÍMEROS.....	21
2.1 AÇÃO DE ÉTERES DE CELULOSE.....	23
2.2 AÇÃO DE LÁTICES POLIMÉRICOS – O COPOLÍMERO EVA.....	27
2.3 AÇÃO CONJUNTA DOS ADITIVOS.....	31
2.4 EFEITOS DA CARBONATAÇÃO.....	32
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	33
3 MÉTODOS DE MEDIDA DE POROSIDADE.....	34
3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA.....	34
3.1.1 Fenômeno da adsorção.....	34
3.1.2 Teorias de adsorção.....	36
3.1.3 Isotermas de adsorção.....	40
3.1.4 Histerese.....	42
3.1.5 Ajuste matemático: Modelo BJH.....	45
3.2 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO.....	48
3.2.1 Problemas inerentes ao método.....	49
3.2.2 Diâmetro crítico.....	50

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	51
4 METODOLOGIA.....	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	55
4.1.1 Cimento.....	55
4.1.2 Areia.....	55
4.1.3 Água.....	57
4.1.4 Polímeros.....	57
4.2 PREPARO DA ARGAMASSA.....	59
4.2.1 Dosagem e mistura.....	59
4.2.2 Moldagem e cura.....	61
4.2.3 Corte.....	62
4.2.4 Secagem e padrão massa seca.....	63
4.2.5 Saturação.....	64
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO X DESSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA.....	65
4.4 ENSAIOS DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO.....	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA.....	71
5.1.1 Ajuste das curvas.....	71
5.1.2 Considerações gerais.....	75
5.1.3 Determinação do raio crítico.....	77
5.1.4 Área específica e volume total de poros nas faixas de poros estudadas.....	84
5.1.5 Análise do teor de água adsorvida/absorvida.....	86
5.2 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA.....	91
5.3 ENSAIOS DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO.....	93
5.3.1 Distribuição de diâmetro de poros.....	96
5.3.2 Porosidade total e área específica.....	102
5.3.3 Diâmetro crítico.....	103
5.4 DISTRIBUIÇÃO DE POROS.....	106
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
APÊNDICES .....	121

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1– Representação esquemática da estrutura de um hidrogel (BHATTACHARYA, 2000).....	25
Figura 2.2- Transformação sol-gel de soluções aquosas de metil - celulose e hidroxil-propil-metil celulose (SARKAR e WALKER apud SILVA, 2001).....	26
Figura 2.3– Aspectos das partículas do pó de HEC em MEV (SILVA, 2001).....	27
Figura 2.4 – Aspectos das partículas do pó EVA em MEV (SILVA, 2001).....	28
Figura 2.5– Processo de formação de filme a partir de látices poliméricos (LAVELLE apud SILVA, 2001).....	29
Figura 3.1 – Fenômeno básico que ocorre em um poro cilíndrico com o aumento da umidade relativa (QUENARD e SALLEE).....	36
Figura 3.2– Esquema para a teoria de Langmuir (FERNANDES, 1990).....	37
Figura 3.3– Esquema para a teoria de BET (FERNANDES, 1990).....	38
Figura 3.4 - Comportamento global das curvas correspondentes às diferentes teorias de adsorção (MEROUANI, 1987).....	40
Figura 3.5– Cinco tipos de isotermas de acordo com a classificação BDDT (GARCI, 1999).....	41
Figura 3.6– Isoterma típica de vapor de água em cimento portland hidratado(GARCI, 1999).....	42
Figura 3.7- Diferença entre o ângulo de contato na adsorção e na dessorção (FERNANDES,1990).....	43
Figura 3.8- Poro com formação tipo garganta (FERNANDES,1990).....	43
Figura 3.9- Processo de formação de menisco nos poros capilares (YUNES,1992).....	44
Figura 3.10 – Formas de poro: a)pequeno poro cilíndrico conectado ao exterior através de um grande poro cilíndrico. A aplicação da equação de Washburn fornece um correto registro de volume de diâmetro de poro; b)grande poro cilíndrico conectado ao exterior através de um pequeno poro cilíndrico. A aplicação da pressão irá gravar todo o volume no diâmetro de poro pequeno, e a existência de poro grande não será detectada (DIAMOND, 2000).....	49
Figura 4.1– Fluxograma do programa experimental adotado.....	54
Figura 4.2– Curva granulométrica da areia.....	57
Figura 4.3- Balão preenchidos com gás N <sub>2</sub> , utilizados para cura dos corpos de prova.....	62
Figura 4.4- Corpo de prova a ser adotado nos ensaios.....	63
Figura 4.5- Menisco de curvatura invertida.....	65
Figura 4.6- Aparato experimental adotado nos ensaios de adsorção x dessorção.....	67
Figura 4.7– Balança usada para pesagem das amostras nos ensaios de adsorção x dessorção.....	68
Figura 5.1 – Ajuste das curvas BET e GAB para argamassas com 0% EVA.....	72
Figura 5.2 – Ajuste das curvas BET e GAB para argamassas com 2,5% EVA.....	73
Figura 5.3 – Ajuste das curvas BET e GAB para argamassas com 5% EVA.....	74
Figura 5.4– Manchas brancas na superfície de amostras submetidas a 100% UR.....	75
Figura 5.5 - Depósito de material não identificado no fundo do recipiente de saturação de argamassas contendo MHEC.....	76

Figura 5.6– Média dos valores de raio crítico para cada umidade.....	78
Figura 5.7- Área específica acumulada para argamassas com 0% EVA.....	79
Figura 5.8- Área específica acumulada para argamassas com 2,5% EVA.....	79
Figura 5.9- Área específica acumulada para argamassas com 5% EVA.....	80
Figura 5.10-Volume de poros acumulado para argamassas com 0% EVA.....	80
Figura 5.11-Volume de poros acumulado para argamassas com 2,5% EVA.....	81
Figura 5.12-Volume de poros acumulado para argamassas com 5% EVA.....	81
Figura 5.13 - Curvas incrementais de volume de poro para argamassas com 0% EVA.....	83
Figura 5.14 - Curvas incrementais de volume de poro para argamassas com 2,5% EVA.....	83
Figura 5.15 - Curvas incrementais de volume de poro para argamassas com 5% EVA.....	84
Figura 5.16– Volume total de poros para as argamassas estudadas.....	85
Figura 5.17 – Área específica total de poros para as argamassas estudadas....	85
Figura 5.18– Efeito do MHEC no teor de água adsorvida.....	86
Figura 5.19– Efeito do EVA no teor de água adsorvida.....	87
Figura 5.20– Efeito da interação entre o MHEC e EVA no teor de água adsorvida.....	87
Figura 5.21– Efeito do MHEC e da umidade relativa no teor de água adsorvida.....	88
Figura 5.22– Efeito do EVA e da umidade relativa no teor de água adsorvida.....	89
Figura 5.23– Efeito do EVA, MHEC e da umidade relativa no teor de água adsorvida.....	90
Figura 5.24 – Comparação das curvas adsorção x dessorção da argamassa A2.....	91
Figura 5.25 – Comparação das curvas adsorção x dessorção da argamassa A1.....	91
Figura 5.26– Curvas incrementais para argamassas com 0% de EVA.....	93
Figura 5.27- Curvas incrementais para argamassas com 2,5% de EVA.....	93
Figura 5.28– Curvas incrementais para argamassas com 5% de EVA.....	94
Figura 5.29 –Distribuição de poros para argamassas com 0% EVA.....	96
Figura 5.30 - Distribuição de poros para argamassas com 2,5% EVA.....	96
Figura 5.31- Distribuição de poros para argamassas com 5% EVA.....	96
Figura 5.32–Distribuição de poros para argamassas com 0% MHEC.....	96
Figura 5.33–Distribuição de poros para argamassas com 0,11% MHEC.....	97
Figura 5.34–Distribuição de poros para argamassas com 0,22% MHEC.....	97
Figura 5.35– Volume de poros na faixa <10nm.....	98
Figura 5.36– Volume de poros na faixa 10-50nm.....	99
Figura 5.37– Volume de poros na faixa 50nm -1 $\mu$ m.....	100
Figura 5.38– Volume de poros na faixa >1 $\mu$ m.....	101
Figura 5.39– Volume de poros acumulado total para as argamassas estudadas.....	102
Figura 5.40– Área superficial acumulada total para as argamassas estudadas.	103
Figura 5. 41– Diâmetro crítico para argamassa com 0,0% EVA-0,22% MHEC..	104
Figura 5. 42– Diâmetros críticos encontrados para as argamassas estudadas..	105
Figura 5.43 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 0% EVA; 0% MHEC.....	106
Figura 5.44 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 0%	

EVA; 0,11% MHEC.....	106
Figura 5.45 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 0%	
EVA; 0,22% MHEC.....	107
Figura 5.46 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 2,5%	
EVA; 0% MHEC.....	107
Figura 5.47 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 2,5%	
EVA; 0,11% MHEC.....	107
Figura 5.48 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 2,5%	
EVA; 0,22% MHEC.....	108
Figura 5.49 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 5%	
EVA; 0% MHEC.....	108
Figura 5.50 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 5%	
EVA; 0,11% MHEC.....	108
Figura 5.51 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 5%	
EVA; 0,22% MHEC.....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1– Características físicas e químicas do cimento CP II F 32.....	55
Tabela 4.2– Granulometria e características da areia lavada.....	56
Tabela 4.3– Características da forma do grão da areia de Imbituba (TRISTAO, 2005).....	57
Tabela 4.4– Características do MHEC fornecidas pelo fabricante.....	58
Tabela 4.5– Características do EVA – Vinnapas RE 5010N.....	59
Tabela 4.6-Teores de polímeros das argamassas a serem estudadas.....	60
Tabela 4.7- Sais utilizados para ensaio de adsorção e umidade relativa (Norma NF X 15-014).....	68
Tabela 4.8- Grupos de dessecadores.....	69
Tabela 4.9– Classificação do tamanho de poros em pastas de cimento hidratadas e propriedades da pasta afetadas por faixa de diâmetro (SILVA,2001).....	70
Tabela 5.1- Raios de poros críticos para as argamassas estudadas em diferentes umidades relativas (ajuste GAB).....	77
Tabela 5.2– Distribuição volumétrica de diâmetro de poros em faixas.....	97
Tabela 5.3– Diâmetro crítico das argamassas estudadas.....	104

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1	$\frac{W}{W_m} = \frac{Ch}{(1 + Ch)}$	37
Equação 3.2	$\frac{W}{W_m} = \frac{Ch}{(1 + h) * (1 - h + Ch)}$	38
Equação 3.3	$\frac{W}{W_m} = \frac{C' Kh}{(1 + Kh) * (1 - Kh + C' Kh)}$	39
Equação 3.4	$r = \frac{-2 * \sigma * M}{\rho l * R * T * \ln(h)} + e_a(h)$	45
Equação 3.5	$e_a(h) = N(h) * e_m$	46
Equação 3.6	$e_m = \frac{M}{\rho l * A_{pm} * N^{\circ}_{avogrado}} = 3 A^{\circ}$	46
Equação 3.7	$N = \frac{Ch}{(1 - h) * (1 - h + Ch)}$	46
Equação 3.8	$W = \frac{h}{u_1 * h^2 + u_2 * h + u_a}$	46
Equação 3.9	$u_1 = \frac{K(1 - C')}{C' W_m}$	46
Equação 3.10	$u_2 = \frac{C' - 2}{C' W_m}$	46
Equação 3.11	$u_a = \frac{1}{C' K W_m}$	47
Equação 3.12	$\Delta S_r = \frac{2}{r - e_a} * [\Delta \theta - S(r) * \Delta e_a]$	47
Equação 3.13	$\Delta \theta = \frac{\Delta S_r}{2} * (r - e_a) + S(r) * \Delta e_a$	47
Equação 3.14	$d = \frac{-4 * \sigma * \cos \theta}{p}$	48

## LISTA DE NOTAÇÕES

$A_m = A_{pm}$  = área de uma molécula de água adsorvida na superfície sólida  $\approx 10 \text{ \AA}^2$

$e_a$  = espessura de camada adsorvida ( $\text{\AA}^\circ$ )

$e_m$  = espessura de camada monomolecular adsorvida ( $\text{\AA}^\circ$ )

$C$  = constante BET

$C'$  = constante GAB

$d$  = diâmetro equivalente dos poros preenchidos pelo mercúrio

$h$  = umidade relativa

$K$  = parâmetro GAB

$M$  = massa molecular da água (Kg/mol)

$N(h)$  = número de camadas adsorvidas

$N^\circ$  Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23}$

$p$  = pressão aplicada pelo equipamento para a intrusão do mercúrio na amostra

$r$  = raio de poro ( $\text{\AA}^\circ$ )

$S(r)$  = superfície específica acumulada dos poros com raio maior que  $r$  ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$u_1, u_2$  e  $u_a$  = parâmetros da regressão quadrática

$W$  = conteúdo mássico da fase condensada (adsorvida)

$W_m$  = conteúdo mássico correspondente à formação de uma camada de moléculas recobrando toda a superfície sólida

$\Delta S_r$  = superfície lateral de uma classe de poros ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$\sigma$  = tensão superficial da água/mercúrio (N/m)

$\rho_l$  = massa específica da água ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )

$\rho_s$  = massa específica aparente do adsorvato ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )

$\theta$  = conteúdo de umidade volumétrico ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$\theta$  = ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro

## LISTA DE ABREVIATÖES

EVA –[poli (acetato de vinila-etileno)]

MHEC – metil hidroxietil celulose

BET – Brunauer, Emmett e Teller

GAB – Guggenheim, Anderson e de Bôer

UR – umidade relativa

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

MIP – porosimetria por intrusão de mercúrio

## RESUMO

O uso de revestimentos cerâmicos no Brasil vem crescendo a cada ano, devido ao avanço da indústria cerâmica. Junto com este crescimento vem a maior demanda por produtos como argamassas colantes, que são hoje a forma mais usual para a aplicação das peças cerâmicas. Este material tem em geral na sua formulação dois tipos de polímeros, que são os éteres de celulose e os látices poliméricos. Estes aditivos modificam a microestrutura das argamassas e sua estrutura de poros, modificando também o seu desempenho no estado endurecido. A utilização das argamassas colantes para o assentamento de peças cerâmicas em áreas molháveis como fachadas, saunas, piscinas e banheiros pode levar ao contato deste material com a água, através de falhas no rejunte, na aplicação das peças ou infiltrações provenientes de outros meios, como instalações hidrosanitárias. É conhecida na literatura a afinidade dos filmes poliméricos com moléculas de água, e há suspeita de que ocorra um inchamento da fase polimérica no interior da argamassa quando em contato com elevados teores de umidade. Esse inchamento pode vir a alterar o desempenho mecânico, estabilidade dimensional, porosidade e permeabilidade da argamassa colante. Objetivando a avaliação da estrutura de poros e a influência dos teores de polímeros nas argamassas colantes, foram realizados ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio em um total de nove argamassas, preparadas com diferentes teores dos polímeros MHEC (metil hidroxietil celulose) e EVA [poli(acetato de vinila-etileno)], que são os aditivos correntemente empregados na produção de argamassas colantes na Europa e América do Sul, incluindo o Brasil, para avaliar a porosidade na faixa de 6 nm a 485  $\mu\text{m}$ . No intuito de avaliar o efeito do vapor de água em diferentes umidades relativas na distribuição de poros de escala menor (faixa de  $\approx 1$  a 45 nm) destas argamassas, foram também realizados ensaios de adsorção e dessorção de vapor de água. Os resultados mostraram que o efeito dos polímeros é interligado, sendo que a ação de um muitas vezes tem seu comportamento modificado na presença do outro. Como efeito geral os polímeros tendem a selar os poros menores e auxiliar a formação de poros capilares ( $> 1\mu\text{m}$ ), provavelmente devido à incorporação de ar e selamento dos poros menores por formação de filmes poliméricos. As argamassas com maiores teores de polímeros tendem a adsorver mais água que a argamassa pura, principalmente em altas umidades relativas. Altas umidades relativas associadas a altos teores de polímeros podem desenvolver manifestações patológicas, e a saturação destas argamassas pode levar à desintegração dos polímeros.

**Palavras chave:** Argamassa colante. Porosidade. Látices poliméricos. Éteres de celulose.

## ABSTRACT

The use of ceramic coatings in Brazil is increasing each year, due to the evolution of the ceramic industry. Together with this increase there is a higher demand for products like adhesive mortar, that are nowadays the most commonly used form of placing ceramic elements. This material contains in general two types of polymers in its formula, which are the cellulose ethers and polymeric lattices. These additives modify the micro-structure of the mortars and the structure of its pores, modifying also its performance in the rigid stage. The use of adhesive mortar for placing ceramic elements in areas prone to get wet such as facades, saunas, swimming pools and bathrooms can expose this material to the contact with water, through fissures in the joint mortar during the application placement of the elements, or infiltrations coming from other means, such as plumbing installations. From the literature it is known the affinity of the polymeric film with the water molecule, and there is the suspicion that a swelling of the polymeric phase occurs inside the mortar when in contact with high levels of humidity. This swelling can affect the mechanical performance, dimensional stability, porosity and permeability of the adhesive mortar. Aiming at analyzing the structure of the pores and the influence of the quantities of polymers in the adhesive mortar, tests of porosity through intrusion of mercury were performed on nine mortar samples, prepared with different proportions of polymer MHEC (methyl hydro-exa-ethyl cellulose) and EVA [poli(acetate of vinyl-ethylene)], that are the additives currently used in the production of adhesive mortar in Europe and South America, including Brazil, to evaluate the porosity in the range between 6 nm and 485  $\mu\text{m}$ . With the intent of evaluating the effect of water vapour at different relative humidity densities upon the distribution of pores of a smaller scale (range of 1 to 45 nm) of this mortar, tests of retention and desorption of water vapour were performed. The results showed that the effect of the polymers is interlinked, as the action of one, several times has its behaviour modified in the presence of the other. As general effect the polymers tend to close the smaller pores and help to form capillary pores ( $>1 \mu\text{m}$ ); this probably due to the incorporation of air and closing of smaller pores through formation of polymeric films. The mortars with higher concentration of polymer tend to retain more water than the pure mortar, mainly at high relative humidity. High relative humidity associated with high proportion of polymer can develop pathologic manifestations, and the saturation of these mortars can lead to disintegration of the polymers.

**Key words:** adhesive mortar, Porosity, Polymeric Lattices, Cellulosic Ethers.

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 COLOCAÇÃO DO PROBLEMA

Argamassas colantes são materiais utilizados para aderir placas cerâmicas a substratos tais como argamassa de emboço, alvenaria, painéis de gesso acartonado e estruturas de concreto, dentre outros. São disponibilizadas no mercado na forma de argamassas ensacadas prontas para uso, onde apenas é necessário adicionar água. Estas argamassas têm, na maioria dos casos, na sua formulação, além do cimento, areia, água e finos inertes, dois tipos de polímeros, que são os éteres de celulose e os látices poliméricos.

As argamassas colantes são freqüentemente utilizadas em áreas molháveis, para aplicação de revestimentos em piscinas, fachadas, banheiros e saunas, dentre outros. O acesso da água na argamassa colante é indesejável; porém, ele muitas vezes ocorre, devido às falhas no rejunte, na aplicação das argamassas e peças cerâmicas, ou mesmo vazamento de tubulações hidrossanitárias. Nestas condições de uso, os problemas decorrentes de infiltrações são diariamente verificados em inúmeras edificações, principalmente na forma de descolamento das peças cerâmicas e desagregação das argamassas, dentre outros. Estudos realizados por Oliveira (2004) mostraram que a imersão de corpos-de-prova de argamassas colantes em água por dez dias reduz a resistência de aderência das argamassas em até 18%. Os estudos mostraram que o efeito da imersão na resistência depende dos teores dos aditivos poliméricos, o que sugere a ocorrência de uma modificação das propriedades da fase polimérica e de eventuais produtos da interação entre o cimento e os polímeros, com o aumento da umidade.

De fato, Ohama já destacava, em 1984, que materiais à base de cimento modificados com polímeros podem apresentar baixa resistência à água, o que resulta em decréscimo das resistências quando expostos as altas umidades

ou saturação. Isto ocorre, provavelmente, devido à afinidade que os filmes poliméricos formados na matriz cimentícia têm com moléculas de água. Há suspeita de que haja um inchamento da fase polimérica, que viria a alterar o desempenho mecânico e a permeabilidade da argamassa.

A estrutura de poros das argamassas e as modificações causadas pela presença dos polímeros condicionam o acesso de água, ou seja, a permeabilidade do material. Desta forma, é fundamental o conhecimento da micro e nanoporosidade das argamassas colantes para o entendimento de suas propriedades, e também do seu comportamento frente a variações de umidade.

Existem vários métodos utilizados para acessar a micro e nanoestrutura das pastas de cimento. Métodos utilizados correntemente para acessar a microestrutura são a porosimetria por intrusão de mercúrio e a análise de imagem por microscopia eletrônica de varredura. Para a caracterização da nanoestrutura além do antigo método de adsorção de gases, novas tecnologias mais avançadas têm sido propostas; como a ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (AFM).

A porosimetria por intrusão de mercúrio permite a caracterização da estrutura de poros das argamassas em uma faixa de alguns nanômetros a centenas de micrômetros. As isotermas de adsorção/dessorção, por sua vez, permitem a caracterização da estrutura de nanoporos da amostra (de  $\approx 1$  a 45 nm). A associação destes dois métodos permite uma ampla caracterização da estrutura porosa de materiais à base de cimento.

Além de permitir a caracterização da estrutura de nanoporos da pasta de cimento, espera-se que, por meio do traçado de isotermas de adsorção x dessorção de vapor de água, seja possível a avaliação do efeito da interação entre as fases poliméricas e as moléculas de água, a partir dos resultados de

distribuição de tamanho de poros e de superfície específica de amostras de argamassa quando submetidas a diferentes umidades relativas.

Optou-se por estudar os efeitos do éter de celulose MHEC (metil hidroxietil celulose) e do copolímero EVA [poli(acetato de vinila-etileno)] na estrutura de poros das argamassas por serem correntemente empregados na fabricação de grande parte das argamassas colantes disponíveis nos mercados da América do Sul e Europa.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral desta pesquisa é caracterizar a estrutura de poros (distribuição de tamanho de poro, área específica, diâmetro crítico) de argamassas cimentícias preparadas com os polímeros MHEC e EVA, por meio de técnicas complementares, que são o traçado de isothermas de adsorção x dessorção de vapor de água e a porosimetria por intrusão de mercúrio.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Avaliar os efeitos dos polímeros MHEC e EVA na distribuição de tamanho de poros e superfície específica dos poros de argamassas colantes, por meio da caracterização da nanoporosidade e microporosidade;
- Buscar, na histerese das curvas de adsorção x dessorção, uma associação com o comportamento das fases poliméricas no interior das argamassas frente ao contato com moléculas de água;

- Buscar, na verificação dos processos de adsorção e dessorção, evidências da absorção de água pelas fases poliméricas no interior da argamassa.

### **1.3 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA**

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de placas cerâmicas para revestimento e, em 2004, foi considerado o segundo maior consumidor mundial (ANFACER, 2006). Os revestimentos cerâmicos vêm sendo aplicados em praticamente todas as edificações brasileiras, na maioria das vezes na forma aderida, ou seja, com argamassas colantes. O crescente avanço da indústria cerâmica levou a um crescimento no uso das argamassas colantes em volume e em quantidade de aplicações. Este aumento de demanda do material exigiu a evolução tecnológica das argamassas.

Entretanto, vários casos de descolamentos são presenciados nas mais diversas situações de uso da combinação destes dois materiais, principalmente em situações onde ficam sujeitos às intempéries, como no caso de fachadas, ou umidades excessivas, como é o caso de piscinas e banheiros. A queda de peças cerâmicas em fachadas pode pôr em risco a vida de pessoas e, em qualquer caso de descolamento de peças, há o inconveniente da reparação do dano e dos desperdícios financeiros por ele causados.

Além da motivação científica da pesquisa, que é a busca de aprofundamento de conhecimentos sobre as características e propriedades de argamassas colantes e os efeitos dos aditivos poliméricos, a motivação tecnológica reside no fornecimento deste conhecimento para o meio técnico, que é ferramenta fundamental para que produtores e empresas consumidoras de argamassas colantes possam tomar decisões corretas para a resolução de problemas usuais, otimizar formulações existentes buscando melhor desempenho

a custo mais baixo, e desenvolver novas formulações que atendam requisitos específicos.

Propriedades importantes como resistência mecânica, estabilidade dimensional e permeabilidade das argamassas dependem fundamentalmente da sua estrutura de poros. Peculiaridades da estrutura de poros introduzidas pelo emprego dos aditivos poliméricos poderão ser então, inferidas.

#### **1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

A dissertação está estruturada em seis capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se a introdução, onde é colocado o problema, são definidos os objetivos da pesquisa e apresentadas sua justificativa e relevância.

Os Capítulos 2 e 3 apresentam uma breve revisão bibliográfica que discorre sobre os efeitos dos materiais constituintes das argamassas colantes na estrutura de poros e sobre os métodos de ensaio utilizados na caracterização da estrutura de poros, que são o traçado de isotermas de adsorção e dessorção de vapor de água e ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio.

No Capítulo 4 é detalhada a metodologia, onde são descritos os materiais, a dosagem e o preparo das amostras, padrão de secagem, condições de cura e a metodologia empregada.

O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e sua análise, juntamente com a discussão dos resultados obtidos. No último capítulo (Capítulo 6) apresentam-se as considerações finais, com sugestões para trabalhos futuros que possam contribuir para o aprofundamento das questões discutidas neste trabalho.

## 2 POROSIDADE DE ARGAMASSAS COLANTES E AÇÃO DOS POLÍMEROS

Argamassas de base cimentícia são materiais usualmente confeccionados com cimento, areia e água. Nestas argamassas podem ser adicionados polímeros de diferentes tipos, com o intuito de melhorar alguma de suas propriedades. Argamassas com adições poliméricas possuem uma matriz monolítica onde a matriz polimérica orgânica e a matriz cimentícia estão entremeadas de forma homogênea na forma de uma matriz, condicionando suas propriedades (CHANDRA e OHAMA, 1994).

Os polímeros modificam as características e propriedades de argamassas e concretos significativamente, devido às interações químicas e físicas entre as duas matrizes (cimentícia e polimérica). A interação depende do tipo de polímero empregado, pois cada um apresenta diferente mecanismo de ação na fase aquosa e distinto processo de polimerização. Os tipos de compostos poliméricos mais empregados em materiais à base de cimento são: látices poliméricos (pós redispersíveis ou dispersões), polímeros solúveis em água, resinas líquidas e monômeros (OHAMA, 1984). Os aditivos mais utilizados pela indústria de argamassas colantes são os éteres de celulose e os látices poliméricos (SILVA, 2001), que foram utilizados neste trabalho e que serão mais detalhadamente estudados.

A porosidade de materiais à base de cimento é uma propriedade que pode ser alterada pela adição dos aditivos. Segundo Vocka et al (1999), dois tipos de porosidade podem ser distinguidos em pastas de cimento:

1. A porosidade dos C-S-H<sup>1</sup>, que consiste de duas famílias de poros: microporos (20 a 30nm) e nanoporos (2 a 4nm), que podem ser considerados como porosidade do C-S-H externo (Op, do termo em inglês *outer product*) e do C-S-H interno (Ip – *inner product*), respectivamente. O

---

<sup>1</sup> C-S-H – silicatos de cálcio hidratados, produto da hidratação do cimento.

C-S-H externo é formado pelos hidratos desenvolvidos no início do processo de hidratação, quando sua formação não é restrita, e o C-S-H interno pode ser formado no final do processo de hidratação. Esta porosidade é uma característica intrínseca do material;

2. macroporosidade (porosidade capilar) inclui todos os poros com diâmetro maior que 30nm, que são os poros formados pelo volume ocupado por água que não é consumida durante a hidratação e depende fortemente da relação a/c.

O C-S-H é um dos maiores componentes da hidratação do cimento, e é o principal responsável por grande parte das propriedades da pasta de cimento endurecida. É geralmente mal cristalizado e mal definido. A morfologia do C-S-H varia entre fibras amorfas ou pouco cristalinas até um reticulado cristalino. Scrivener (1989) e Richardson e Groves (1993) identificaram regiões mostrando a presença de um C-S-H muito denso como produto interno (Ip), e outra região mais porosa formada pelo produto externo (Op). Usando técnicas de espalhamento de nêutrons nos pequenos ângulos Thomas et al. (1998) confirmam a existência de dois principais tipos de C-S-H: um com alta área específica que se forma rapidamente preenchendo os espaços capilares no início da hidratação, e um outro com baixa área específica que se forma nas idades mais avançadas.

Segundo Diamond (2000), a descrição usual dos poros capilares é de que eles formam um sistema interconectado casualmente distribuído através da pasta de cimento; porém, em pasta maduras e densas, os capilares se tornam bloqueados pelos produtos de hidratação, e se tornam interconectados por poros do gel dentro dos poros capilares.

Yunes (1992) apresenta em seu trabalho a seguinte classificação de poros:

➤ Classe 1 – poros onde a condensação de água é suscetível de ocorrer (diâmetro inferior a 200 nm). São poros de grande área específica, responsáveis pela higroscopicidade da argamassa. Podem ser estudados com o uso de isotermas de equilíbrio e modelos de adsorção e condensação capilar;

➤ Classe 2 – poros onde a condensação não é suscetível de ocorrer (diâmetros superiores a 200 nm). Podem ser explorados mediante microscopia eletrônica de varredura de amostras impregnadas com resina e polidas, e por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Embora a quantidade de poros seja grande em materiais à base de cimento, a permeabilidade deste sistema é baixa. A quantidade de poros e conectividade destes influencia fortemente as propriedades do material, particularmente a resistência e a permeabilidade, a qual condiciona a resistência à penetração de agentes agressivos.

Nos itens a seguir serão mais bem detalhadas as formas de ação dos polímeros e sua influência na porosidade.

## **2.1 AÇÃO DE ÉTERES DE CELULOSE**

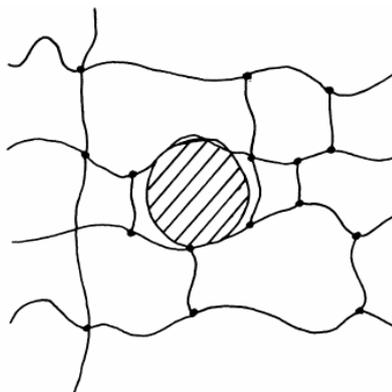
Os éteres de celulose são polímeros semi-sintéticos solúveis em água utilizados nos materiais à base de cimento com principal intuito de modificar algumas de suas propriedades no estado fresco. Adições de pequenas quantidades do polímero levam à retenção de água em argamassas e ao aumento de viscosidade, devido à formação de um hidrogel. Quando a argamassa fresca contendo um éter de celulose entra em contato com superfícies porosas (como substrato e as peças cerâmicas, por exemplo), a água aprisionada pelo hidrogel é succionada pelo substrato em uma taxa menor que a água livre, deixando ainda água disponível para as reações de hidratação do cimento (WAGNER, 1973). Além disso, os éteres de celulose aumentam a adesão inicial da argamassa ao

substrato e à peça cerâmica, resultando em maior aderência no estado endurecido (SILVA, 2004).

A ação dos éteres de celulose depende do seu tipo e concentração, sendo que o mecanismo de ação pode ser classificado em três etapas (KHAYAT,1998):

- a) adsorção: as moléculas poliméricas de cadeia longa aderem na periferia das moléculas de água, adsorvendo e fixando parte da água do sistema e expandindo, aumentando assim a viscosidade da água de mistura;
- b) associação: podem surgir forças de atração entre moléculas adjacentes nas cadeias poliméricas, dificultando ainda mais a locomoção da água, causando a formação de gel, com conseqüente adicional aumento da viscosidade;
- c) entrelaçamento: em concentrações muito altas de polímero e sob baixas tensões cisalhantes de mistura, as cadeias poliméricas podem se entrelaçar, aumentando a viscosidade aparente. Em tensões de cisalhamento maiores este entrelaçamento pode desaparecer, resultando em fluidificação.

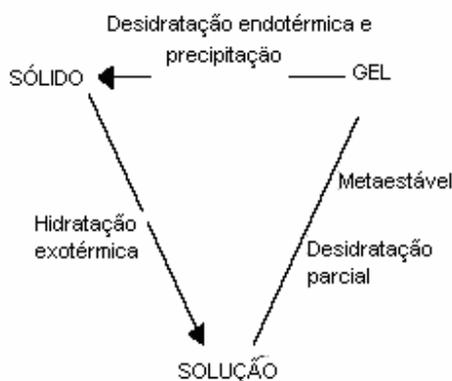
O hidrogel formado pode absorver uma grande quantidade de água, mantendo sua estrutura tridimensional (O' COOR e GEHRKE). Esta estrutura está representada na Figura 2.1.



**Figura 2.1– Representação esquemática da estrutura de um hidrogel, o círculo hachurado representa o espaço disponível para difusão do soluto (BHATTACHARYA, 2000)**

A celulose é um biopolímero feito de unidades de glicose ligadas em uma cadeia de formação linear. Para cada unidade de anidroglicose há três grupos hidroxila (OH) que fornecem centros de reação. A celulose não-modificada não é solúvel em água ou em solventes convencionais, pela eterificação dos grupos hidroxila é possível usar substituintes para converter a celulose em solúvel em água. Como medida do grau de conversão, duas características são especificadas:

- Grau de substituição: número médio de grupos hidroxila eterificados em uma unidade de glicose;
- Grau molar de substituição: o número médio de grupos hidroxil-alcali ligados por unidade de anidroglicose. (Products-Methyl Cellulose-Substitution, 2005). Dependendo da temperatura e do grau de substituição dos grupos hidroxila pelos grupos hidroxietil, os éteres de celulose (metil, hidroxipropil, carboximetil e hidroxietil) podem existir nos estados de solução, gel ou sólido, como mostrado na Figura 2.2 (SARKAR e WALKER, 1995; SILVA, 2001).



**Figura 2.2- Transformação sol-gel de soluções aquosas de metil - celulose e hidroxi-propil-metil celulose (SARKAR e WALKER apud SILVA, 2001)**

Segundo Silva (2001), a secagem de uma solução de éter de celulose pode resultar na formação de um filme fino e transparente de baixa resistência se uma quantidade suficiente de polímero estiver presente. Em contato com água, este filme retorna ao estado de gel ou solução aquosa. Segundo Wagner (1973), o metil celulose resta dissolvido na fração de água que não foi consumida pela reação de hidratação e não forma parte da estrutura cristalina do gel de cimento.

Existem vários tipos de éteres de celulose. Aquele adotado para esta pesquisa foi o MHEC (metil hidroxi-etil celulose). Este éter foi escolhido por se adequar ao objeto central da pesquisa (argamassas colantes) e ser facilmente obtido com o fabricante, que tem representação no território brasileiro.

Segundo a definição de Alger (1989), o hidroxi-etil-metil-celulose (MHEC) é um éter de celulose em que alguns grupos hidroxilas são trocados por metoxilas e outros por grupos hidroxi-etil. São produzidos pela reação álcali-celulose, primeiramente com óxido etileno, e então com o metil cloreto.

Segundo Ohama (1984), a presença de polímeros celulósicos em argamassas e concretos aumenta a porosidade devido à incorporação de ar que ocorre durante seu preparo e moldagem. Por outro lado, segundo Hou e Chung

(2000), o metil celulose tende a fechar os pequenos poros das pastas de cimento, mais do que o faz com os poros grandes.

A Figura 2.3 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de HEC, que tem aparência muito similar à do MHEC (SILVA, 2001).

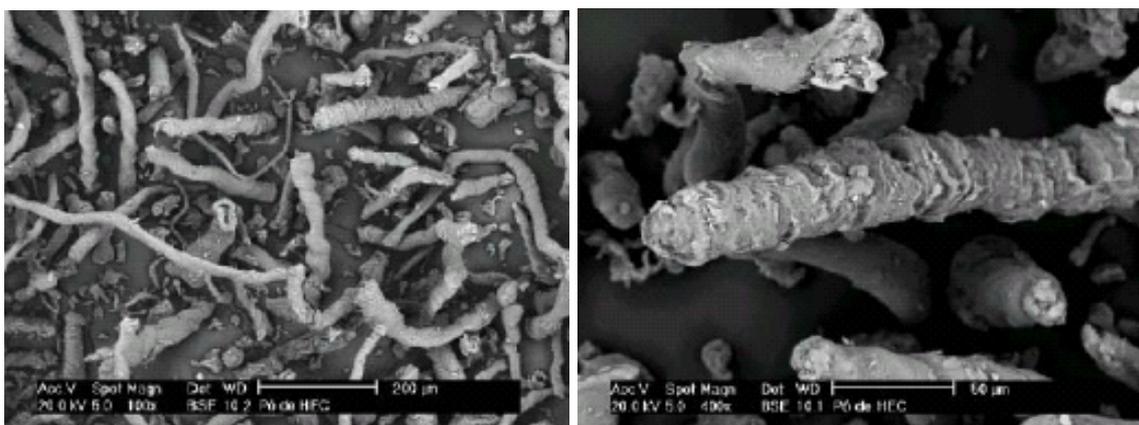


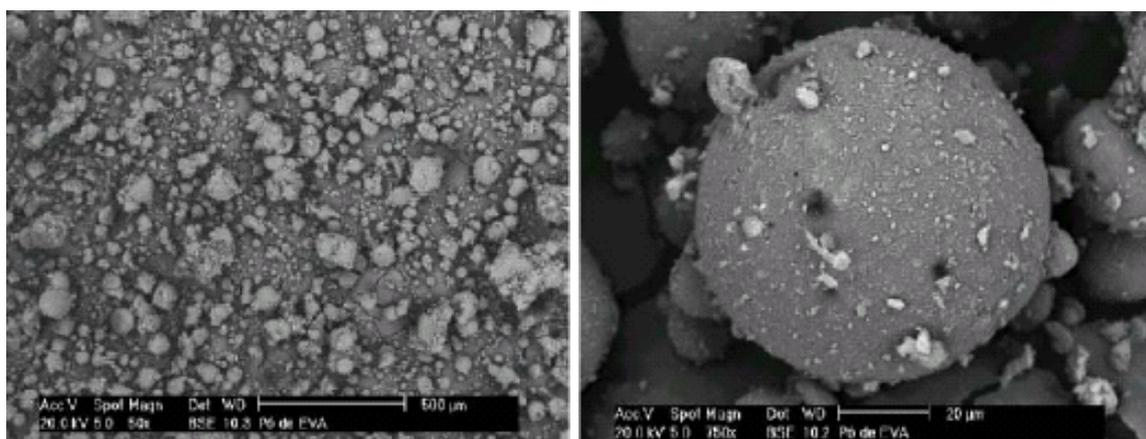
Figura 2.3– Aspectos das partículas do pó de HEC em MEV (SILVA, 2001)

## 2.2 AÇÃO DE LÁTICES POLIMÉRICOS – O COPOLÍMERO EVA

Segundo Lavelle (1988), os látices acrílicos têm sido usados para modificar compostos de cimento Portland por mais de 25 anos. O copolímero EVA [poli (acetato de vinila-etileno)] é um dos látices mais empregados na produção de argamassas colantes, tendo sido também empregado nesta pesquisa. Este polímero forma um filme no interior da pasta que aumenta a adesão da argamassa (SILVA, 2004).

O látex do copolímero é obtido pela polimerização em emulsão dos seus componentes (álcool polivinílico, sistemas catalisadores, acetato de vinila e etileno líquido) em um reator sob pressurização e aquecimento. Terminado este processo, são adicionados ao látex aditivos para corrigir o pH e a viscosidade, e

outros como bactericidas, agentes de secagem, superplastificantes e antiespumantes. Então o látex é submetido à secagem em uma câmara pulverizadora, onde é aplicado um aquecimento entre 170 e 200°C, evaporando a água do sistema, sendo então o látex transformado em um pó fino (WALTERS, 1992). Na Figura 2.4 têm-se imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de EVA.

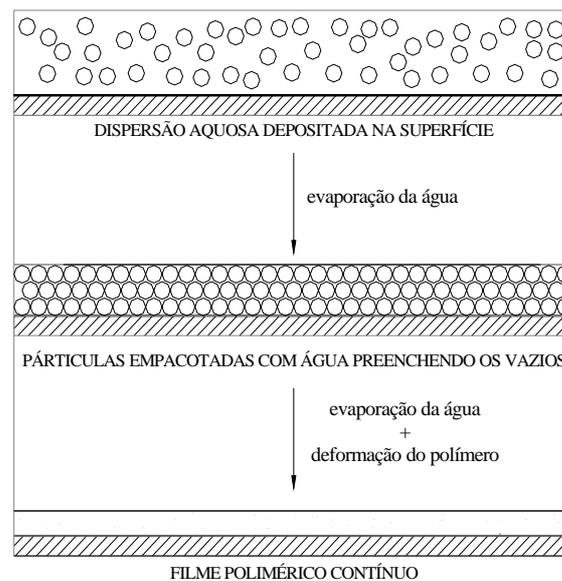


**Figura 2.4 – Aspectos das partículas do pó EVA em MEV (SILVA, 2001)**

O EVA é um aditivo utilizado em argamassas colantes na forma de um pó que redispersa quando adicionado à água. Nesta redispersão, as partículas poliméricas fragmentam-se em dimensões bem menores, passando de um diâmetro médio de 80 µm, no estado de pó redispersível, até dimensões de 1 a 5 µm, na dispersão aquosa (WALTERS, 1992). Após a dispersão, ocorre a formação do filme com a saída da água do sistema, que é um processo dividido em três etapas: 1) secagem com aproximação e empacotamento das partículas; 2) deformação das partículas; 3) interdifusão polimérica (DU CHESNE et al, 2000). O processo de formação de filme está esquematizado na Figura 2.5. Segundo Banfill (1993), ocorre o mesmo processo em materiais cimentícios, sendo a perda de água gerada por evaporação e pelo consumo por parte do cimento em hidratação. Segundo Wagner (1973), a coalescência do polímero leva de 8 a 72 horas, ocorre gradualmente, e depende primariamente do conteúdo de água da composição.

Segundo Lavelle (1988), os fatores que afetam a formação do filme são:

- meio ambiente: tempo e temperatura;
- físicos: tamanho de partículas e qualidade da dispersão;
- composição: estrutura química do polímero e estrutura física.



**Figura 2.5– Processo de formação de filme a partir de látices poliméricos (LAVELLE apud SILVA, 2001)**

Wagner (1973) menciona que ocorre, primeiramente, a formação de uma monocamada de partículas látex sobre a superfície da areia e, com isso, desenvolve-se uma forte adesão entre a matriz de cimento e a superfície da sílica.

Segundo Ohama (1984), a estrutura de poros de sistemas modificados com latexes é influenciada pelo tipo do polímero usado e da relação polímero/cimento. Geralmente a adição do látex em argamassas reduz o volume de poros nos raios grandes de 200 nm ou mais e aumenta o volume de poros nos raios de 75 nm ou menos. Segundo o mesmo autor, em outro trabalho (Ohama et al., 1991), o volume de poros em argamassas modificadas com EVA tende a decrescer na concentração de poros com raio superior a 240nm, e aumentar o

volume de poros com raio inferior a 140nm. Geralmente há redução da porosidade total com maior teor de polímeros. Segundo Ohama (1984), argamassas modificadas com látices previnem microfissuras; porém, o excesso de polímero e ar incorporado causa descontinuidades na matriz monolítica. O efeito selante devido à formação de filmes e membranas aumenta a impermeabilidade, estanqueidade e resistência à transmissão de umidade. Estes efeitos são promovidos com o aumento do conteúdo de polímero. Entretanto, deve-se salientar que este autor normalmente trabalha com misturas de consistência constante, ao invés de relação água/cimento constante. Como os látices são plastificantes, deve haver redução da quantidade de água da mistura para uma mesma consistência. Desta forma, não fica claro, a partir dos trabalhos de Ohama, se a porosidade final da argamassa é devida à presença do polímero, à menor relação água/cimento, ou a uma combinação dos dois fatores

Ray et al (1995), constataram redução do volume de poros com diâmetro inferior a 45 nm, e aumento do volume de poros com diâmetros maiores, sendo que, na presença de látices, os poros da matriz cimentícia aparecem distribuídos de forma mais contínua com relação ao seu diâmetro. Este autor também trabalhou com consistência constante como padrão de referência para medidas.

Lu et al., citados por Silva (2001), constataram que há aumento da porosidade de pastas de cimento modificadas com látices poliméricos em relação às pastas puras de mesma relação água/cimento; porém, ocorre redução substancial no volume de poros com diâmetro maior que 500nm.

Banfill (1993), em estudos preliminares para o uso de EVA em seus trabalhos, verificou que os efeitos do mesmo nas propriedades de argamassas são mais significantes quando areia fina é usada do que quando uma areia grosseira de concreto é usada.

Não há um consenso na literatura sobre a ação deste aditivo. Até porque alguns autores não mantêm uma relação a/c constante, e o efeito do polímero se mistura ao efeito da redução de água, não podendo se distinguir qual o efeito predominante para esta nova formação de poros. Porém, parece haver uma tendência de diminuição da formação de poros com diâmetro maior que 200nm e aumento dos poros com diâmetros menores que 75nm, sendo que estes valores variam de autor para autor. Porém, outros autores afirmam que há a diminuição de poros com menos de 45nm e aumento na porosidade de poros maiores. Os trabalhos referenciados, porém, não podem ser comparados diretamente com o trabalho aqui apresentado, pois as condições de dosagem são diferentes.

### **2.3 AÇÃO CONJUNTA DOS ADITIVOS**

Silva et al. (2001) estudaram o efeito da presença simultânea do EVA e do éter de celulose HEC na porosidade de pastas de cimento, e concluíram que a distribuição de tamanho de poros depende da interação destes dois polímeros. Os autores observaram que em pastas de cimento Portland, o EVA aumenta a porosidade total em até 40%. Quando na presença do HEC, a adição do EVA causa menores mudanças na porosidade. Além disso, o EVA aumenta o diâmetro crítico <sup>2</sup> de poro de pastas de cimento hidratado.

Estudos realizados por Klemm e Klemm (1997) mostraram que a presença dos látices poliméricos e éteres de celulose tem efeito significativo na microestrutura. Presente juntamente com PVAc [poli(acetato de vinila)], é o MHEC quem principalmente determina o mecanismo de formação de microestrutura de pastas de cimento modificadas. Os autores atribuem este forte efeito do éter de celulose à sua elevada capacidade de retenção de água nas pastas. A adição do

---

<sup>2</sup> Diâmetro crítico: maior diâmetro de poro a partir do qual a intrusão de mercúrio se torna contínua (MASSAZZA apud SILVA 2001)

PVAc viria a afetar pouco a distribuição de poros, mas poderia favorecer o aparecimento de grandes poros por efeito de incorporação de ar.

Segundo Svanholm et al. (1997), ocorre adsorção das partes hidrofóbicas dos éteres de celulose nas superfícies das partículas do látex, fazendo com que seja incrementada a rede tridimensional formada por esses polímeros na fase aquosa.

Não há consenso na literatura sobre o efeito dos polímeros em materiais à base de cimento. Enquanto alguns autores citam que a porosidade total tende a diminuir com o uso do EVA, outros dizem que há aumento da porosidade. Já o uso de MHEC parece aumentar a porosidade devido à incorporação de ar que ocorre durante seu preparo e moldagem, e fechar os pequenos poros. De acordo com dados da literatura estes polímeros atuam conjuntamente na formação da microestrutura de materiais cimentícios quando associados.

## **2.4 EFEITOS DA CARBONATAÇÃO**

Os compostos alcalinos da matriz da pasta de cimento hidratada reagem com a penetração do dióxido de carbono para formar os carbonatos. Com esta reação o maior constituinte da pasta de cimento hidratado, o gel de C-S-H, e também o CH, estão sujeitos à carbonatação. O gel é decomposto em carbonato de cálcio e em um gel de sílica amorfa com uma estrutura porosa (KROPP e HILSDORF, 1995). Há duas importantes conseqüências com a carbonatação:

- queda do pH;
- mudança na efetiva permeabilidade devido à variação do volume e microfissuras causadas pelas reações químicas (JOHANNESSON e UTGENANNT, 2001).

Johannesson e Utgenannt (2001) realizaram medidas de adsorção de vapor de água em argamassas de cimento não-carbonatadas e bem carbonatadas para avaliar a diferença na área específica dos dois modelos usando a teoria BET. A diferença na distribuição de tamanho de poro é mais marcante que a diferença na área específica dos modelos. A argamassa bem carbonatada tem aproximadamente duas vezes mais volume de pequenos poros que as argamassas não-carbonatadas.

## **2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO**

O efeito dos polímeros na porosidade já foi confirmado por vários estudos, porém nenhum resultado conclusivo foi apresentado até então para o uso da associação destes polímeros na formulação de argamassas colantes, que são correntemente utilizadas. Este trabalho espera contribuir no entendimento da ação conjunta desses dois aditivos no que diz respeito à porosidade, avaliando a influência do uso de diferentes teores associados, além de avaliar qual o efeito do teor de umidade nas argamassas com adição destes polímeros.

### **3 MÉTODOS DE MEDIDA DE POROSIDADE**

#### **3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA**

Várias técnicas têm sido adotadas para determinar a distribuição de tamanho de poros de materiais à base de cimento. A maioria destas técnicas, porém, não conseguem acessar poros na escala nanométrica, existentes na argamassa. Entretanto, com técnicas de adsorção de gases ou de vapor de água consegue-se atingir esta faixa de porosidade. De acordo com Juenger e Jennings (2001), a área superficial e porosidade medidas por nitrogênio são controversas e podem não representar a real ou total superfície da pasta de cimento. Um dos pontos mais questionados na literatura é que o valor de área superficial medido com o nitrogênio é muito menor que o valor medido por adsorção de vapor de água. Argumentos contra o nitrogênio incluem a teoria dos poros com formação de entrada tipo garganta, onde as moléculas de nitrogênio são maiores que as da água e são então excluídas dos poros com pequenas aberturas. Argumentos contra o vapor de água se baseiam na crença de que a água pode entrar nos espaços dentro das camadas da estrutura do C-S-H (JUENGER e JENNINGS, 2001). Na presente pesquisa, optou-se pela adsorção de vapor de água para estudar a estrutura porosa das argamassas colantes.

##### **3.1.1 Fenômeno da adsorção**

Segundo a definição de Kropp e Hilsdorf (1995), a adsorção é a fixação de moléculas em superfícies sólidas devido a forças mássicas em camadas mono ou multimoleculares, enquanto a dessorção é a liberação das moléculas adsorvidas pela superfície sólida. A adsorção de gás é o método mais antigo utilizado para estudar a área de superfície de pastas de cimento. Quando as moléculas de gás são introduzidas dentro dos sistemas, elas são atraídas pela superfície sólida e, após a primeira camada

estar completa, geralmente começa a formação de uma segunda camada (GARCI, 1999).

Segundo Yunes (1992), dependendo das forças que prendem as moléculas de adsorvato à superfície do adsorvente, dois tipos de adsorção podem ocorrer:

- Adsorção química: moléculas de vapor adsorvido são fixadas na estrutura do sólido através de reação química;
- Adsorção física: as moléculas de vapor são adsorvidas como resultado de forças intermoleculares que agem sobre a interface sólido-líquido adsorvido dos poros.

A força considerada no ensaio de adsorção de vapor de água é a adsorção física, embora se saiba que a água pode estar interagindo quimicamente com a matriz cimentícia. Segundo Ruthven, citado por Barros e Arroyo, as forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas, compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo.

As teorias de adsorção de gases foram criadas para gases quaisquer. Métodos amplamente adotados são a adsorção de gás nitrogênio pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a adsorção de vapor de água. O ensaio de adsorção de vapor de água visa determinar uma relação de equilíbrio entre a umidade relativa do ar e o conteúdo mássico de umidade do material para uma dada temperatura (FERNANDES, 1990).

A descrição da adsorção e transporte de umidade através de poros simples considerando os mecanismos básicos que contribuem para adsorção e fluxo (adsorção física na superfície da parede do poro, condensação capilar, fluxo da fase gás e fluxo líquido) é apresentada por Quenard e Sallee na Figura 3.1.

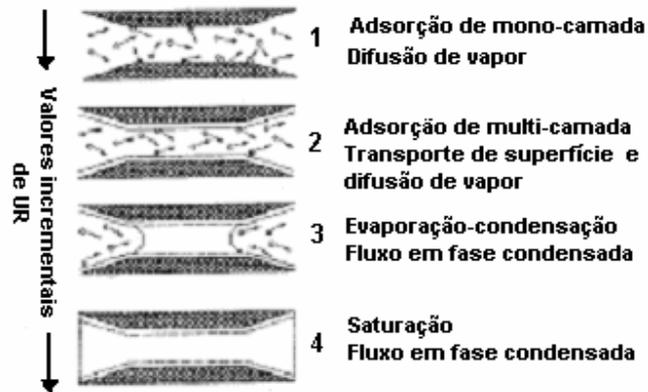


Figura 3.1 – Fenômeno básico que ocorre em um poro cilíndrico com o aumento da umidade relativa (QUENARD e SALLEE)

### 3.1.2 Teorias de adsorção

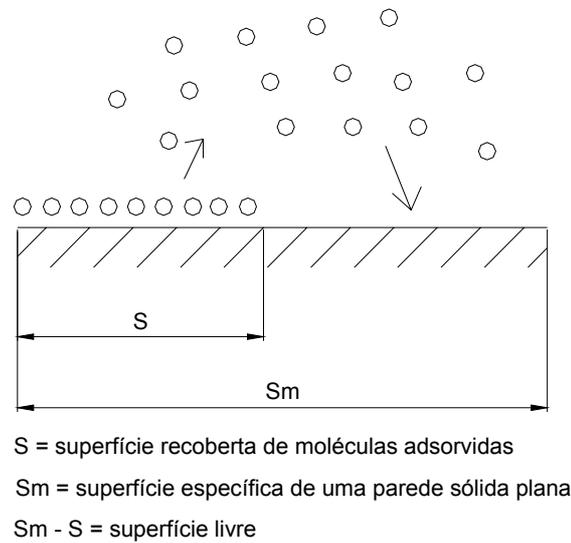
Há, na literatura, teorias que explicam o fenômeno da adsorção. Serão aqui apresentadas as mais utilizadas:

- Teoria de Langmuir, 1918;
- Teoria de BET (Brunauer, Emmett e Teller), 1938;
- Teoria de GAB (Guggenheim, Anderson e de Bôer);

Resumidamente podem-se definir as teorias como:

#### a) Teoria de Langmuir

Na Figura 3.2 se tem um esquema que será adotado para demonstrar a teoria de Langmuir, que prevê a adsorção em monocamada, não completa.



**Figura 3.2 – Esquema para a teoria de Langmuir (FERNANDES, 1990)**

A teoria de Langmuir prevê que as moléculas adsorvidas são ligadas à parede sólida por forças de natureza não conhecida. A quantidade de fluido adsorvido nas condições de equilíbrio é resultado da igualdade das taxas de evaporação e de condensação sobre a parede sólida, sendo que a taxa de evaporação é proporcional à superfície S e a taxa de condensação é proporcional à superfície livre. A Equação 3.1 quantifica esta teoria (FERNANDES, 1990):

$$\frac{W}{W_m} = \frac{Ch}{(1 + Ch)} \quad \text{Equação 3.1}$$

Sendo:

W = conteúdo mássico da fase condensada (adsorvida);

$W_m$  = conteúdo mássico correspondente à formação de uma camada de moléculas, recobrando toda a superfície sólida;

h = umidade relativa;

C = constante.

## b) Teoria BET

O modelo BET prevê a adsorção em multicamadas (Figura 3.3). Este modelo se baseia na hipótese de que várias camadas sucessivas de moléculas com áreas decrescentes recobrem a superfície dos poros, sendo que as moléculas da primeira camada estão ligadas à parede sólida por energia molar  $E_1$  e as camadas subseqüentes estão ligadas por energia de ligação  $E_i$ , igual ao calor molar latente de vaporização, sendo que  $E_i < E_1$ . O equilíbrio resulta então da igualdade sucessiva das taxas de evaporação das camadas de ordem  $i$  e de condensação sobre as camadas  $i-1$ , sendo que o número de camadas adsorvidas não depende da dimensão dos poros (FERNANDES, 1990).

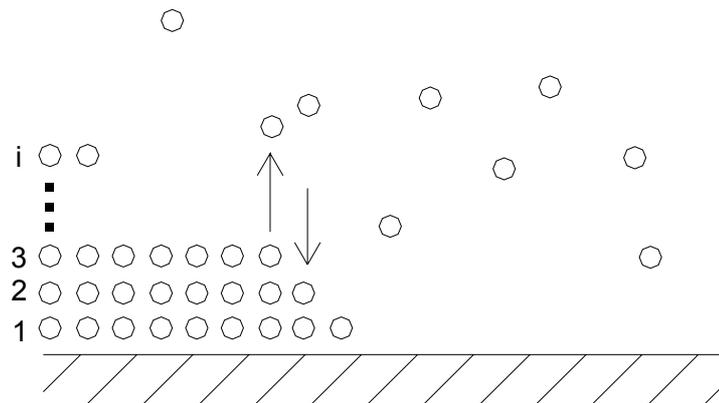


Figura 3.3– Esquema para a teoria de BET (FERNANDES, 1990)

Para este modelo a equação é escrita da forma:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{Ch}{(1+h) * (1-h+Ch)}$$

**Equação 3.2**

A equação é válida até valores médios de  $h$  (conteúdo adsorvido infinito pra  $h=1$  ou 100% de umidade relativa).

### c) Teoria GAB

A teoria GAB é uma extensão da teoria BET, que assume um calor de adsorção  $E_m$  para todas as camadas subseqüentes à primeira, diferente de  $E_1$ . Nesta teoria a equação é escrita da forma (FERNANDES,1990):

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C' Kh}{(1 + Kh) * (1 - Kh + C' Kh)} \quad \text{Equação 3.3}$$

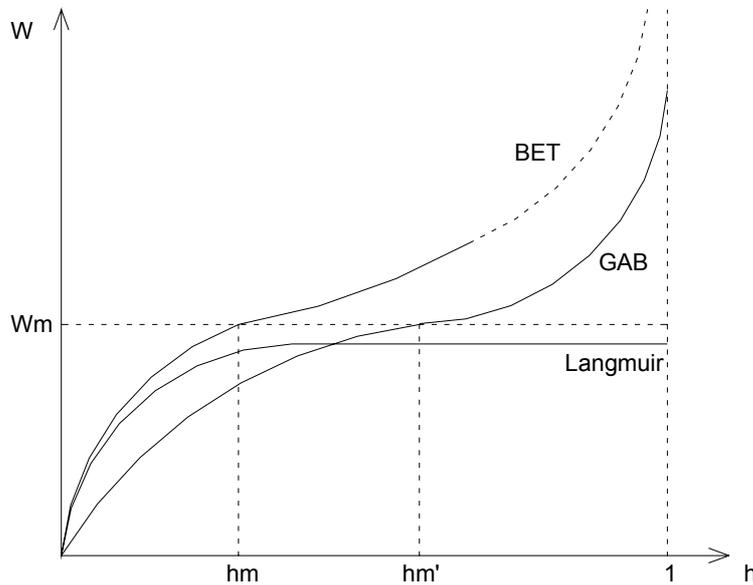
Sendo:

$C'$  = constante GAB;

$K$  = parâmetro GAB.

A teoria GAB também é restrita a valores médios de umidade; porém, é adequada para ajuste matemático das isotermas de adsorção sobre todo o domínio  $h$ .

A Figura 3.4 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para cada teoria de adsorção, GAB, BET e Langmuir.



**Figura 3.4 - Comportamento global das curvas correspondentes às diferentes teorias de adsorção (MEROUANI, 1987)**

### 3.1.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são uma representação gráfica deste ensaio, tendo como coordenadas a umidade relativa e o conteúdo mássico. No caso de adsorção de vapor de água, a isoterma de adsorção descreve as condições de equilíbrio entre o ar úmido, a água líquida e a matriz porosa. Quando se chega ao equilíbrio termodinâmico, não ocorre mais transferência de água e a massa fica constante. Nesta condição, há o equilíbrio entre a fase líquida e a fase vapor. Estas fases podem ser quantificadas através de modelos matemáticos. O volume de água condensado para uma dada condição de equilíbrio higrotérmico está diretamente ligado à estrutura porosa do material (FERNANDES, 1990). Segundo YUNES (1992), no equilíbrio, a quantidade adsorvida sobre uma superfície sólida depende da temperatura, da pressão parcial de vapor  $P_v$  na fase gasosa, da natureza do gás adsorvido e da natureza da superfície adsorvente.

Existem cinco tipos distintos de isotermas de acordo com a classificação Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT). O tipo de isoterma que o modelo exhibe depende das características físicas e químicas da superfície. Os cinco tipos de isotermas estão apresentados na Figura 3.5. As isotermas dos tipos IV e V são caracterizadas pela ocorrência de histerese. Ela ocorre porque o processo de condensação capilar é irreversível para estes materiais. De acordo com Garci (1999), pastas de cimento usualmente têm isotermas do tipo IV. Um exemplo está demonstrado na Figura 3.6.

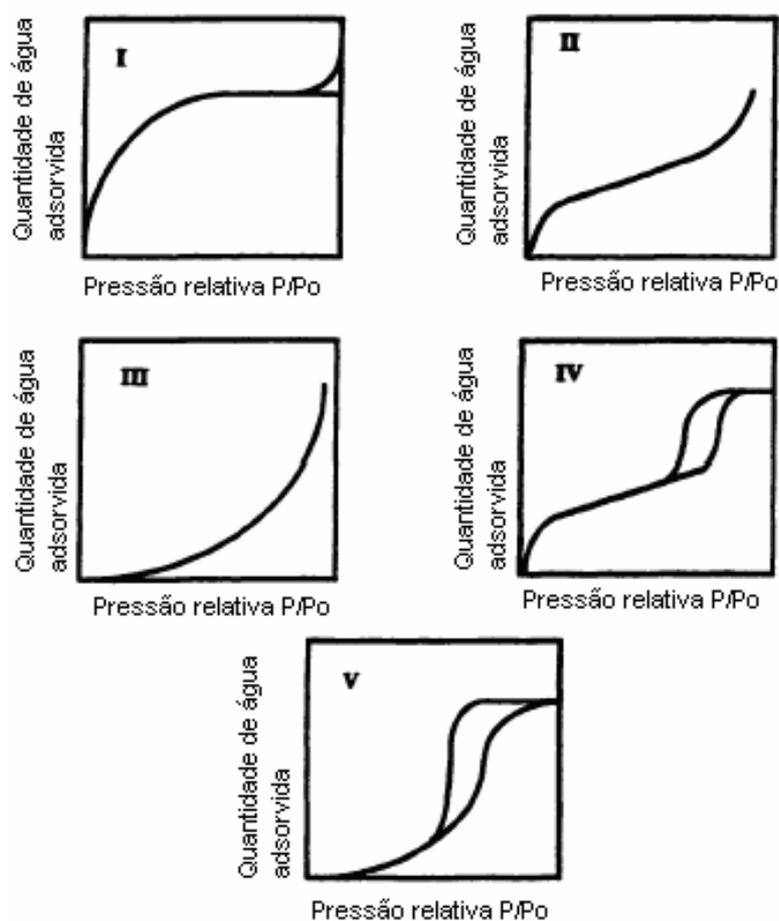


Figura 3.5 – Cinco tipos de isotermas de acordo com a classificação BDDT (GARCI, 1999)

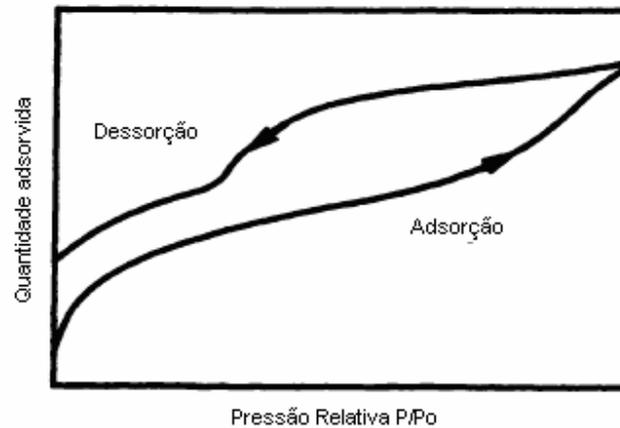


Figura 3.6 – Isoterma típica de vapor de água em cimento Portland hidratado (GARCI, 1999)

### 3.1.4 Histerese

A histerese é a diferença que ocorre entre os conteúdos mássicos para uma dada umidade nas curvas de adsorção e dessorção. Ela ocorre apenas no domínio de umidades relativas onde há condensação capilar, não acontecendo na região de adsorção pura (FERNANDES,1990). Alguns pontos são apresentados para explicar este fenômeno:

- ✓ diferença entre o ângulo de contato na adsorção e na dessorção (Figura 3.7);
- ✓ existência de poros com formação de garganta (Figura 3.8);
- ✓ processo de formação de menisco nos poros capilares; durante a adsorção, o vapor de água se condensa sobre um menisco de superfície cilíndrica, enquanto na dessorção se dá a partir de uma superfície de menisco esférica (Figura 3.9) (YUNES,1992).

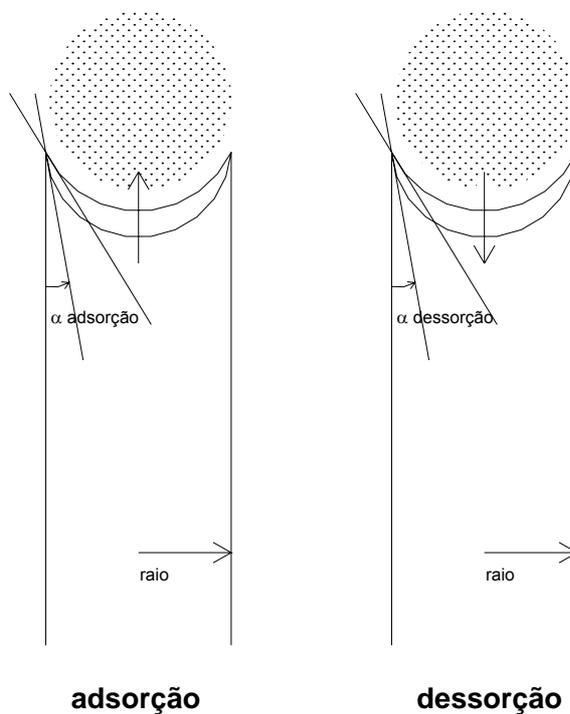


Figura 3.7- Diferença entre o ângulo de contato na adsorção e na dessorção (FERNANDES,1990)

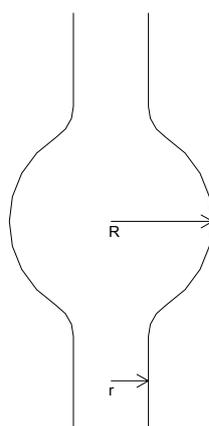
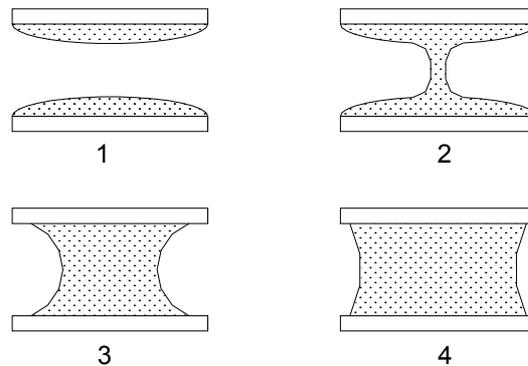


Figura 3.8- Poro com formação tipo garganta (FERNANDES,1990)



**Figura 3.9- Processo de formação de menisco nos poros capilares (YUNES,1992)**

Na adsorção o vapor de água condensa em todos os poros onde o raio é menor do que aquele calculado para condensar nesta umidade. Conseqüentemente, durante a dessorção, um poro somente pode dessorver se duas condições forem alcançadas:

1.  $R_{\text{poro}} > R_{\text{poro } k}$  (valor calculado);
2. o poro tenha acesso para dada umidade a contínuo fluxo de ar na face de entrada da rede conectada. (QUENARD e SALLEE).

No caso de argamassas contendo polímeros sensíveis à água, como é o caso dos éteres de celulose e do copolímero EVA (OHAMA, 1984), poder-se-ia esperar uma histerese maior, no caso de uma interação irreversível, ou um maior tempo necessário ao equilíbrio mássico, no caso de uma interação reversível.

Na adsorção de vapor de água leva-se longo tempo para se obter valores em equilíbrio real. Durante este tempo, mudanças de propriedades do material com a hidratação e subsequente carbonatação podem ocorrer (TADA e WATANABE, 2005). A dessorção de água de uma pasta saturada na temperatura ambiente também é um processo lento, sendo que a perda de água é especialmente lenta de 30 a 80 % de umidade relativa (TAYLOR, 1990).

### 3.1.5 Ajuste matemático: Modelo BJH

O modelo B.J.H é utilizado para análise dos resultados obtidos pela curva de adsorção. Os resultados obtidos nas isotermas estão diretamente ligados à estrutura porosa da argamassa, e podem fornecer a distribuição de superfícies e volumes de poros em função dos seus raios. Este modelo separa as parcelas de água adsorvida e capilar que compõem o conteúdo mássico de umidade total para uma dada condição de equilíbrio, e é um modelo não histerético, ou seja, não considera o fenômeno de histerese ocorrido entre as curvas de adsorção e dessorção (FERNANDES, 1990).

O modelo B.J.H supõe que o meio poroso é constituído de um feixe de poros cilíndricos não interconectados. Se este meio for submetido a um incremento de umidade  $\Delta h$  de umidade relativa, passando de  $h$  para  $h + \Delta h$ , uma classe de poros de raios  $r + \Delta r$  será preenchida com água capilar, que coexistirá com a camada de água adsorvida de espessura  $e_a$ . Os poros com raio maior que esse terão apenas um aumento na espessura da camada adsorvida, pois  $h + \Delta h$  não é suficiente para provocar a condensação capilar. (FERNANDES et al, 1990):

O raio limite para cada valor de  $h$  é calculado utilizando-se a equação do limite de condensação capilar e levando em consideração a existência da camada adsorvida, através da equação:

$$r = \frac{-2 * \sigma * M}{\rho_l * R * T * \ln(h)} + e_a(h) \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

$r$  = raio de poro ( $\text{Å}^\circ$ );

$\sigma$  = tensão superficial da água ( $\text{N/m}$ );

$M$  = massa molecular da água ( $\text{Kg/mol}$ );

$\rho_l$  = massa específica da água ( $\text{Kg/m}^3$ );

$h$  = umidade relativa do ambiente;

$e_a$  = espessura de camada adsorvida ( $A^\circ$ ).

Para o cálculo da espessura de camada adsorvida  $e_a$ , utiliza-se a fórmula:

$$e_a(h) = N(h) * e_m \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

$N(h)$  = número de camadas adsorvidas;

$e_m$  = espessura de camada monomolecular adsorvida.

Supondo-se que a água adsorvida possua a mesma densidade que a água livre, e que a superfície projetada de uma molécula de água adsorvida  $A_{pm}$  seja igual a  $10 (A^\circ)^2$ , tem-se que (FERNANDES, 1990) :

$$e_m = \frac{M}{\rho l * A_{pm} * N^\circ_{Avogadro}} = 3 A^\circ \quad \text{Equação 3.6}$$

O número de camadas adsorvidas é calculado a partir da equação BET:

$$N = \frac{Ch}{(1-h) * (1-h+Ch)} \quad \text{Equação 3.7}$$

Sendo que o coeficiente  $C$  é uma constante obtida do ajuste das curvas de adsorção realizadas experimentalmente. O ajuste das curvas para a teoria GAB é feito através da equação de GAB (Equação 3.3) escrita da forma:

$$W = \frac{h}{u_1 * h^2 + u_2 * h + u_a} \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde:

$$u_1 = \frac{K(1-C')}{C'W_m} \quad \text{Equação 3.9}$$

$$u_2 = \frac{C'-2}{C'W_m} \quad \text{Equação 3.10}$$

$$u_a = \frac{1}{C'KW_m} \quad \text{Equação 3.11}$$

$u_1$ ,  $u_2$  e  $u_a$  são determinados por regressão quadrática a partir dos pontos experimentais. Para o ajuste do modelo BET usa-se as mesmas fórmulas, porém com  $K=1$ .

O cálculo das superfícies acumuladas de poros é feito através da equação:

$$\Delta S_r = \frac{2}{r - e_a} * [\Delta \theta - S(r) * \Delta e_a] \quad \text{Equação 3.12}$$

Sendo:

$\Delta S_r$  = superfície lateral de uma classe de poros ( $m^2/m^3$ );

$\theta$  = conteúdo de umidade volumétrico ( $m^3/m^3$ );

$S(r)$  = superfície específica acumulada dos poros com raio maior que  $r$  ( $m^2/m^3$ ).

Partindo-se de um valor inicial de  $S(r)$ , faz-se o acúmulo dos valores  $\Delta S_r$  para valores decrescentes de umidade relativa  $h$  a partir de um ponto experimental da isoterma de adsorção, bem próximo da saturação, onde se assume teoricamente  $S(r)=0$ , o que significa volume de vazios nulo (FERNANDES, 1990). Neste trabalho, utilizaram-se os dados de adsorção para este cálculo, já que a dessorção apresenta histerese, que não é considerada no modelo B.J.H..

O aumento total de umidade  $\Delta \theta$  associado ao incremento  $\Delta h$  será:

$$\Delta \theta = \frac{\Delta S_r}{2} * (r - e_a) + S(r) * \Delta e_a \quad \text{Equação 3.13}$$

### 3.2 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

O método de porosimetria por intrusão de mercúrio se baseia no fato de que, para atravessar um fluido não molhante em um poro de diâmetro  $d$ , uma pressão  $p$  inversamente proporcional ao diâmetro deste poro deve ser aplicada (VOCKA et al, 2000). As pressões são convertidas em diâmetro equivalente de poros através da fórmula de Washburn da equação de Laplace (COOK e HOVER, 1993):

$$d = \frac{-4 * \sigma * \cos \theta}{p} \quad \text{Equação 3.14}$$

Onde:

$d$  = diâmetro equivalente dos poros preenchidos pelo mercúrio;

$\sigma$  = tensão superficial do mercúrio;

$p$  = pressão aplicada pelo equipamento para a intrusão do mercúrio na amostra;

$\theta$  = ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro.

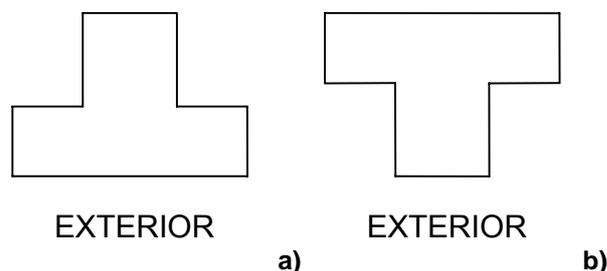
Neste ensaio, primeiramente a amostra é seca para retirar dos poros qualquer água ou fluido existente. Após a pesagem a amostra é transferida para a câmara no penetrômetro, onde é feito vácuo e o mercúrio é introduzido, cercando a amostra. Como o mercúrio não molha os grãos de cimento espontaneamente, ele não entra dentro dos poros vazios, a menos que uma pressão seja aplicada. A pressão é progressivamente aumentada e aplicada ao mercúrio, e a intrusão do mercúrio é então monitorada (DIAMOND, 2000).

Os resultados obtidos em ensaios de porosimetria são apresentados na forma de gráficos em que aparecem os volumes de mercúrio introduzidos em função do diâmetro de poro. A faixa de poros avaliada por este método depende da pressão de intrusão do mercúrio. A porosidade alcançada pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio não é uma medida total de porosidade do sistema, pois os poros finos (poros do gel hidratado) existentes em pastas de cimento requerem pressão mais

elevada do que a capacidade dos instrumentos comerciais para serem penetrados. Além disso, podem existir poros fechados, inteiramente selados contra intrusão (DIAMOND, 2000). Se o sistema de poros é contínuo, pode haver uma determinada pressão em que o mercúrio penetra os menores poros do sistema e o volume inteiro da amostra. Se o sistema de poros não é contínuo, o mercúrio pode penetrar o volume da amostra pela quebra das paredes dos poros (COOK e HOVER, 1999).

### 3.2.1 Problemas inerentes ao método

Para a utilização do método de porosimetria por intrusão de mercúrio o modelo usual adotado para estrutura porosa é aquele de um sistema de poros cilíndricos inteiramente e igualmente acessível à superfície externa da amostra e, assim, ao mercúrio circundante. Entretanto, a pasta de cimento hidratada não segue este modelo. O efeito da forma do poro parece ser menos importante do que o efeito da acessibilidade. A acessibilidade pode não ser completa, pois poros individuais podem possuir formato de garrafa (tipo ink-bottle), como mostra a Figura 3.10. Há também o fato de que apenas uma pequena percentagem dos poros é ligada diretamente ao exterior da amostra, isto é, está em contato com o mercúrio circundante. Quase todos os poros no interior da amostra podem ser alcançados pelo mercúrio somente através de uma longa cadeia percolativa de poros intermediários de muitos tamanhos e formas (DIAMOND, 2000).



**Figura 3.10 – Formas de poro: a)pequeno poro cilíndrico conectado ao exterior através de um grande poro cilíndrico. A aplicação da equação de Washburn fornece um correto registro de volume de diâmetro de poro; b)grande poro cilíndrico conectado ao exterior através de um pequeno poro cilíndrico. A aplicação da pressão irá gravar todo o volume no diâmetro de poro pequeno, e a existência de poro grande não será detectada (DIAMOND, 2000)**

Logo, considerando-se que o poro seja cilíndrico, o que fica determinado é o diâmetro de entrada no poro e não o diâmetro do poro propriamente dito, que pode ser diversas vezes maior (SILVA, 2001). Além disso, microfissuras podem ocorrer moderando o efeito de acessibilidade de uma pequena porção do interior do volume. Isto pode ser esperado especialmente para argamassas e concretos se comparado com pastas de cimento (DIAMOND, 2000). Silva (2001) realça ainda que elevadas pressões aplicadas podem danificar a amostra, modificando a estrutura porosa de pastas de cimento com polímeros.

Segundo Abell (1999), uma limitação adicional é a influência do ângulo de contato do mercúrio com materiais a base de cimento pela preparação da amostra, já que o método requer que a amostra seja seco, o que muda a estrutura de poros. Taylor (1990) ressalta ainda que não é claro se o método é capaz de dar informações sobre a parte grosseira da porosidade, introduzida a baixas pressões.

### **3.2.2 Diâmetro crítico**

A partir do ensaio é também possível determinar o diâmetro crítico, que é o maior diâmetro de poro a partir do qual a intrusão de mercúrio se torna contínua (MASSAZZA apud SILVA 2001). Segundo Cook e Hover (1999), esse diâmetro pode dar uma melhor indicação das características de permeabilidade e difusão da pasta de cimento.

Segundo Diamond (2000), em sistemas à base de cimento, na pressão correspondente ao raio crítico que é encontrado, poros grandes e pequenos são preenchidos indiscriminadamente. Bolhas de ar com várias centenas de  $\mu\text{m}$  existem na maioria das pastas em volume importante, a menos que as pastas sejam misturadas sob vácuo. Essas bolhas de ar também não são intrudidas até que a pressão referente ao diâmetro crítico seja alcançada, e são registradas como poros finos ( $0,1\mu\text{m}$ ).

---

Capítulo 3 – *Métodos de medida de porosidade*

Segundo Diamond (2000), a medida de intrusão de mercúrio é utilizável apenas para fornecer diâmetros críticos e poros que podem ser intrudidos, o que pode servir como medida comparativa de índices de conectividade e capacidade de poros de sistemas de cimento hidratado.

Microfissuras e outros não restritos modos de entrada possibilitam uma grande porção do espaço interior ser exposto ao mercúrio a pressões menores que a pressão de diâmetro crítico (DIAMOND, 2000).

### **3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO**

Vários métodos estão disponíveis para a medida de porosidade, cada qual com suas limitações e benefícios. Para o material utilizado e a faixa de poros que se deseja alcançar optou-se pelo uso de isotermas de adsorção para se alcançar a nanoporosidade e a porosimetria por intrusão de mercúrio para a microporosidade. A associação de métodos permitir abranger maior faixa de poros, e sobrepor as limitações de cada método.

## 4 METODOLOGIA

Com intuito de atender ao objetivo geral da pesquisa, que é caracterizar a micro e nanoestrutura de poros de argamassas colantes, foram realizados ensaios de adsorção x dessorção de vapor de água e ensaios de porosidade por intrusão de mercúrio em argamassas com diferentes teores dos polímeros MHEC (éter de celulose) e EVA (látex vinílico), na mesma idade de hidratação do cimento. Os demais parâmetros das argamassas (relação água/cimento e relação cimento/areia) foram mantidos constantes. As condições de cura das argamassas, previamente aos ensaios também foram as mesmas para todas as amostras. Desta forma, para a confecção das argamassas estudadas nesta pesquisa foram adotadas as seguintes variáveis:

*Variáveis de controle (independentes):*

- teor de EVA - em três níveis: 0; 2,5 e 5,0% em relação à massa de materiais secos (cimento e areia);
- teor de MHEC – em três níveis: 0; 0,11 e 0,22% em relação à massa de materiais secos (cimento e areia);

As argamassas estudadas foram moldadas com proporções de mistura de 1:4 (cimento:areia), em massa de materiais secos. A relação a/c utilizada foi de 0,90, que, segundo ensaios preliminares, se mostrou mais adequada para todos os teores de polímeros utilizados, em relação à trabalhabilidade para moldagem dos corpos-de-prova.

*Variáveis dependentes:*

- porosidade total (%);
- superfície específica ( $m^2/g$ );
- diâmetro de poro crítico ( $\mu m$ );
- distribuição de tamanho de poros.

Os dados obtidos receberam tratamento estatístico, sendo realizado teste de análise de variância ANOVA para identificar efeitos de fatores isolados e de interações entre fatores nos resultados obtidos.

Nos itens a seguir são descritos os métodos de caracterização dos materiais e de ensaios realizados com as argamassas. Na Figura 4.1 se tem um fluxograma geral do programa experimental adotado.

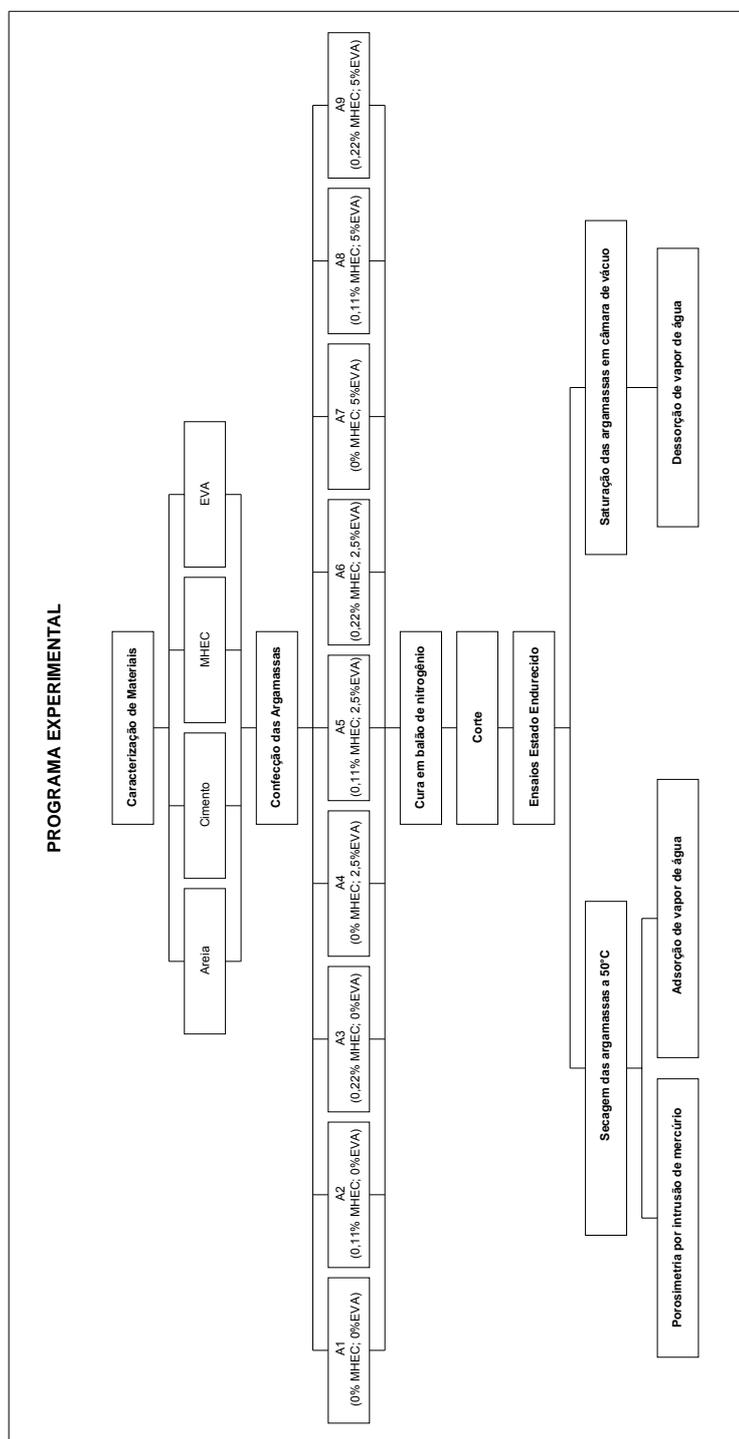


Figura 4.1– Fluxograma do programa experimental adotado

## 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.1.1 Cimento

Foi utilizado o cimento composto com calcário moído, CII F-32 Bonfim, produzido pela CIMPOR. Este tipo de cimento foi adotado por ser um dos poucos disponíveis no mercado que não contém adições pozolânicas. As adições pozolânicas não eram desejáveis nestes ensaios por introduzirem mais uma variável nas amostras.

Na Tabela 4.1 encontram-se as características físicas e químicas do cimento utilizado, obtidas com o fabricante. Os resultados fornecidos são referentes às médias dos meses em que se encontra o lote do cimento adotado.

**Tabela 4.1– Características físicas e químicas do cimento CP II F 32**

	Retido peneira		Blaine	Pega		Água	Exp. Quente	Resistência a Compressão			Análise química			ANÁLISE NO RAIO-X									
	No. 200	No. 325		Inicial	Final			3 dias	7 dias	28 dias	P.F.	R.I.	CaO livre	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
	%	%		cm <sup>2</sup> /g	min.			min.	%	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Especif.	< 12,0	-	> 2600	> 60	< 600		< 5,0	> 10,0	> 20,0	> 32,0	< 6,5	< 2,5						< 4,0		< 6,5			
JAN	Média	0,1	2,1	4364	217	309	28	0,1	21,0	27,0	38,3	6,77	1,55	2,13	4,59	68,55	16,90	3,80	2,82	0,78	6,28	0,63	0,16
	DP	0,0	0,3	197	28	36	0	0,2	1,2	1,2	1,7	0,40	0,21	0,35	0,12	0,48	0,16	0,05	0,04	0,05	0,05	0,01	0,00
FEV	Média	0,1	1,8	4617	202	302	27	0,1	18,7	24,9	37,9	7,33	1,61	2,10	4,76	68,74	16,56	3,65	2,57	0,77	5,88	0,61	0,16
	DP	0,0	0,2	125	24	33	0	0,2	1,2	1,6	0,8	0,32	0,14	0,31	0,12	1,20	0,62	0,28	0,11	0,02	0,18	0,01	0,00

Fonte: Fabricante

### 4.1.2 Areia

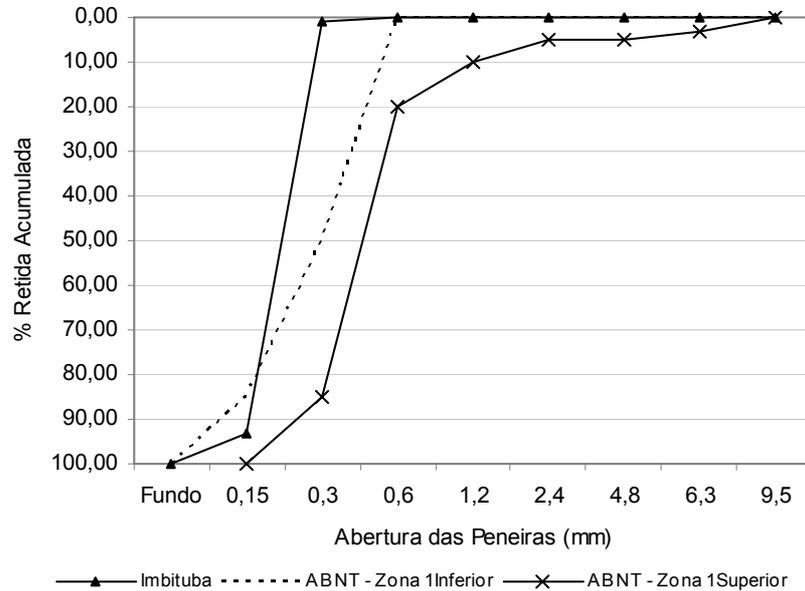
A areia utilizada foi do tipo eólica (transportada pelo vento), oriunda de dunas do município de Imbituba (SC). Os resultados da caracterização da areia lavada, utilizada para confecção das argamassas, são apresentados na Tabela 4.2. Optou-se

lavagem da areia pra evitar que um teor elevado de finos pudesse afetar a trabalhabilidade e a demanda de água das argamassas.

**Tabela 4.2– Granulometria e características da areia lavada**

	Abertura da peneira (mm)	Porcentagem retida (em massa)	
		individual	acumulada
Composição granulométrica - NBR 7217	4,8	0,00	0,00
	2,4	0,00	0,00
	1,2	0,01	0,01
	0,6	0,03	0,04
	0,3	1,04	1,07
	0,15	91,96	93,04
	0,075	6,70	99,74
	fundo	0,26	100,00
Dimensão mínima característica - NBR 7217/87	0,075		
Dimensão máxima característica - NBR 7217/87	0,30		
Módulo de finura - NBR 7217	1,94		
Massa unitária - NBR 7251/82	1,99kg/dm <sup>3</sup>		
Materiais pulverulentos - NBR 7219	0,44%		
Massa específica – NBR 6508/84	2,62 kg/dm <sup>3</sup>		

A curva granulométrica da areia está apresentada na Figura 4.2. Como se pode observar a distribuição granulométrica da areia fica abaixo da Zona 1 (muito fina) da classificação da ABNT a partir da peneira de abertura 0,15mm. Ainda assim, optou-se pelo emprego desta areia por estar sendo utilizada por fabricantes de argamassas colantes do Estado de Santa Catarina.



**Figura 4.2– Curva granulométrica da areia**

A caracterização da areia quanto à sua forma foi realizada por Tristão (2005) e está apresentada na Tabela 4.3. Segundo o autor, a forma dos grãos interfere no proporcionamento dos materiais e se reflete nas propriedades das argamassas. Os valores apresentados para esta areia não serão analisados neste trabalho, mas são apresentados para referência.

**Tabela 4.3– Características da forma do grão da areia de Imbituba (TRISTÃO, 2005)**

Fração (mm)	Dimensão Máxima (mm)	Arredondamento	Esfericidade	Fator de Forma
0,600 – 0,300	0,52489	0,70152	0,83458	0,78522
0,300 – 0,150	0,26945	0,72546	0,84963	0,80782
0,150 – 0,075	0,20899	0,70018	0,83462	0,78822

Obs.: Medidas médias obtidas na projeção dos grãos.

### 4.1.3 Água

A água utilizada para confecção das argamassas foi água deionizada e destilada, para evitar que eventuais impurezas pudessem afetar os resultados dos ensaios.

#### 4.1.4 Polímeros

##### a) Éter de Celulose - MHEC

Nesta pesquisa foi adotado o éter de celulose MHEC (metilhidroxi etil celulose) Walocel MW 40000 PF, fabricado pela Wolff Cellulosics. Trata-se de um polímero solúvel em água com médio grau de eterificação. Algumas de suas características, obtidas com o fabricante, estão listadas na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4– Características do MHEC fornecidas pelo fabricante**

Propriedade	Resposta
Forma	Pó fino
Teor de umidade	Máximo de 7%
Atividade iônica	Não-iônico
Atividade superficial	Alta
Solubilidade	Solúvel em água fria, e em alguns casos, solúvel em solventes orgânicos Solubilidade lenta em pH neutro, água fria
Viscosidade	40000 mPa.s
pH	Neutro (2% em solução aquosa)
Efeito da temperatura na solução	Viscosidade inicial decresce com aumento da temperatura, mas depois aumenta até a formação do gel, então o metil celulose floclula; este processo é reversível
Efeito do pH	Alta solubilidade em todos os níveis de pH
Efeitos de íons metálicos monovalentes	Altas concentrações de sais podem causar coagulação (reversível)
Efeitos de íons metálicos polivalentes	Sem floclulação
Formação de filme	Boa capacidade

##### b) Copolímero EVA

Foi utilizado o Vinnapas RE 5010N, produzido pela Wacker Chemie GmbH. É um copolímero formado pelos monômeros acetato de vinila e etileno, e se apresenta na

forma de um pó redispersível em água. De acordo com o fabricante, este produto é livre de solventes, plastificantes e formadores de filmes auxiliares. As características do copolímero estão listadas na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5– Características do EVA – Vinnapas RE 5010N**

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Teor de sólidos	99± 1 % (massa)
Teor de cinza (30 min a 1000°C)	11± 2 % (massa)
Densidade	540± 50 g/l
Aparência	Pó branco
Colóide protetor	Álcool Polivinílico
Tamanho de partículas do pó	Máx. 4% acima de 400µm
Tamanho predominante de partícula após a redispersão	0,5 – 8 µm
Temperatura mínima de formação de filme da redispersão	4°C
Propriedades do filme da redispersão	Opaco resistente -elástico

Fonte: fabricante

## **4.2 PREPARO DA ARGAMASSA**

### **4.2.1 Dosagem e mistura**

Os corpos-de-prova foram confeccionados com argamassas contendo cimento, areia, água e diferentes teores de polímeros MHEC e EVA. Ao total, foram analisadas nove argamassas diferentes. Como citado anteriormente todas as argamassas têm relação a/c = 0,9 e proporção em massa de 1:4 (cimento : areia). A nomenclatura adotada para as argamassas e sua composição está apresentada na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6-Teores de polímeros das argamassas a serem estudadas**

Teor	EVA			MHEC		
	(%m.s.)	(%m.c.)	(%m.a.)	(%m.s.)	(%m.c.)	(%m.a.)
Argamassa						
A1	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0
A2	0,0	0,0	0,0	0,11	0,54	0,6
A3	0,0	0,0	0,0	0,22	1,08	1,2
A4	2,5	12,5	14,0	0,00	0,00	0,0
A5	2,5	12,5	14,0	0,11	0,54	0,6
A6	2,5	12,5	14,0	0,22	1,08	1,2
A7	5,0	25,0	28,0	0,00	0,00	0,0
A8	5,0	25,0	28,0	0,11	0,54	0,6
A9	5,0	25,0	28,0	0,22	1,08	1,2

%m.s. = percentual em relação à massa de materiais secos

%m.c. = percentual em relação à massa de cimento

%m.a. = percentual em relação à massa de água.

As argamassas foram preparadas em argamassadeira elétrica na velocidade baixa de rotação (820 r.p.m.), no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Departamento de Engenharia Civil da UFSC – LMCC, em sala climatizada a 23 +/- 1 °C e umidade relativa variando de 60 a 70 %. A seqüência de mistura adotada para todas as argamassas foi a seguinte:

- ✓ Mistura a seco do cimento com os polímeros durante 120s;
- ✓ Mistura com areia por mais 120s;
- ✓ Retirada da mistura seca do recipiente;
- ✓ Colocação da água no recipiente;
- ✓ Colocação da mistura seca sobre a água durante 30s;
- ✓ Mistura por 60s;
- ✓ Interrupção para auxílio da mistura com espátula durante 60s;
- ✓ Mistura por mais 60s;
- ✓ Repouso da pasta por 15 min coberto com filme de PVC;
- ✓ Remistura por 15s.

Os 15 minutos de repouso da argamassa foram adotados para garantir a dissolução completa do aditivo MHEC na água, e sua ação no sistema.

#### **4.2.2 Moldagem e cura**

As argamassas foram moldadas em recipientes plásticos cilíndricos com diâmetro de 30 mm e altura de 50 mm. A moldagem foi realizada em quatro camadas, com batidas de soquetes e contra a bancada, conforme a necessidade de cada uma para que se adensasse de forma adequada. Após o preparo e moldagem, os moldes foram submetidos a uma rotação lenta por um período entre 15 a 20 horas. Este processo foi adotado para que não ocorresse exsudação da água da argamassa, o que geraria heterogeneidades ao longo do corpo-de-prova, afetando sua porosidade e, conseqüentemente, os resultados dos ensaios.

Durante os primeiros sete dias de idade, os corpos-de-prova permaneceram selados nos seus moldes. Após a desmoldagem, realizada no sétimo dia após o preparo, os corpos-de-prova foram mantidos no interior de um balão de polietileno preenchido com gás  $N_2$  (Figura 4.3) até a idade de preparo das amostras para os ensaios, estipulada em 70 dias. Esta data foi escolhida para que o grau de hidratação das amostras fosse elevado, e a partir daí este não seria um fator tão marcante na formação da microestrutura.

A permanente manutenção dos corpos de prova em ambiente com gás  $N_2$  foi adotada para evitar sua carbonatação, o que traria uma nova variável não controlável para os resultados. Segundo Kropp e Hilsdorf (1995), a carbonatação pode afetar significativamente a estrutura de poros da matriz cimentícia.



**Figura 4.3-** Balão preenchidos com gás  $N_2$ , utilizados para cura dos corpos de prova

As amostras foram ensaiadas aos 78 dias de idade, que incluíram:

- ✓ 7 dias no interior do molde;
- ✓ 63 dias em cura no balão de  $N_2$ ;
- ✓ 7 dias em imersão em álcool etílico, depois de cortadas em fatias finas;
- ✓ 24 horas de secagem.

#### **4.2.3 Corte**

Aos 70 dias de idade, as argamassas destinadas aos ensaios de adsorção e dessorção foram cortadas em pastilhas de aproximadamente 3mm de espessura, com auxílio de uma serra diamantada de precisão; aquelas destinadas aos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram fatiadas em pastilhas de 1mm de espessura. As pastilhas foram retiradas das regiões centrais dos corpos-de-prova, como indicado na Figura 4.4, para evitar que eventuais regiões carbonatadas ou exsudadas fossem utilizadas.

Segundo Cook e Hover (1999), o uso de modelos individuais (amostras não moídas) para ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio é preferível ao uso de um modelo de partículas (amostras moídas), pois elimina a possibilidade da intrusão do

---

Capítulo 4 – Metodologia

mercúrio entre as partículas de um modelo ser confundida com a porosidade das próprias partículas.

O resfriamento da serra foi feito com álcool etílico, que, de acordo com Silva (2001), não interage quimicamente com o cimento hidratado nem com os polímeros. Após o corte, as pastilhas foram submetidas a ultra-som para limpeza imersas em álcool etílico, para desobstruir poros que eventualmente tivessem sido cobertos pelo pó durante o corte. Após isso, permaneceram imersas no álcool até a véspera do ensaio.

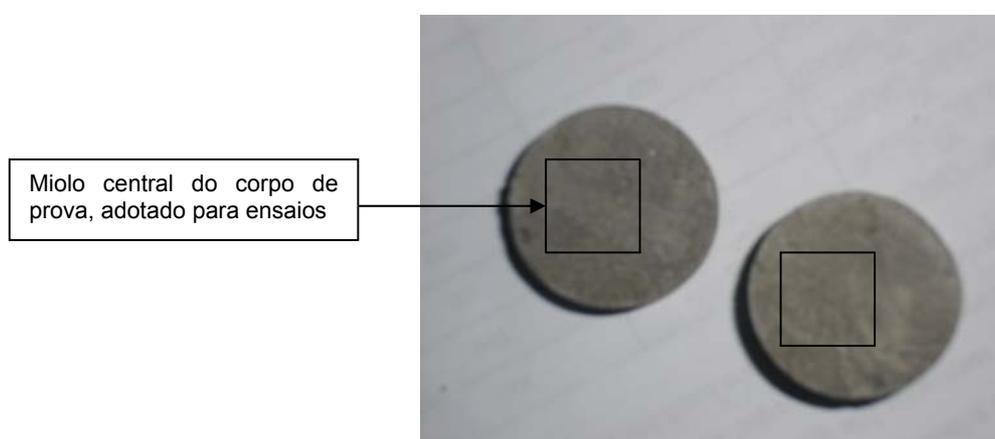


Figura 4.4 - Corpo de prova a ser adotado nos ensaios

#### 4.2.4 Secagem e padrão de massa seca

Uma das etapas mais importantes dos ensaios de porosidade é a secagem das amostras, uma vez que os resultados dependem do acesso de um fluido (vapor de água) aos vazios da amostra; se os poros estiverem parcialmente preenchidos com água, os resultados de porosidade poderão ser afetados. Odler (2003) cita que a preparação do modelo, em particular a remoção da água livre do sistema de poros, causa irreversíveis alterações na microtextura de materiais de cimento hidratado, que afetam a magnitude da área superficial BET resultante. Dentre as formas de secagem mais comuns, indicadas na literatura, destacam-se os métodos:

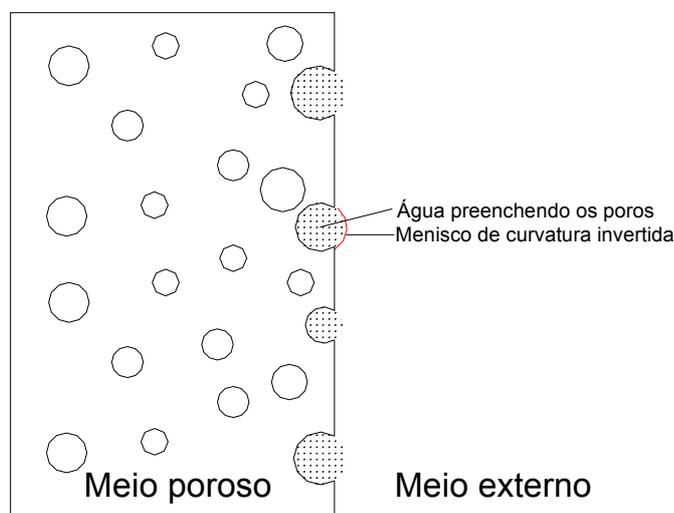
- ✓ *D-drying*: processo de secagem que consiste em manter a amostra até constância de massa em um dessecador ligado a um compartimento resfriado por uma mistura de gelo seco (CO<sub>2</sub>) e etanol a uma temperatura de – 79°C (ODLER apud SILVA, 2001);
- ✓ *Freeze-drying*: técnica de secagem que consiste em congelar as amostras por imersão em nitrogênio líquido (-200° C) e posteriormente provocar a sublimação do gelo através de aplicação de baixa pressão (SILVA, 2001);
- ✓ Estufa a temperaturas diversas, com ou sem aplicação de vácuo;
- ✓ Extração da água com solvente orgânico com posterior secagem em estufa.

Em função da presença dos polímeros nas argamassas e da inviabilidade da aplicação dos dois primeiros métodos, devido à falta destes equipamentos, optou-se pela secagem em estufa a vácuo a 50° C até constância de massa. Previamente à secagem na estufa, as amostras permaneceram imersas em etanol durante sete dias, favorecendo a remoção da água.

#### **4.2.5 Saturação**

Para realização dos ensaios de dessorção as argamassas devem ser previamente saturadas. Pode-se conseguir a saturação de um material de duas maneiras: a) submergindo a amostra em água, ou b) colocando-a em ambiente com umidade relativa do ar de 100%. Os dois métodos têm dificuldades para promover a saturação completa da amostra. Com a imersão em água pode-se perder massa com a dissolução dos compostos solúveis do cimento hidratado, o que levaria a uma condição química e física diferente do ensaio de adsorção (Merouani, 1987). Além disso, pode haver aprisionamento de ar do interior dos poros e conteúdo de saturação maior do que o real devido a meniscos de curvatura invertida nos poros em contato com a superfície

externa (Figura 4.5). Já a saturação em ambiente com UR controlada pode ser difícil de ser alcançada devido à dificuldade de se obter o equilíbrio na UR de 100%. Em alguns poros pode-se ter um sistema bifásico (ar + vapor), mesmo com umidades relativas muito altas (YUNES, 1992). Face ao exposto, optou-se por saturar as amostras de argamassa em uma câmara de vácuo com adaptador para injeção de água, minimizando, assim, o efeito das bolhas de ar aprisionadas.



**Figura 4.5 – Meniscos de curvatura invertida**

### **4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO x DESSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA**

Foram obtidas curvas de adsorção e dessorção de vapor de água pela pesagem periódica das amostras de argamassa mantidas no interior de dessecadores hermeticamente fechados, contendo soluções salinas padrões supersaturadas como corpo-de-fundo que mantêm a umidade relativa do ar constante a uma dada temperatura. Amostras porosas submetidas ao contato com um ambiente com umidade e temperatura constante entram, com o tempo, em equilíbrio higroscópico com este ambiente, o que pode ser detectado com a pesagem periódica das amostras. A constância de massa da amostra ao longo do tempo indica que o equilíbrio foi atingido.

Os ensaios foram realizados tendo como base algumas exigências apresentadas pela norma ISO R 483. A norma descreve o método para avaliar o ganho de massa de corpos-de-prova em condições de temperatura e umidade relativa controladas, até a constância de massa.

A norma recomenda que a área da solução salina em contato com o ar no fundo do dessecador deve ser maior que o somatório das áreas superficiais dos corpos de prova mantidos no interior do recipiente. Além disso, a norma especifica que a altura livre entre a solução e o topo do dessecador deve ser menor que o diâmetro do dessecador. Estas recomendações foram adotadas no projeto do experimento desenvolvido nesta pesquisa.

Merouani (1987) cita em seu trabalho que as principais fontes de erro ou dispersão de resultados neste tipo de ensaio são:

- perturbações do balanço higrotérmico, causadas pela abertura dos recipientes para as pesagens;
- eventual dessaturação das soluções, no início da dessorção;
- modificação do estado da superfície da amostra, se submetida a reações de carbonatação.

Na presente pesquisa, as amostras de argamassa foram mantidas no interior de balões preenchidos com gás  $N_2$ . Como seria muito difícil saber quanto do C-S-H e CH carbonatou na amostra optou-se por trabalhar com argamassas não carbonatadas, simplificando os cálculos e as variáveis do ensaio. A carbonatação também poderia gerar diferença na massa das amostras, o que iria impossibilitar a avaliação de ganho de massa no ensaio de adsorção de água de vapor de água. Segundo Johannesson e Utgenannt (2001), o carbonato formado tem uma solubilidade muito pequena e contribui para um entupimento do sistema de poros, e o volume de expansão envolvido na reação causa microfissuras na zona carbonatada.

A pesagem dos corpos-de-prova foi feita em média a cada sete dias, até a constância de massa, quando foi considerado que se atingiu a umidade de equilíbrio da

---

Capítulo 4 – Metodologia

amostra. Para favorecer um maior balanço higrótérmico do ar dentro dos recipientes, os mesmos foram mantidos dentro de caixas de isopor em sala climatizada a  $23\pm 1^\circ\text{C}$ , no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC). Às tampas dos dessecadores foram adaptados dispositivos que serviram para pendurar as amostras de argamassa com fio de náilon, como mostra a Figura 4.6. Foi posicionada uma tela plástica protetora acima da solução salina, para o caso de queda dos corpos-de-prova.



**Figura 4.6- Aparato experimental adotado nos ensaios de adsorção x dessorção**

Para evitar a abertura dos recipientes e conseqüente perturbação do equilíbrio de umidade, as pesagens foram feitas sem retirar as amostras do dessecador. Para isso, foi utilizada uma balança de precisão de  $10^{-3}\text{g}$  com aparato para leitura na sua parte inferior, que possibilitou a pesagem das argamassas pendurando-as pelo fio de náilon ao qual estavam amarradas. A balança adotada está apresentada na Figura 4.7.



Gancho para pesagem hidrostática



**Figura 4.7– Balança usada para pesagem das amostras nos ensaios de adsorção x dessorção**

Os sais foram selecionados de forma a cobrir um amplo intervalo de umidade. Na Tabela 4.7 são listados os sais utilizados na pesquisa, assim como a umidade relativa que apresentam entre 15 e 30°C.

**Tabela 4.7- Sais utilizados para ensaio de adsorção e umidade relativa (Norma NF X 15-014)**

Sal	UR% a 15°C	UR% a 20°C	UR% a 25°C	UR% a 30°C
Cloreto de Lítio	13	12	12	12
Acetato de Potássio	21	22	22	22
Cloreto de Magnésio	34	33	33	33
Carbonato de Potássio	44	44	43	43
Dicromato de Sódio	56	55	54	52
Cloreto de Sódio	76	76	75	75
Cloreto de Potássio	87	86	85	85
Sulfato de Potássio	97	97	97	96
Água Pura	100	100	100	100

Além dos sais listados na Tabela 4.7, foi ainda utilizada sílica gel pura, para se conseguir umidades relativas mais baixas, porém não tão controladas, de aproximadamente 3%.

Obedecendo-se os critérios de volume e área de dessecadores estipulados em norma (ISO R 483), foram colocadas seis amostras de argamassa em cada

dessecador, sendo duas para cada tipo de argamassa, ou seja, os ensaios foram realizados em duplicata. As amostras ficaram agrupadas de acordo com o detalhamento apresentado na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8- Grupos de dessecadores**

<b>Sal</b>	<b>Dessecadores</b>		
Cloreto de Lítio	D1	D10	D19
Acetato de Potássio	D2	D11	D20
Cloreto de Magnésio	D3	D12	D21
Carbonato de Potássio	D4	D13	D22
Dicromato de Sódio	D5	D14	D23
Cloreto de Sódio	D6	D15	D24
Cloreto de Potássio	D7	D16	D25
Sulfato de Potássio	D8	D17	D26
Água Pura	D9	D18	D27
Sílica Gel	D28	D29	D30
<b>Argamassas</b>	1, 2 e 3	4, 5 e 6	7, 8 e 9

Com estes ensaios obteve-se a área específica e volume de poros em um dado raio, para cada argamassa. Estes resultados foram obtidos utilizando-se a seqüência de cálculo descrita no Capítulo 3, nas Equações n° 3.1 a 3.13. Como ponto inicial do método utilizaram-se os dados de área específica e raio de poro obtidos no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), de um poro com raio ligeiramente maior que o obtido para a umidade relativa de 97%, calculado conforme este método, e que seria o primeiro ponto experimental de análise. Através da Equação 3.4 encontrou-se a umidade relativa referente a esse raio e prosseguiram-se os cálculos conforme a seqüência descrita. Este ponto foi utilizado, pois seria errôneo considerar que a uma UR de 100% os poros estariam todos preenchidos com água, hipótese teórica, e a área específica disponível seria nula. Assim, utilizou-se área específica medida por MIP.

#### **4.4 ENSAIOS DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO**

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados no porosímetro do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas de Materiais

(LMPT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. A pressão máxima aplicada foi de aproximadamente 200MPa, correspondente a um diâmetro mínimo de poro de aproximadamente 6 nm.

Segundo Silva (2001), vários valores são apresentados na literatura para o ângulo de contato entre o mercúrio e as pastas de cimento, variando em uma larga faixa de 116 a 150°. O ângulo de contato assumido entre o mercúrio e a amostra foi de 130° que, segundo Good, citado por Taylor (1990), é o melhor valor a ser assumido na ausência de dados experimentais diretos. Vale lembrar que as argamassas utilizadas têm na sua formulação aditivos, e estes podem vir a influenciar o ângulo de contato, porém este fato não foi levado em consideração neste trabalho. Foi admitida tensão superficial do mercúrio igual a 485,0 dyn/cm e densidade do mercúrio variável, em função da temperatura, ficando em torno de 13,54 g/ml. O tempo de equilíbrio entre cada patamar de pressão foi mantido constante em 300 seg.

Foi realizado ensaio para apenas uma amostra de cada argamassa em função do custo elevado deste experimento. Portanto, não foi realizada análise estatística destes dados. Os resultados obtidos foram área específica, distribuição volumétrica de poros e diâmetro crítico. Com os resultados obtidos, os poros foram divididos em quatro faixas de diâmetros, que afetam diferentes propriedades em pastas de cimento, conforme classificação sugerida por Silva (2001), apresentada na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9– Classificação do tamanho de poros em pastas de cimento hidratadas e propriedades da pasta afetadas por faixa de diâmetro (SILVA,2001)**

<b>Designação</b>	<b>Faixa</b>	<b>Diâmetro de poro</b>	<b>Propriedades afetadas</b>
Porosidade das fases hidratadas ("gel")	1	< 10 nm	Retração e fluência
Capilares médios	2	10 - 50 nm	Resistência, permeabilidade, fluência e retração a altas UR
Capilares grandes	3	50 nm - 1 µm	Resistência e permeabilidade
Capilares grandes e ar incorporado	4	> 1 µm	Resistência

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA

#### 5.1.1 Ajuste das curvas

Foram feitos ajustes das curvas obtidas experimentalmente pelas teorias BET e GAB, como descrito nos itens 3.1.2 (Capítulo 3) e 3.1.5 (Capítulo 3). Para os dois ajustes realizados não se usou o ponto experimental referente à umidade de 3%, pois os resultados encontrados nesta umidade não obtiveram equilíbrio durante o período em que se realizou o ensaio, apresentando resultados incoerentes, podendo influenciar negativamente a qualidade do ajuste matemático. Os dados relativos a umidade relativa de 100% também não puderam ser adotados no ajuste BET, pois zeravam a equação; porém, foram usados no ajuste GAB. Além dos pontos experimentais, foi utilizado o ponto de umidade relativa nula, onde se assume  $W(h) = 0$  nos dois ajustes. Nas Figuras 5.1 a 5.3 têm-se as curvas reais e as curvas ajustadas para os modelos BET e GAB, nas diferentes faixas de teores de polímeros. Para o ajuste BET partiu-se como ponto inicial para cálculo dos coeficientes os próprios valores encontrados para o ajuste GAB, e para o erro assumido neste ensaio, os valores foram os mesmos obtidos para o ajuste GAB. As curvas de adsorção das argamassas estudadas foram bem ajustadas pelo coeficiente GAB, para todos os intervalos de umidade relativa. O ajuste BET mostrou-se adequado apenas até a umidade relativa de 54%, onde manteve uma tendência próxima à curva experimental, após este valor a curva se distanciou muito. Esses resultados são compatíveis com os mencionados na literatura, de que o ajuste só é viável para pequenos valores de umidade.

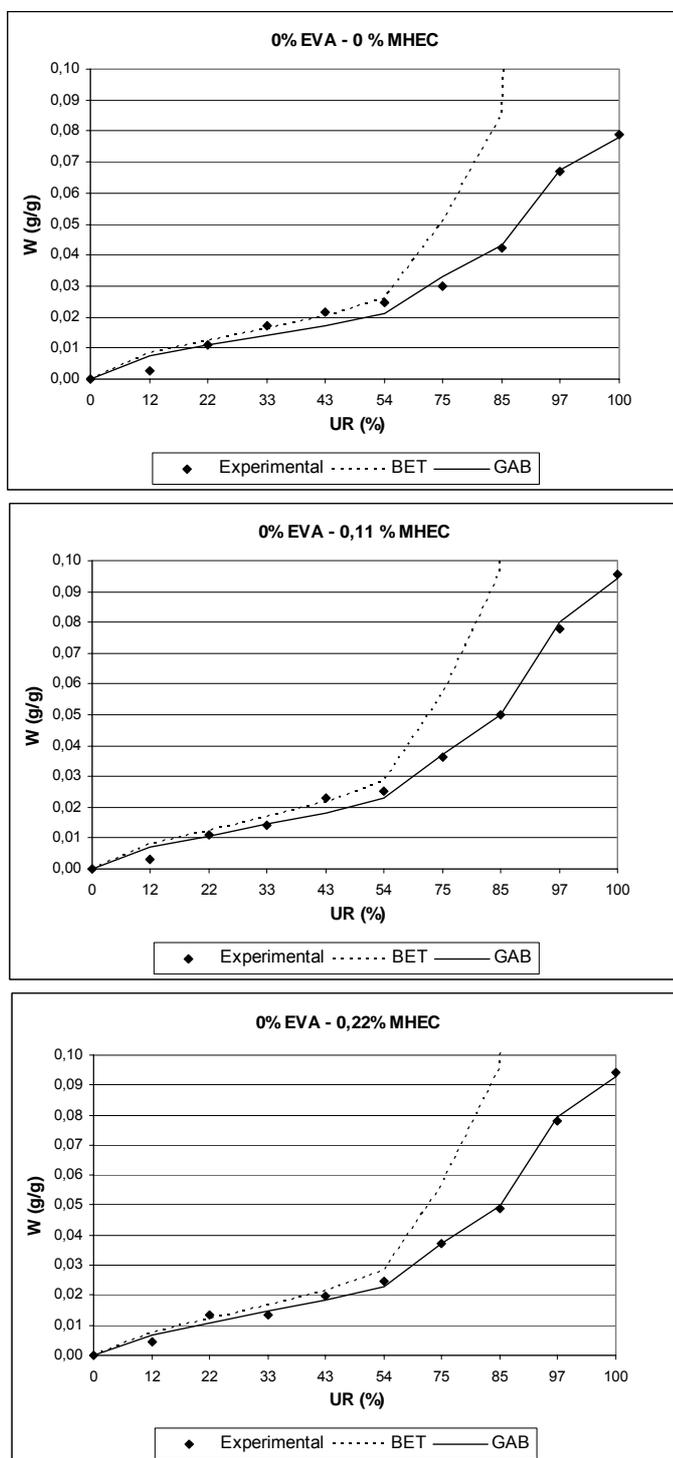


Figura 5.1– Ajuste das curvas BET e GAB para argamassas com 0% EVA

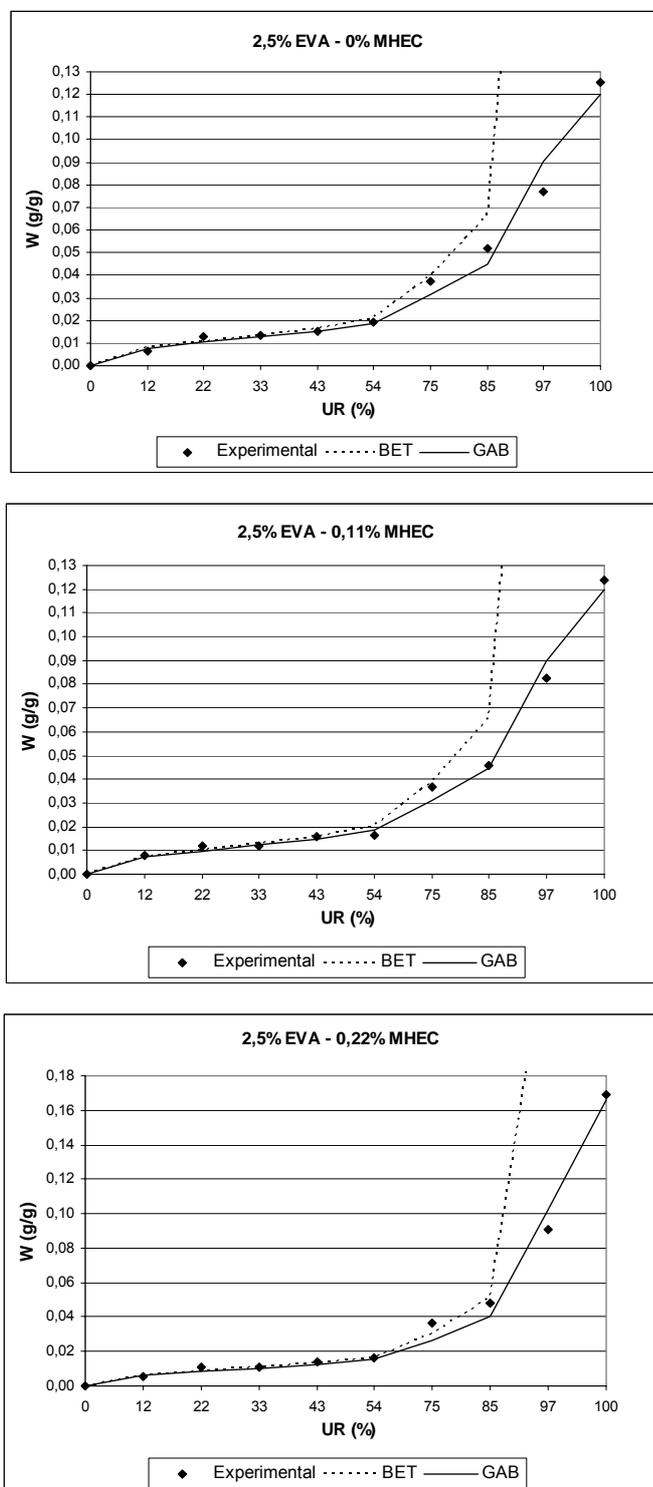


Figura 5.2– Ajuste das curvas BET e GAB para argamassas com 2,5% EVA

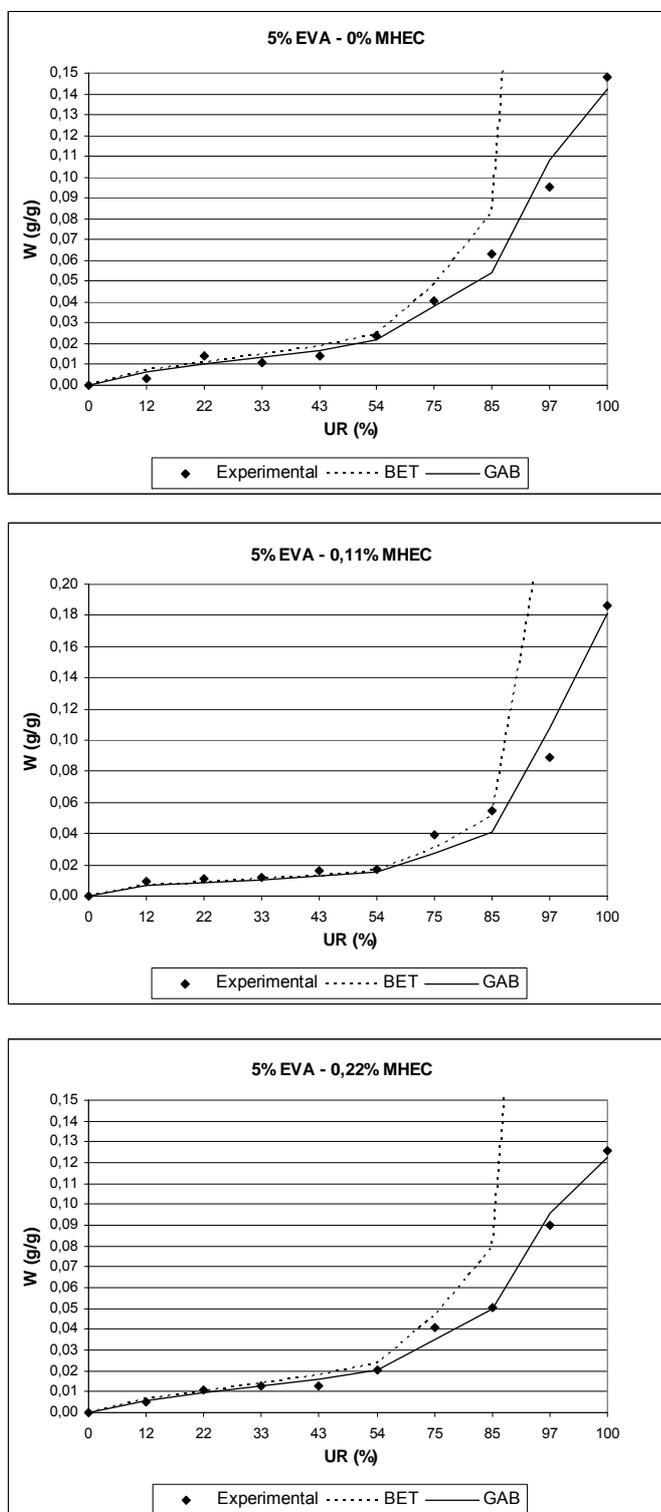
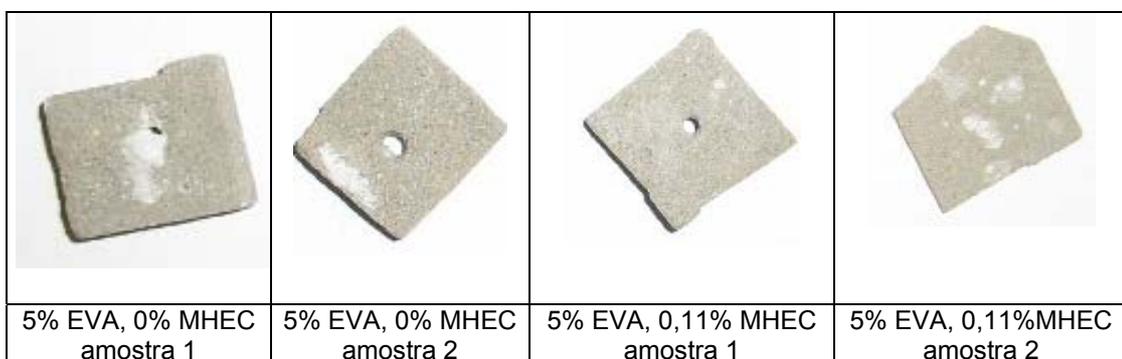


Figura 5.3– Ajuste das curvas BET e GAB para argamassas com 5% EVA

### 5.1.2 Considerações gerais

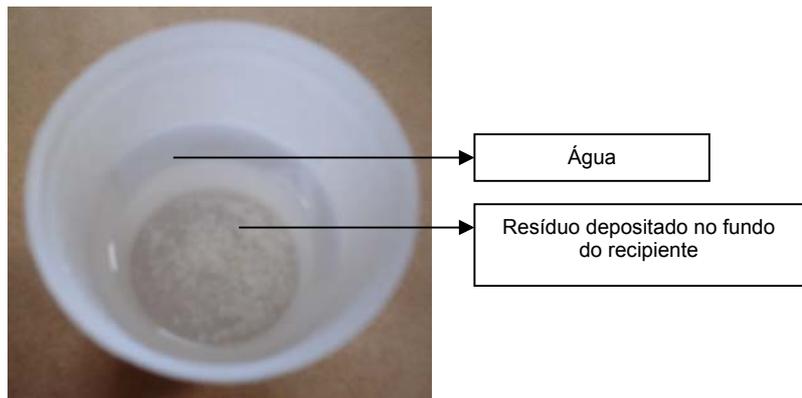
O ensaio de adsorção se estendeu entre 17 e 20 semanas, tempo necessário para o equilíbrio do teor de umidade das amostras nas diferentes umidades relativas testadas. A temperatura foi mantida entre 22 e 24°C, garantindo estabilidade da umidade relativa do ar no interior dos recipientes, conforme indicado pela Tabela 4.7 (Capítulo 4).

Algumas amostras se mostraram bastante sensíveis à alta umidade do ar ou saturação em água a que foram expostas. As amostras com máximo teor de EVA e mínimo ou nulo teor de MHEC (argamassas A7 e A8) apresentaram precipitados brancos na superfície após 90 dias de armazenamento a 100% de umidade relativa, como mostra a Figura 5.4. Os precipitados eram de difícil remoção, apresentando-se bastante rígidos. Foram mais evidentes em argamassas sem MHEC. A razão do aparecimento destes precipitados não foi investigada até o momento. Uma hipótese é de que o alto teor de MgO apresentado pelo cimento utilizado possa ter favorecido o aparecimento de tais manifestações, o uso de calcário com alto teor de MgO causa desvantagens na hidratação do cimento, provocando o aumento do volume e produz sais solúveis que enfraquecem o concreto quando exposto a lixiviação (CIÊNCIAQUÍMICA, 2006). O fenômeno ocorrido pode ser também um indício da sensibilidade das argamassas com alto teor de EVA a ambientes com alta umidade relativa do ar.



**Figura 5.4– Manchas brancas na superfície de amostras submetidas a 100% de umidade relativa**

Na saturação da argamassa contendo apenas o polímero MHEC no teor mais elevado (0,22% em relação à massa de materiais secos), para o ensaio de dessorção, houve o depósito de um resíduo no fundo do recipiente em que as amostras foram conservadas, como mostra a Figura 5.5. Apesar de não ter sido determinada a natureza química deste depósito, este é mais um indício da sensibilidade das argamassas estudadas à saturação em água. Espera-se que os resultados do ensaio de dessorção de vapor de água das argamassas com MHEC sejam afetados por este fenômeno. Este fenômeno pode ter ocorrido também nas outras amostras, porém não foi tão visivelmente detectado pois a cor dos potes utilizados (preta), pode ter dificultado a visualização.



**Figura 5.5 - Depósito de material não identificado no fundo do recipiente de saturação de argamassas contendo MHEC**

Tendo em vista as alterações descritas, que podem ter resultado em alteração da estrutura interna das argamassas, os resultados do ensaio de adsorção serão apresentados na forma de quantidade de água adsorvida, obtida pela simples pesagem das amostras ao longo do tempo, e na forma de raio de poro crítico para cada umidade relativa, obtido a partir da aproximação matemática desenvolvida no item 3.1.5 (Capítulo 3). Isto foi feito pois há a possibilidade de que o método empregado para o cálculo do raio crítico não esteja medindo a real porosidade, que a água não apenas esteja adsorvendo fisicamente e sim interagindo com o material. Os resultados foram analisados estatisticamente com auxílio do programa computacional *Statistica for*

Windows versão 5.0, considerando-se como variáveis de controle o teor de MHEC, o teor de EVA e a umidade relativa mantida no interior de cada recipiente.

### 5.1.3 Determinação do raio crítico

Com os dados de água adsorvida, obtidos no ensaio de adsorção de vapor de água, foram obtidas a distribuição de raio de poros das argamassas e sua respectiva área específica, seguindo-se a metodologia e seqüência de cálculo descrita no item 3.1.5 (Capítulo 3). Os resultados para obtenção dos raios equivalentes foram manipulados no Excel, e o coeficiente C de ajuste das curvas foi obtido através de um programa matemático. Os raios de poros críticos foram calculados a partir do ajuste GAB para cada argamassa, nas diferentes umidades relativas. A Tabela 5.1 mostra o raio obtido a partir da média aritmética de dois valores de teor de água adsorvida para cada umidade, nas diferentes argamassas. Não foram calculados os raios críticos equivalentes às umidades relativas de 3% e 100%, pois os ensaios realizados nestas umidades foram muito variáveis, não sendo encontrado um teor de água adsorvida em equilíbrio. Os raios de poros medidos para as argamassas estudadas ficaram entre 1 e 46 nm. De acordo com os dados apresentados na literatura, a faixa de poros apresentada até 4 nm aproximadamente corresponde ao C-S-H interno (Ip), enquanto que poros acima de 20 nm são correspondentes à porosidade externa do C-S-H (Op).

**Tabela 5.1- Raios de poros críticos para as argamassas estudadas em diferentes umidades relativas (ajuste GAB)**

UR (%)	r (nm)								
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
12	0,71	0,67	0,67	0,75	0,74	0,76	0,68	0,79	0,68
22	1,00	0,97	0,97	1,04	1,03	1,05	0,97	1,07	0,97
33	1,36	1,32	1,32	1,38	1,38	1,39	1,33	1,41	1,33
43	1,76	1,73	1,73	1,78	1,78	1,79	1,73	1,80	1,73
54	2,37	2,35	2,35	2,39	2,39	2,40	2,35	2,41	2,35
75	4,96	4,94	4,94	4,97	4,97	4,98	4,94	4,98	4,94
85	8,68	8,66	8,66	8,70	8,69	8,70	8,67	8,71	8,66
97	45,81	45,79	45,79	45,82	45,82	45,83	45,80	45,83	45,80

Os valores encontrados de raio de poro mudam pouco de argamassa para argamassa, com diferenças não maiores que 5% de uma argamassa para outra a partir de 43% de umidade relativa. As maiores diferenças ocorrem para a umidade relativa mais baixa (12%), ficando em torno de 18%. A Figura 5.6 mostra o perfil típico da curva *raio crítico x UR* obtida para as argamassas. Observa-se que o raio crítico aumenta para umidades progressivamente, mas especialmente acima de 54% de umidade relativa.

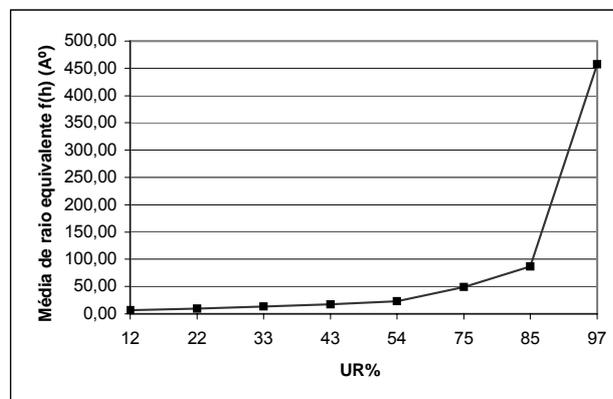


Figura 5.6– Média dos valores de raio crítico para cada umidade

Os volumes de poros e área específica referentes a cada raio de poro de cada argamassa foram calculados conforme as equações 3.12 e 3.13. Os resultados obtidos estão demonstrados nas Figuras 5.7 a 5.12, nas curvas de área específica e volume de poros acumulados.

Pela análise das Figuras 5.7 a 5.9 observa-se que, com o aumento do teor de polímeros, a área específica diminui para todos os raios equivalentes. Para mesmos teores de EVA, diminui com a adição de MHEC e para mesmos teores de MHEC, diminui com a adição de EVA. As argamassas com MHEC, na presença de 5% de EVA, não apresentam poros abaixo de 17,58 A°. Como consequência geral, o efeito dos polímeros é de diminuir a área específica da faixa de poros estudada.

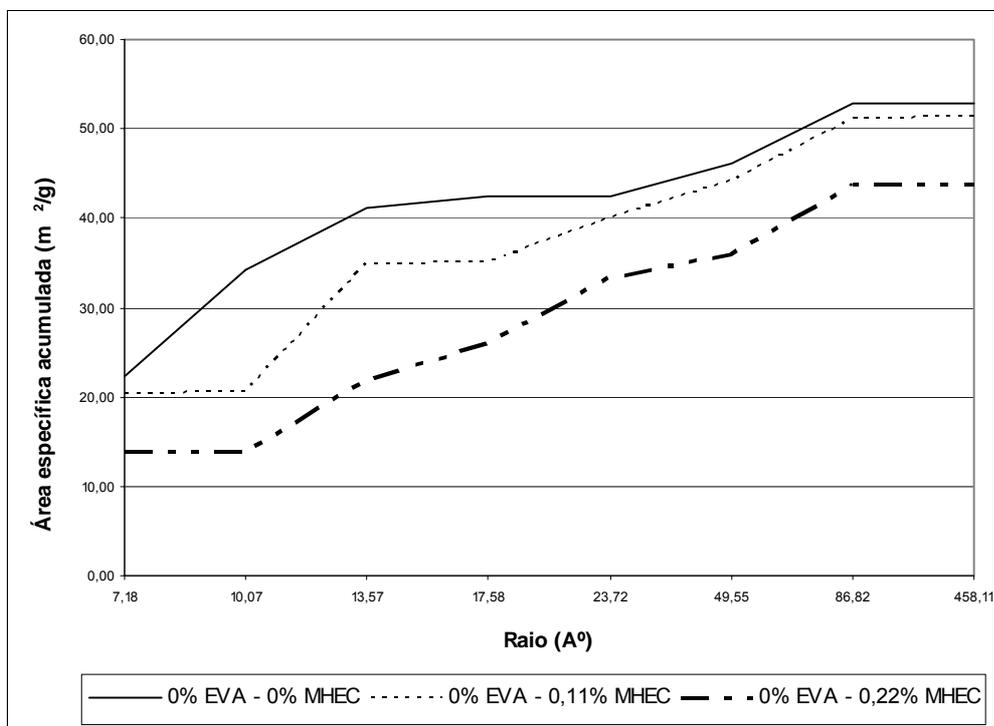


Figura 5.7- Área específica acumulada para argamassas com 0% EVA

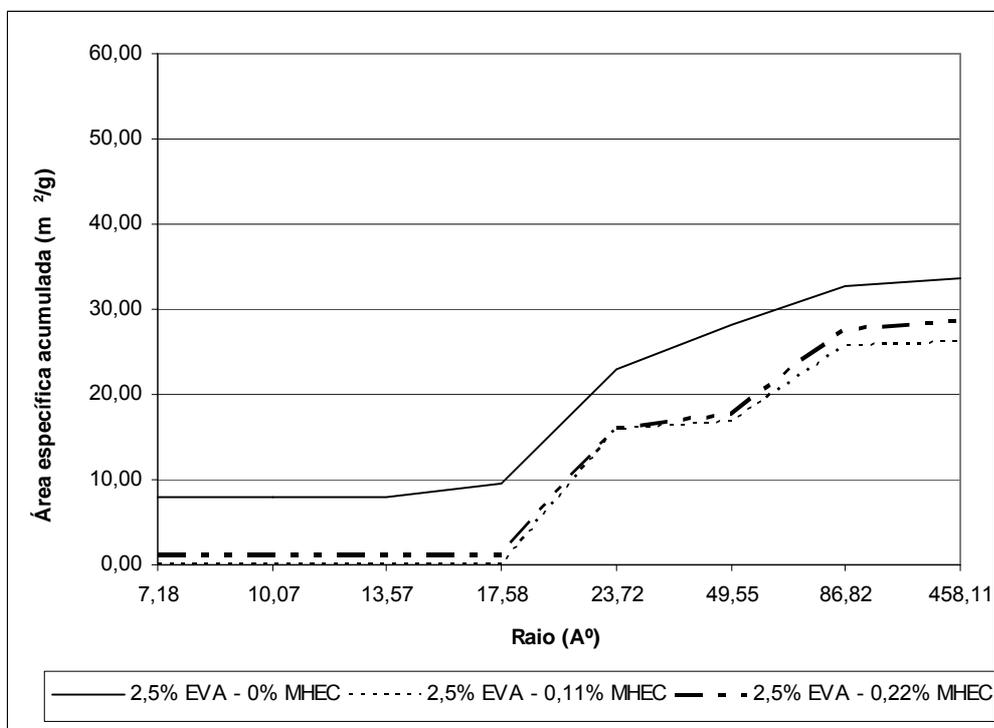


Figura 5.8- Área específica acumulada para argamassas com 2,5% EVA

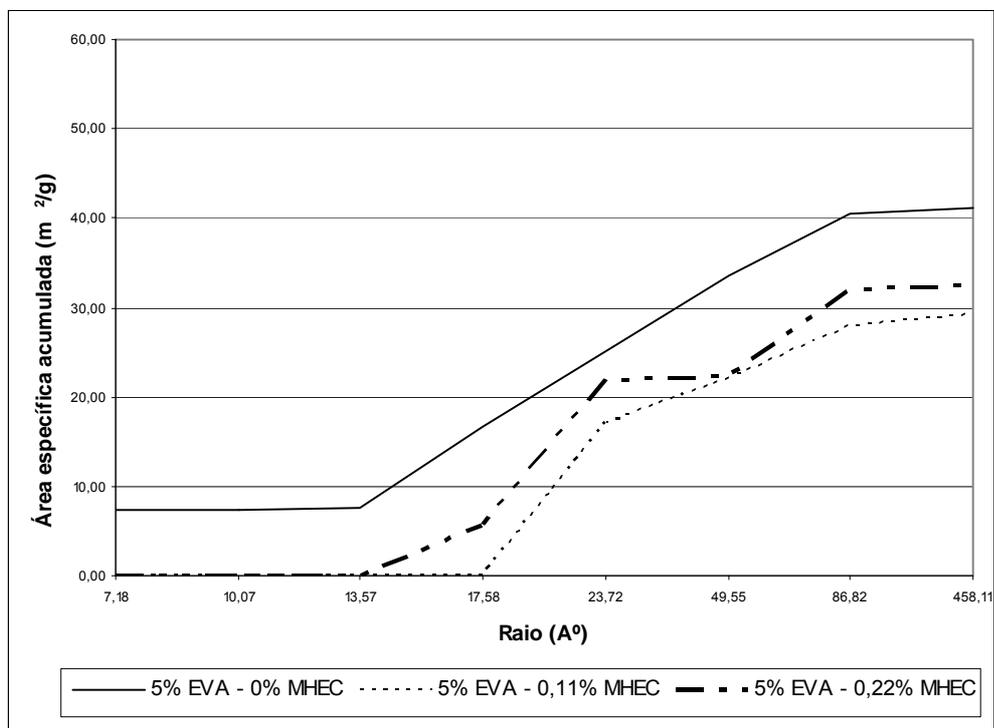


Figura 5.9- Área específica acumulada para argamassas com 5% EVA

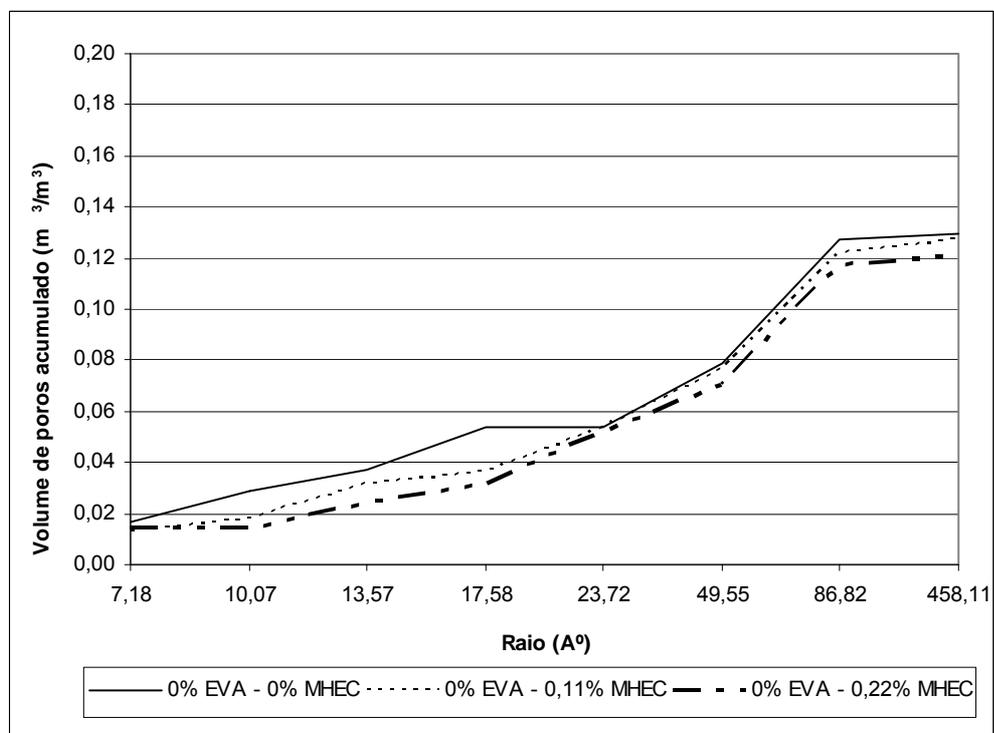


Figura 5.10-Volume de poros acumulados para argamassas com 0% EVA

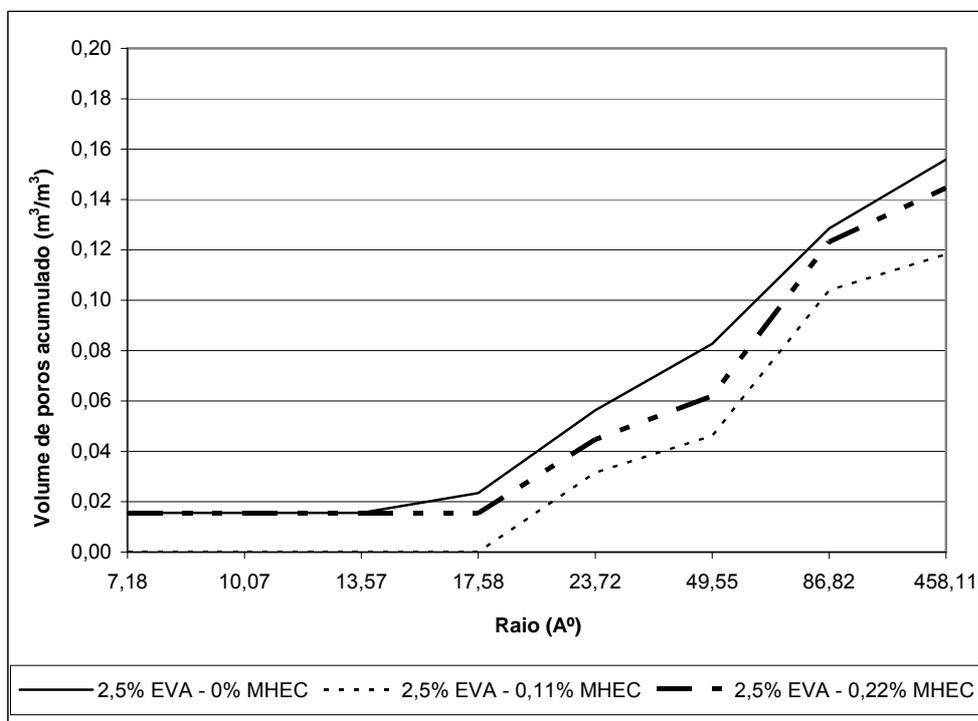


Figura 5.11-Volume de poros acumulado para argamassas com 2,5% EVA

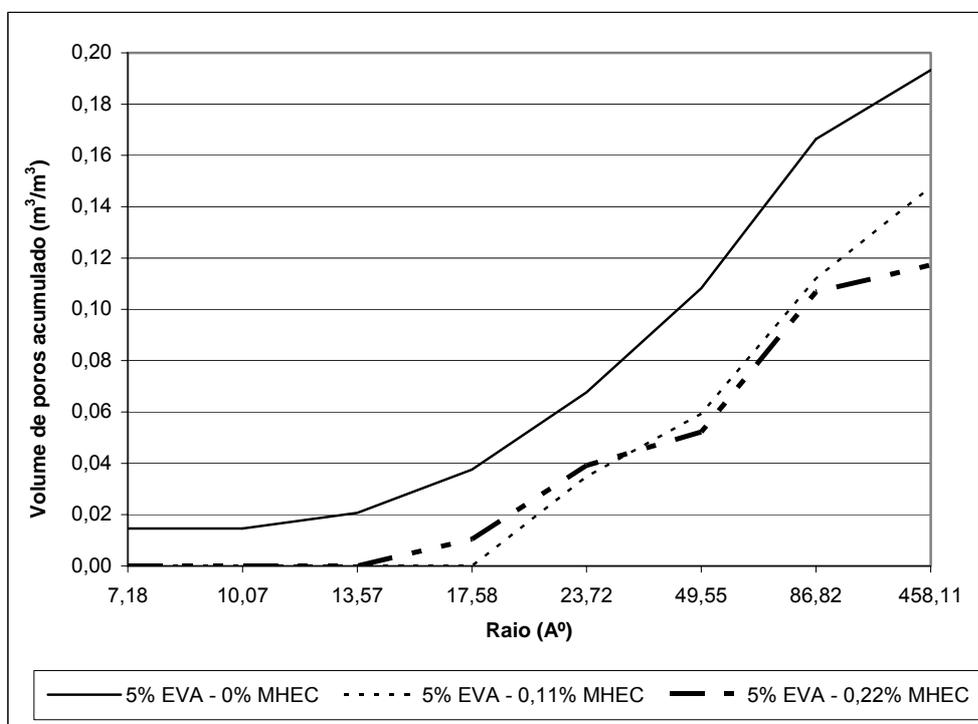


Figura 5.12-Volume de poros acumulado para argamassas com 5% EVA

Analisando-se os gráficos de volume de poros acumulado, observa-se que para argamassas sem EVA a distribuição de tamanho de poros muda pouco, havendo apenas uma redução no volume de poros de 7,18 a 17,58 A° com a adição do MHEC. Em argamassas com 2,5% EVA há uma redução no volume de poros a partir de 17,58 A° com a adição do MHEC, em argamassas com 5% de EVA esta redução é mais acentuada, e para todos os raios de poros. Para argamassas sem MHEC a adição do EVA diminui o volume de poros dos raios menores (até 23,72 A°) e aumenta o volume de poros para os raios maiores (acima de 23,72 A°), sendo o efeito mais pronunciado para altos teores de EVA. Para argamassas com MHEC há uma redução do volume de poros em todas as faixas com adição do EVA, sendo que os poros de raios menores de 17,58 A° desaparecem para altos teores de EVA. O efeito geral dos polímeros é diminuir o volume de poros para todos os raios, principalmente para os menores.

Nas Figuras 5.13 a 5.15 tem-se as curvas incrementais de volume de poro para as argamassas estudadas. As argamassas de referência têm maior concentração de volume de poros no raio de 86,82 A°. Com a adição do MHEC ou do EVA esta tendência continua, porém com a adição de altos teores de EVA o volume de poros neste raio aumenta. Com a adição conjunta destes dois aditivos o maior volume de poros continua sendo neste raio, sendo que há um aumento no volume de poros deste raio e também dos raios menores, de 49,55 A° para altos teores de EVA; e de 23,72 A° para todos os teores. Há um decréscimo no volume de poros com adição dos polímeros para raios de 17,58 A° ou menos.

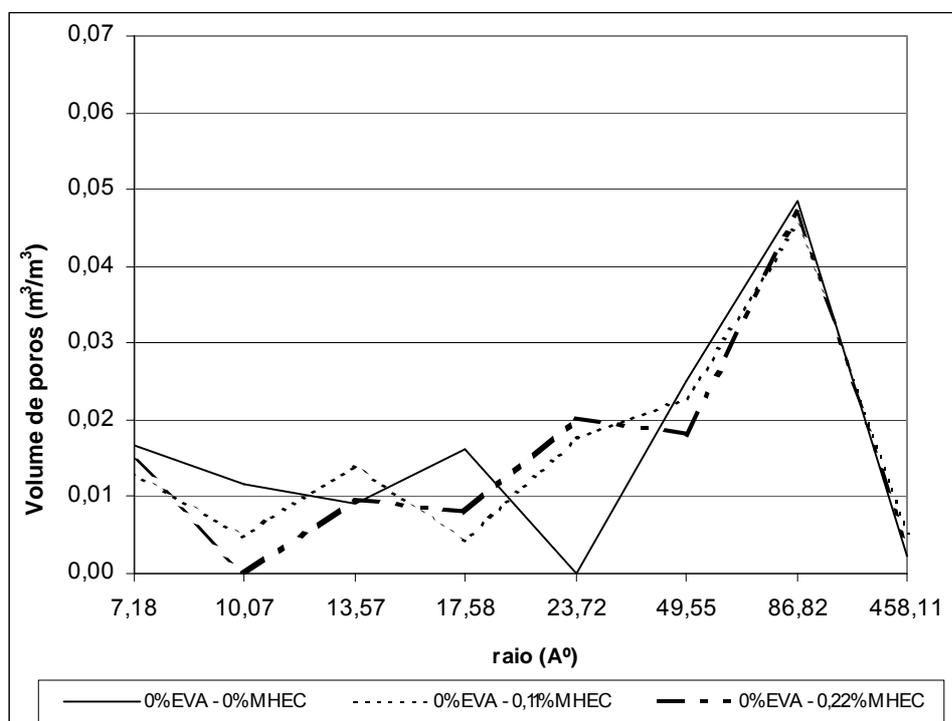


Figura 5.13 - Curvas incrementais de volume de poro para argamassas com 0% EVA

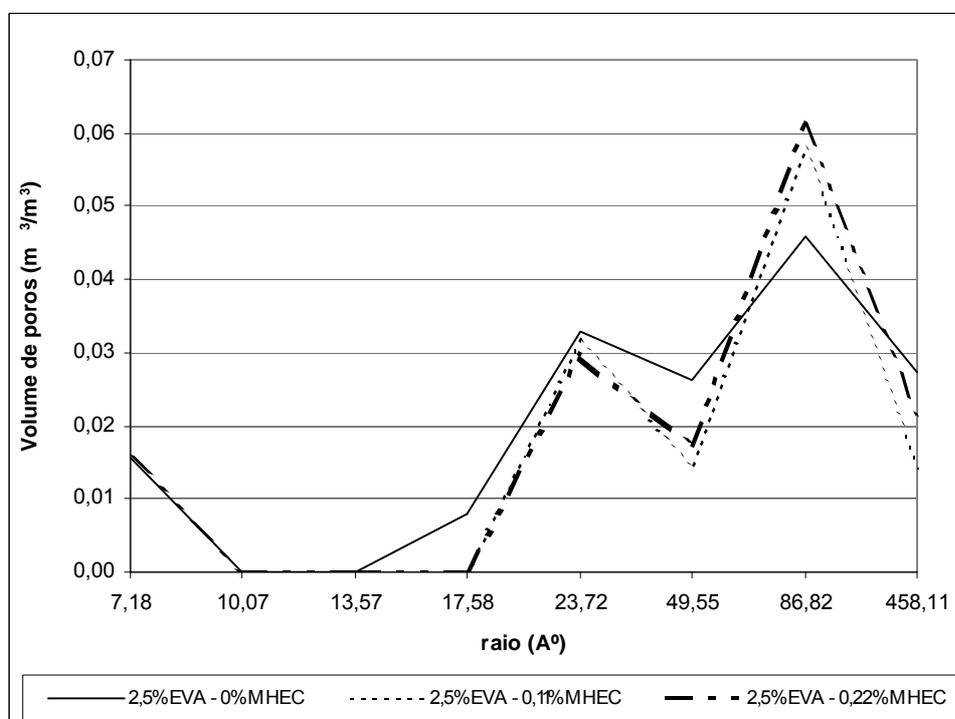


Figura 5.14 - Curvas incrementais de volume de poro para argamassas com 2,5% EVA

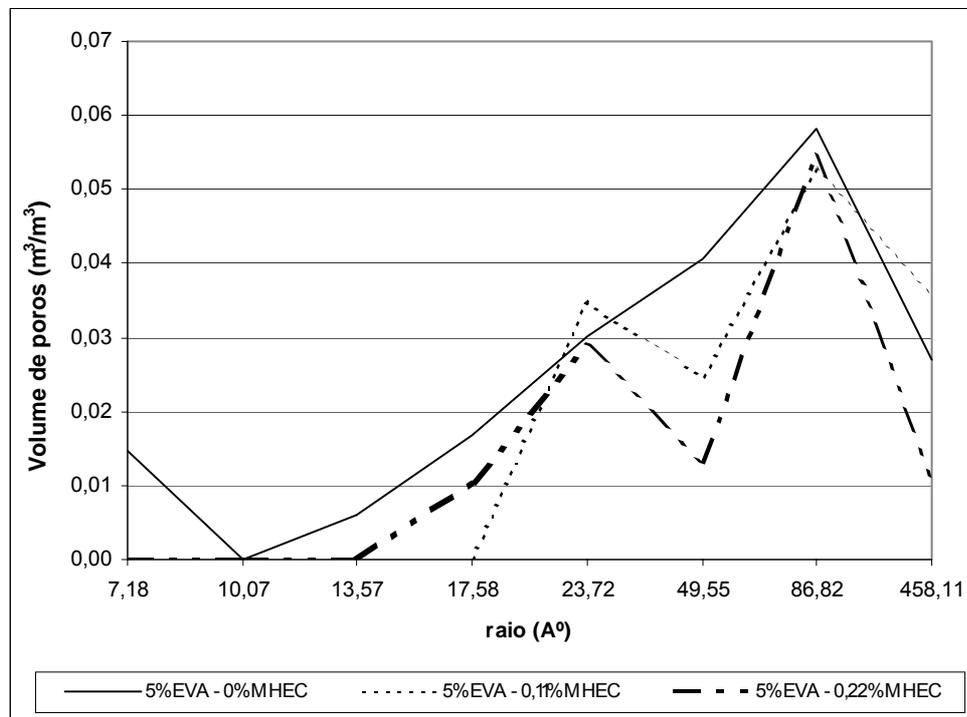
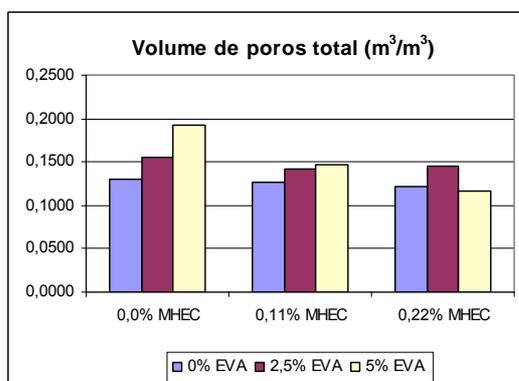


Figura 5.15 - Curvas incrementais de volume de poro para argamassas com 5% EVA

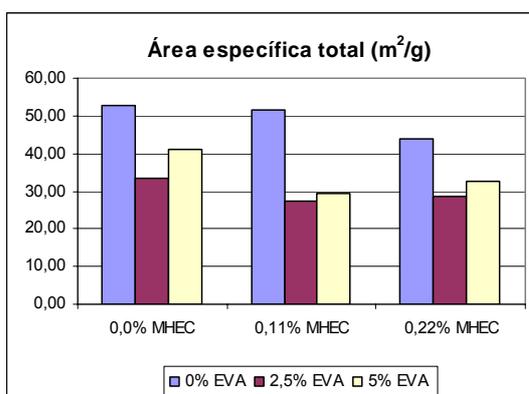
#### 5.1.4 Área específica e volume total de poros nas faixas de poros estudadas

O volume total de poros nas faixas estudadas por este método obtido para cada argamassa estudada está apresentado na Figura 5.16. Pela análise do gráfico observa-se que, para as argamassas sem o MHEC, o volume de poros aumenta com o teor de EVA, dando a indicação de que o EVA aumenta a porosidade total da argamassa. Para baixos teores de MHEC esta tendência continua, porém com menor intensidade, e com valores menores de porosidade total. Quando se adicionam maiores teores de MHEC no sistema, a porosidade total diminui com o aumento do EVA; logo o MHEC modifica a ação do EVA em função do teor em que é adicionado. Para argamassas sem EVA, o teor de MHEC parece não ter muita influência na porosidade total do sistema. Já na presença do EVA, o aumento do teor de MHEC parece diminuir a porosidade total.



**Figura 5.16– Volume total de poros para as argamassas estudadas**

Na Figura 5.17 apresentam-se os resultados de área específica total para as faixas estudadas obtidas pelo método de B.J.H. para as argamassas estudadas. Analisando-se os resultados obtidos, observa-se que o aumento do teor de EVA causa um aumento da área específica dos poros de argamassas, sendo o efeito mais pronunciado para argamassas sem MHEC, porém, as argamassas sem EVA apresentaram uma área específica muito maior que outras argamassas, para todos os teores de MHEC. Com a adição do MHEC há uma redução na área específica para todos os teores de EVA, mais acentuada para altos teores do copolímero. De uma forma geral, a adição dos polímeros causa redução na área específica.



**Figura 5.17– Área específica total de poros para as argamassas estudadas**

### 5.1.5 Análise do teor de água adsorvida

Considerando-se que o vapor de água possa estar interagindo com a amostra, não correspondendo às condições necessárias para a medida de porosidade por adsorção física, analisou-se os resultados em função do teor de água adsorvida. Os resultados obtidos pela análise de variância ANOVA estão apresentados nas Figuras 5.18 a 5.23.

Na Figura 5.18 apresenta-se o gráfico que demonstra a influência do MHEC sobre o teor de água adsorvida no ensaio de adsorção de vapor de água. De uma maneira geral, o MHEC parece causar aumento da quantidade de água adsorvida, apresentando maior influência para teores de 0,11%. Porém, esta tendência não foi comprovada estatisticamente.

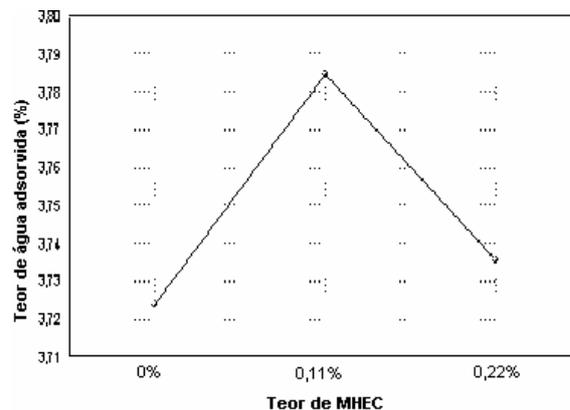


Figura 5.18– Efeito do MHEC no teor de água adsorvida

Na Figura 5.19 apresenta-se o gráfico que demonstra a influência do EVA sobre o teor de água adsorvida no ensaio de adsorção de vapor de água. O teor de EVA influencia significativamente o teor de água adsorvida: quanto maior o teor do polímero na argamassa, maior a quantidade de água que a mesma é capaz de adsorver, parecendo haver uma relação linear. A faixa de poros que o EVA influenciou mais, causando o aumento da adsorção de água, foi a correspondente aos maiores teores de umidade, principalmente a 97%, que corresponde à condensação capilar em

um poro de raio 45,8 nm. Isso pode estar indicando a alta afinidade do polímero com a água.

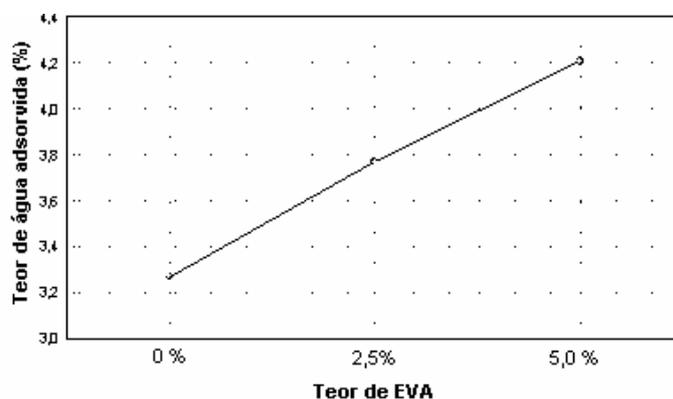


Figura 5.19– Efeito do EVA no teor de água adsorvida

A análise estatística demonstrou que a interação entre os fatores teor de MHEC e teor de EVA é significativa, ou seja, há sinergia entre os dois polímeros. Na Figura 5.20 apresenta-se o gráfico que demonstra a influência do teor de EVA em função do teor de MHEC e vice-versa sobre o teor de água adsorvida no ensaio de adsorção. De forma geral, ambos os polímeros levaram a uma maior quantidade de água adsorvida pelas amostras.

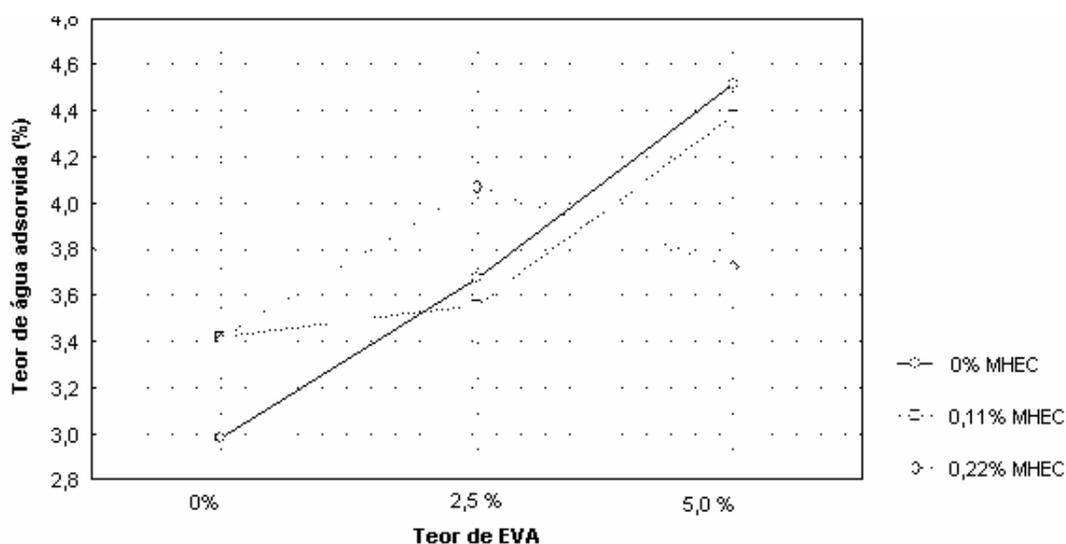


Figura 5.20– Efeito da interação entre o MHEC e EVA no teor de água adsorvida

A umidade relativa influencia significativamente o teor de água adsorvida como esperado: quanto maior a umidade, maior a quantidade de água adsorvida, mas a relação não é linear, sendo o efeito é mais pronunciado para umidades acima de 54%, porém, a 22% de umidade relativa há certo desvio desta tendência<sup>3</sup>. Na Figura 5.21 apresenta o gráfico que demonstra a dependência entre os efeitos da umidade relativa e do teor de MHEC sobre a quantidade de água adsorvida no ensaio de adsorção de vapor de água. Essa dependência se torna evidente para umidades relativas elevadas (maior ou igual a 97%), quando as argamassas com MHEC adsorvem até 15% a mais de água do que aquelas que não contem o éter de celulose.

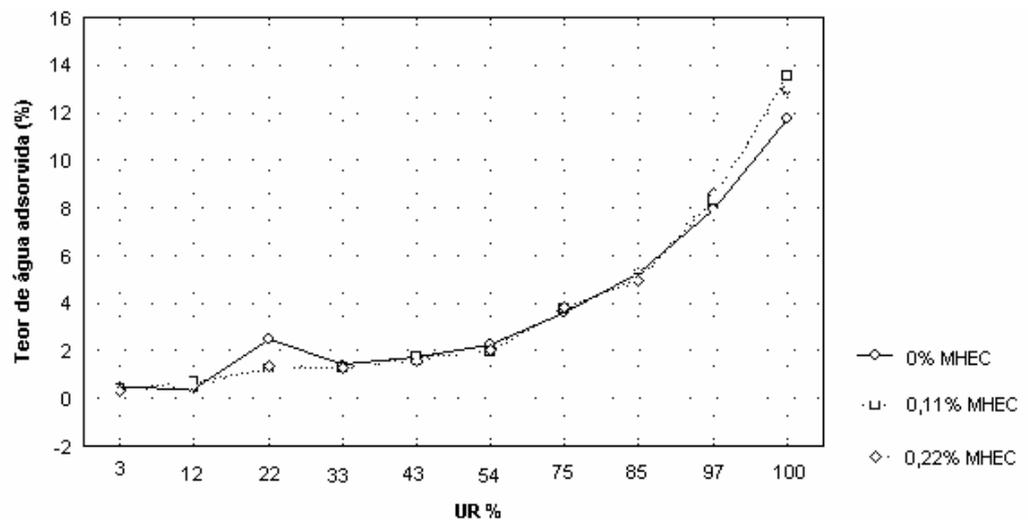
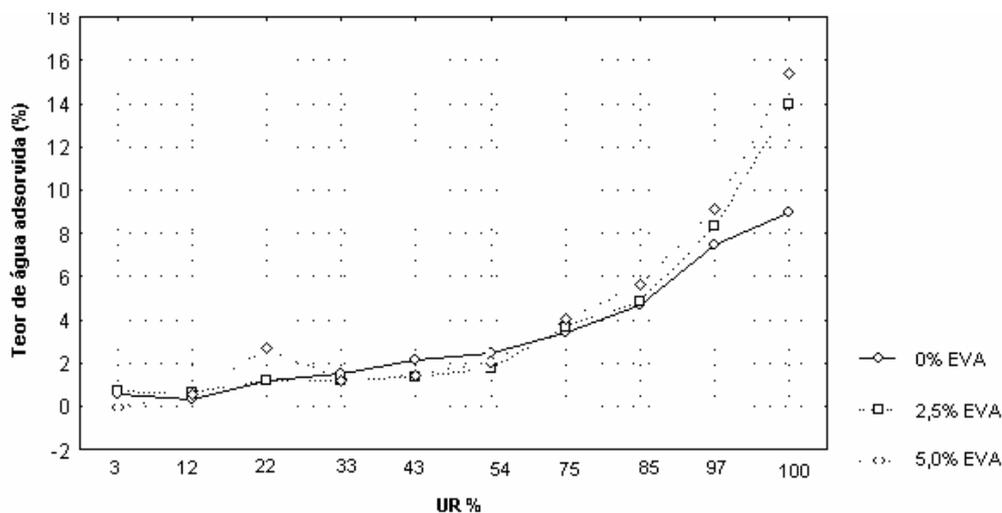


Figura 5.21– Efeito do MHEC e da umidade relativa no teor de água adsorvida

Na Figura 5.22 apresenta-se o gráfico que demonstra a influência da umidade relativa em conjunto com o EVA sobre o teor de água adsorvida no ensaio de adsorção de vapor de água. Até 33% o teor de EVA parece não influenciar a água adsorvida, acima de 75% de umidade relativa o teor de água adsorvida parece aumentar com o teor de EVA, sendo que argamassas com EVA têm adsorção final muito maior que as argamassas sem EVA. Este fato parece evidenciar a afinidade do filme polimérico com

<sup>3</sup> O sal acetato de potássio, utilizado para umidade relativa de 22%, é altamente solúvel em água (3,37g sal/g água para saturação), o que gerou dificuldade de manutenção da supersaturação da solução. Esta pode ter sido a causa do valor de água adsorvida inesperadamente alto a 22% de UR

a água, que consegue reter maior quantidade de água nas argamassas estudadas, para os mesmos teores de umidade.



**Figura 5.22– Efeito do EVA e da umidade relativa no teor de água adsorvida**

Na Figura 5.23 apresenta-se o gráfico que demonstra a influência de todas as variáveis associadas sobre o teor de água adsorvida no ensaio de adsorção de vapor de água. O MHEC parece ter maior influência sobre o teor de água adsorvida, mantendo uma adsorção constante para diversos teores de EVA. Em umidades até 54% os aditivos parecem ter pouco efeito sobre os teores de água adsorvida; e a partir daí parece que os polímeros auxiliam no aumento do teor de água adsorvida.

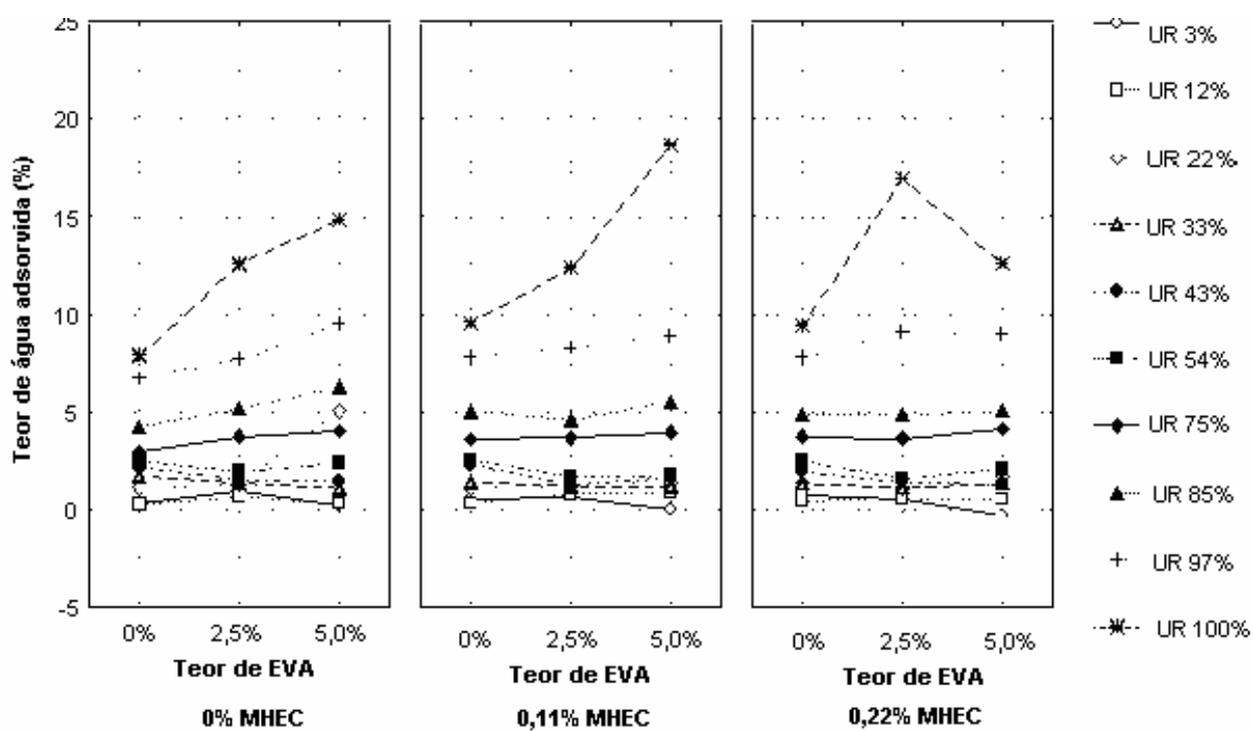


Figura 5.23– Efeito do EVA, MHEC e umidade relativa no teor de água adsorvida

## 5.2 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA

Os ensaios de dessorção de vapor de água foram realizados conforme explicitado na metodologia, porém os resultados obtidos não foram aceitáveis, não sendo possível analisá-los. As curvas de dessorção obtidas ficaram abaixo dos valores obtidos para a curva de adsorção, comportamento anômalo ocorrido provavelmente por erro experimental. Uma das curvas obtidas está representada na Figura 5.24, todas as outras curvas obtidas para as argamassas estudadas apresentaram comportamento parecido, exceto a curva das argamassas de referência (Figura 5.25), que apresentou teor de água adsorvido maior para a dessorção na umidade relativa de 100% (saturação em água).

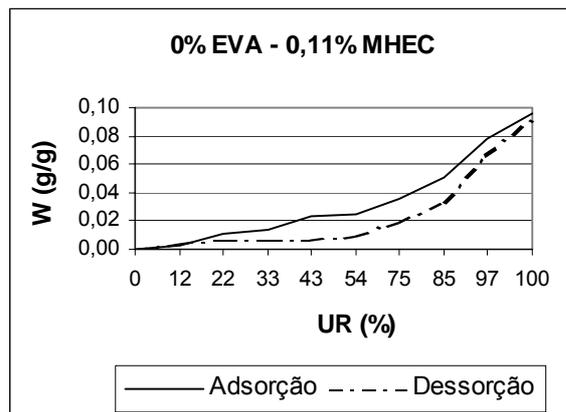


Figura 5.24 – Comparação das curvas adsorção x dessorção da argamassa A2

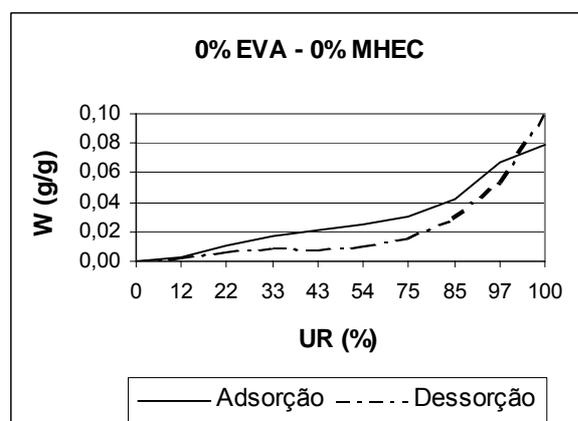
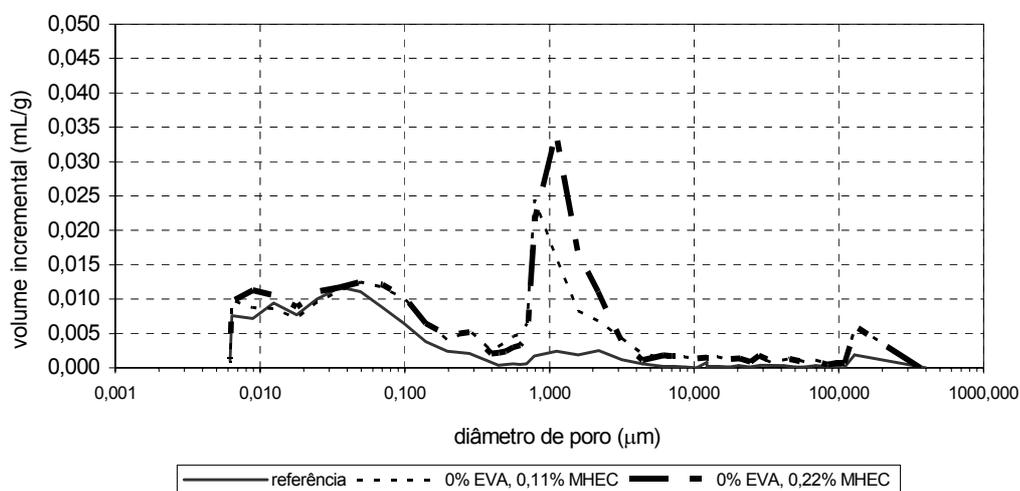


Figura 5.25 – Comparação das curvas adsorção x dessorção da argamassa A1

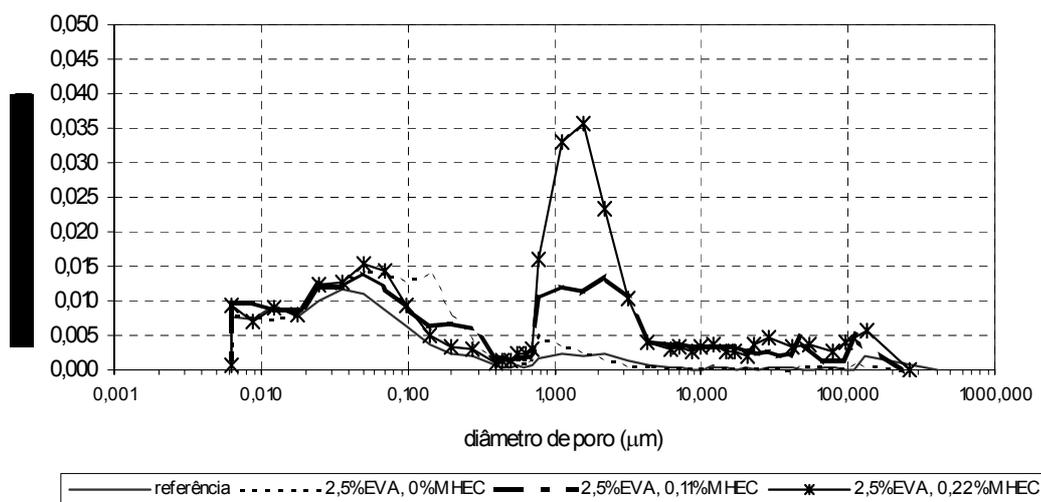
Com a saturação das argamassas pode ter ocorrido a saída dos polímeros para as argamassas com 0,22% MHEC, o método de saturação adotado não foi adequado para as argamassas utilizadas. Este fato pode ter modificado totalmente a microestrutura das argamassas em estudo. O método de dessorção de vapor de água pode não ser um método apropriado para uso em argamassas com esses polímeros na formulação; e talvez até mesmo a adsorção não seja indicada, já que altos teores de umidade são utilizados também neste ensaio, embora não ocorra a saturação completa por imersão da amostra. Porém as outras argamassas, mesmo as sem polímeros, também apresentaram comportamento anômalo em relação à curva de dessorção, ficando então desconhecida a causa de tal problema.

### 5.3 ENSAIOS DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

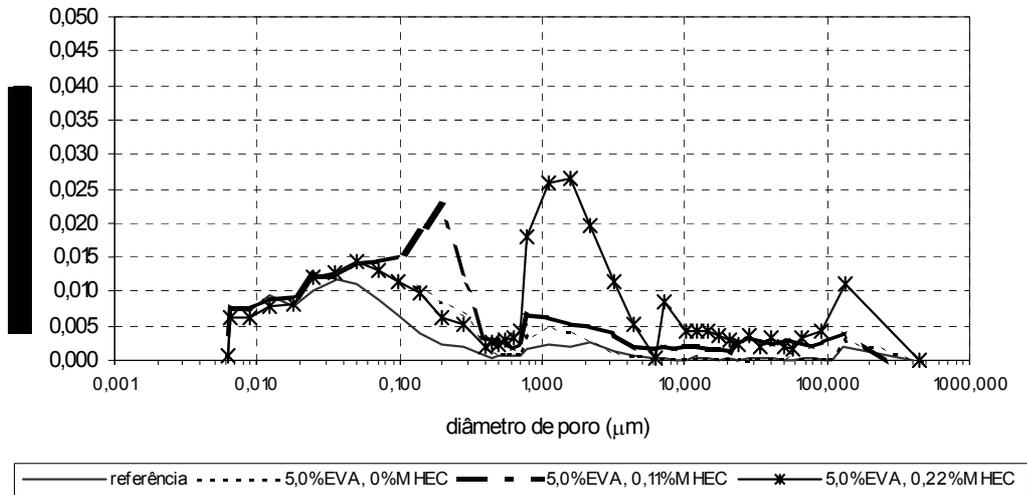
Neste item serão apresentados os resultados obtidos para ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio e as correlações obtidas através dos valores de curvas de intrusão. As curvas incrementais estão apresentadas nas Figuras 5.26 a 5.28, e estão divididas em faixas de teores de polímeros para melhor visualização do efeito dos mesmos.



**Figura 5.26– Curvas incrementais para argamassas com 0% de EVA**



**Figura 5.27– Curvas incrementais para argamassas com 2,5% de EVA**



**Figura 5.28– Curvas incrementais para argamassas com 5% de EVA**

No gráfico referente à argamassa referência são observados dois picos arredondados, em diâmetro de poro de  $0,035\mu\text{m}$  e  $0,78 - 2,18\mu\text{m}$ . O segundo pico é bem menos intenso. Conforme a classificação apresentada na Tabela 4.9 estes são os poros referentes aos capilares médios (primeiro pico) e capilares grandes e de ar incorporado (segundo pico).

Nas argamassas modificadas com o polímero MHEC o segundo pico apresenta-se agudo. Estes resultados mostram que a adição do MHEC facilita a formação de poros maiores.

Em argamassas modificadas com o polímero EVA, em qualquer dos teores adotados, a curva manteve a mesma tendência da curva da argamassa referência, porém com volume introduzido maior, nos dois picos. SILVA (2001) comenta em seu trabalho que um maior volume de poros capilares é esperado para argamassas com EVA, já que este reduz o grau de hidratação do cimento até a idade de 90 dias, pelo menos.

Em argamassas com teor de EVA constante, o segundo pico se torna mais intenso para maiores teores de MHEC, confirmando a hipótese de que o MHEC facilita a formação de poros de maior diâmetro. Para teores de MHEC de 0,11% o primeiro pico se torna mais agudo com a adição de EVA, e o segundo se torna mais intenso. Com 0,22% de MHEC, o segundo pico fica mais intenso quando o EVA é adicionado. Os resultados mostram que o efeito dos dois polímeros é dependente.

Silva (2001) encontrou que as pastas com polímeros apresentam um terceiro pico, e que a influência de HEC é condicionada à do EVA, sendo que na ausência do EVA, o HEC aumenta a intensidade deste pico, e o contrário acontece quando EVA está presente na pasta. Já o EVA aumenta a intensidade deste pico, com ou sem a presença de HEC. Nas curvas apresentadas neste trabalho este pico está na faixa de 130 $\mu$ m, e é mais acentuado para maiores teores de polímeros, não sendo observada interação entre eles. Um quarto pico também foi encontrado pela autora, em poros com diâmetros maiores que 100  $\mu$ m, atribuídos ao ar incorporado no processo de preparo e moldagem dos corpos de prova; este pico não foi detectado nas argamassas estudadas.

Cook e Hover (1993) citaram em seu trabalho que, na maioria dos resultados de intrusão de pastas endurecidas de cimento, apresentam-se dois picos nas curvas diferencial, que são identificadas como pico inicial e arredondado. O pico inicial corresponderia à intrusão do mercúrio através da rede capilar conectada, enquanto o pico arredondado poderia corresponder ao esmagamento dos produtos hidratados. O pico inicial pode também ser encoberto se a rede não for bem conectada, graças aos produtos de hidratação. Nos gráficos apresentados, apenas as argamassas com 0,22% de MHEC apresentaram este comportamento. As argamassas sem MHEC apresentaram somente picos arredondados, e as argamassas com 0,11% de MHEC apresentaram comportamento variado.

### 5.3.1 Distribuição de diâmetro de poros

A porosidade das argamassas foi dividida em 4 faixas, conforme especificado na metodologia. Nas Figuras 5.29 a 5.34 tem-se a percentagem de volume introduzido em cada faixa de diâmetro de poros para as argamassas estudadas, os resultados estão sumarizados na Tabela 5.2. A idade das argamassas para a realização deste ensaio foi de 78 dias.

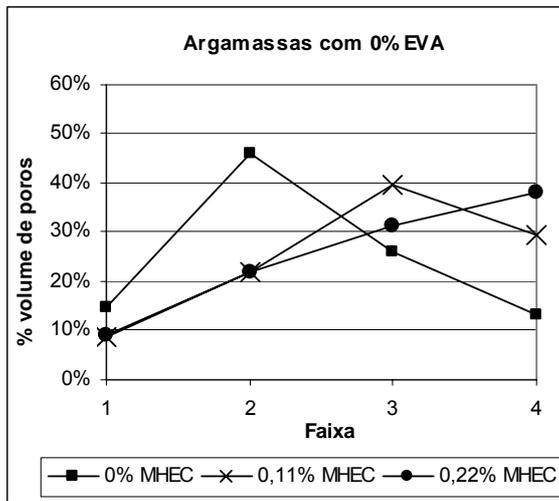


Figura 5.29 –Distribuição de poros para argamassas com 0% EVA

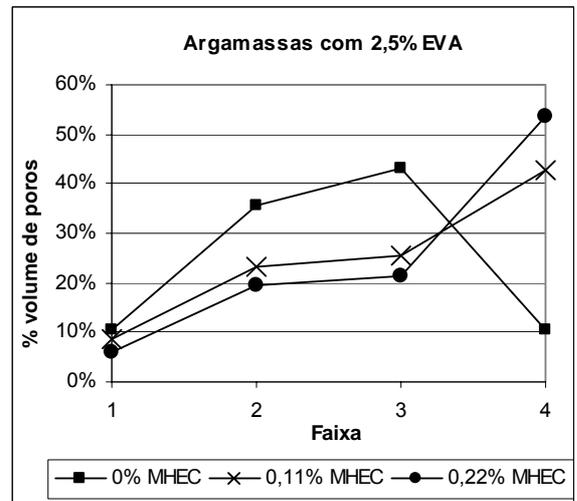


Figura 5.30 - Distribuição de poros para argamassas com 2,5% EVA

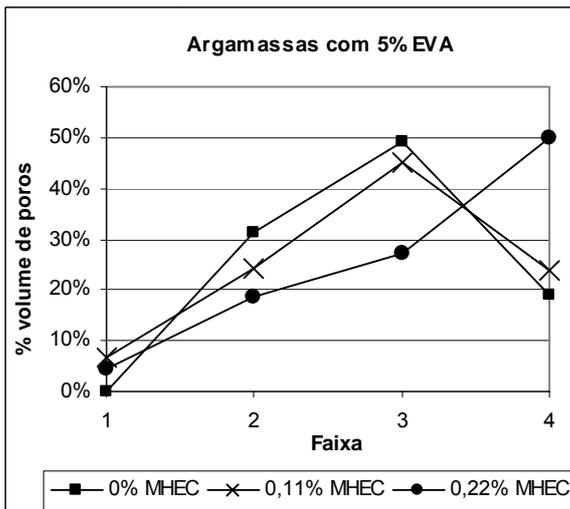


Figura 5.31 –Distribuição de poros para argamassas com 5% EVA

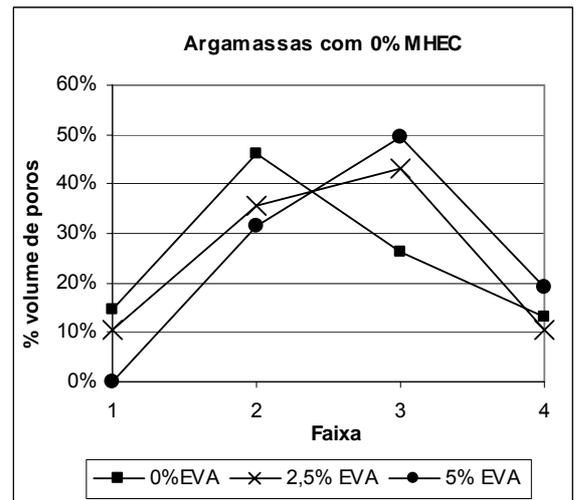


Figura 5.32 –Distribuição de poros para argamassas com 0% MHEC

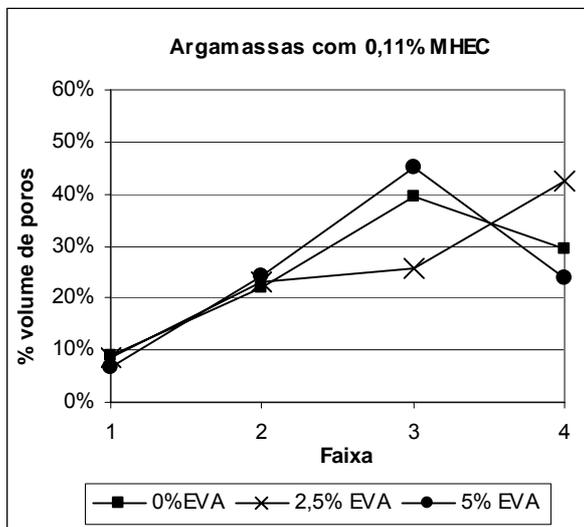


Figura 5.33 – Distribuição de poros para argamassas com 0,11% MHEC

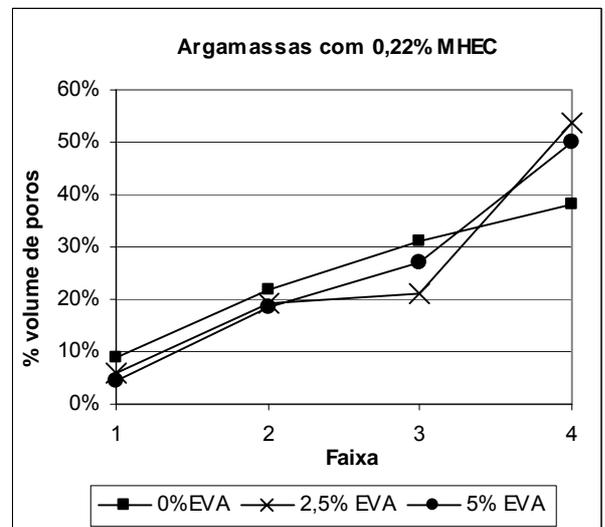


Figura 5.34 – Distribuição de poros para argamassas com 0,22% MHEC

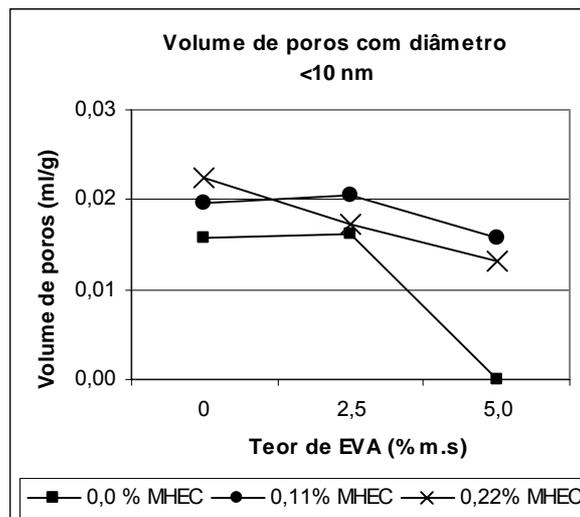
Tabela 5.2– Distribuição volumétrica de diâmetro de poros em faixas

Composição Argamassa	Faixa 1 < 10 nm	Faixa 2 10 - 50 nm	Faixa 3 50 nm - 1 µm	Faixa 4 > 1 µm
0,0% EVA - 0,0% MHEC	15%	46%	26%	13%
0,0% EVA - 0,11% MHEC	9%	22%	40%	30%
0,0% EVA - 0,22% MHEC	9%	22%	31%	38%
2,5% EVA - 0,0% MHEC	11%	36%	43%	11%
2,5% EVA - 0,11% MHEC	9%	23%	26%	43%
2,5% EVA - 0,22% MHEC	6%	19%	21%	54%
5,0% EVA - 0,0% MHEC	0%	31%	49%	19%
5,0% EVA - 0,11% MHEC	7%	24%	45%	24%
5,0% EVA - 0,22% MHEC	4%	19%	27%	50%

A máxima concentração de diâmetro de poros para a argamassa de referência foi entre 10nm e 50nm. Para argamassas sem EVA, quanto maior o teor de MHEC, maior a faixa de tamanho de poro em que se encontra a maior parte de volume de poros da argamassa, sugerindo que o MHEC favorece a formação de poros maiores; este efeito também foi encontrado em pastas estudadas por Silva (2001). Para 0,11% de MHEC os maiores volumes estão entre 50 nm e >1 µm; já para argamassas com 0,22% de MHEC, a maior parte dos poros se situa em diâmetros de > 1 µm. Para

argamassas apenas com EVA a maior concentração de poros é na faixa de 50nm a 1 $\mu$ m, sendo que o volume de poros nesta faixa aumenta com o teor deste aditivo. Na presença do EVA, o MHEC tende a aumentar o volume de grandes poros na faixa de > 1  $\mu$ m e diminuir os poros das faixas menores. Na presença do MHEC, o EVA tende a aumentar o volume de poros na faixa de 50nm a 1  $\mu$ m e diminuir o teor de poros nas outras faixas. De uma forma geral os polímeros favorecem a formação de poros de maior diâmetro em detrimento dos de menor diâmetro. Este fato pode estar relacionado com a incorporação de ar promovida pelos polímeros, e selamento dos poros menores com a formação de filmes poliméricos. Entretanto pode estar relacionado, também, com o grau de hidratação das amostras.

A porosidade total das argamassas estudadas, dividida em faixas, está apresentada nas Figuras 5.35 a 5.38.



**Figura 5.35– Volume de poros na faixa <math><10\text{ nm}</math>**

O volume de poro na faixa de diâmetro <math><10\text{ nm}</math>, correspondente à porosidade do “gel” C-S-H, diminui com o aumento no teor de EVA, em argamassas com ou sem MHEC. Os polímeros podem estar obstruindo os pequenos poros ou a pressão adotada pode não estar conseguindo alcançar essa faixa de poros. Silva (2001) cita em seu trabalho que a formação de filmes no interior de pastas de cimento pode requerer

grandes pressões para a ruptura do filme, e que, quanto maior o teor de polímero, mais resistente é esse filme. Cita também que o EVA causa leve redução no volume de poros das fases hidratadas (diâmetro < 10nm), o que pode estar relacionado à presença de filme polimérico ou à uma alteração morfológica das fases devido a interações do cimento com o polímero. Com a adição do MHEC o volume de poros nesta faixa é maior que da argamassa comum, porém diminui com o aumento do teor do polímero, e, quando o EVA não está presente no sistema, a porosidade aumenta com o teor do polímero.

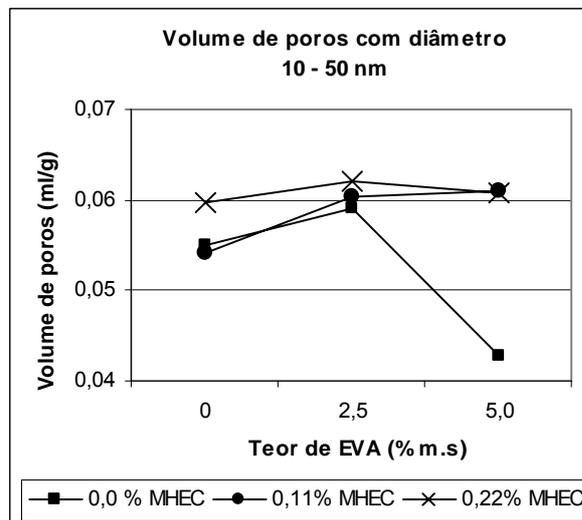


Figura 5.36– Volume de poros na faixa 10-50nm

A faixa de diâmetro de poros entre 10 e 50 nm corresponde aos capilares médios; nesta faixa de poros, as argamassas sem MHEC tiveram um aumento no volume de poros quando adicionado o EVA, e grande decréscimo quando 5% de EVA foi adicionado. Para as argamassas com MHEC, o volume de poros é maior que para as argamassas sem este aditivo. Há um aumento no volume de poros quando adicionado o EVA, e um decréscimo quando aumentado o teor do EVA para argamassas com altos teores de MHEC. O MHEC parece favorecer a formação de poros nesta faixa, enquanto o EVA auxilia apenas quando utilizado em teores de até 2,5%; e dificulta com a adição de 5%.

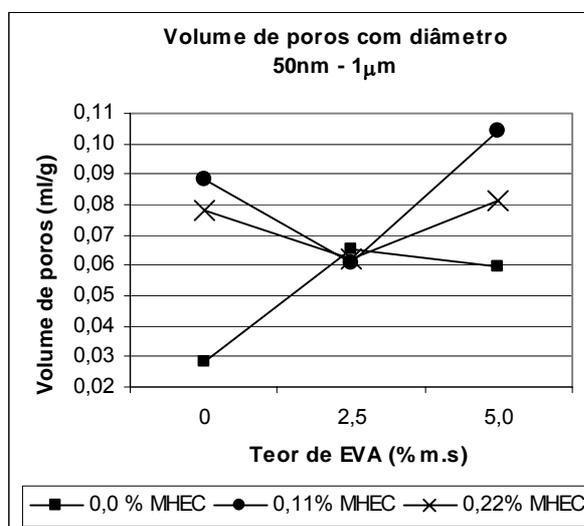


Figura 5.37– Volume de poros na faixa 50nm -1 $\mu$ m

Na faixa de poros entre 50nm e 1 $\mu$ m, correspondente aos capilares grandes; para argamassas sem MHEC o volume de poros nesta faixa aumenta com o teor de 2,5% de EVA e tem um leve decréscimo quando este teor passa a 5%. Para argamassas sem EVA o volume de poros de argamassas com MHEC é maior do que o da pasta pura, porém diminui com o aumento do teor do polímero. O volume de poros entre 50nm e 1 $\mu$ m diminui com o aumento do teor de MHEC para argamassas modificadas com EVA. Em argamassas modificadas com o MHEC e com EVA o volume de poros aumenta com o teor de EVA. De forma geral, altos teores de polímeros associados aumentam o volume de poros nesta faixa, porém a presença de 2,5% de EVA parece perturbar esta tendência. De acordo com Singh (2003), argamassas modificadas com polímeros têm uma estrutura em que os grandes poros podem ser preenchidos por polímeros ou selados por filmes cimento/polímero. Este efeito seria mais intenso com aumento da relação polímero/cimento.

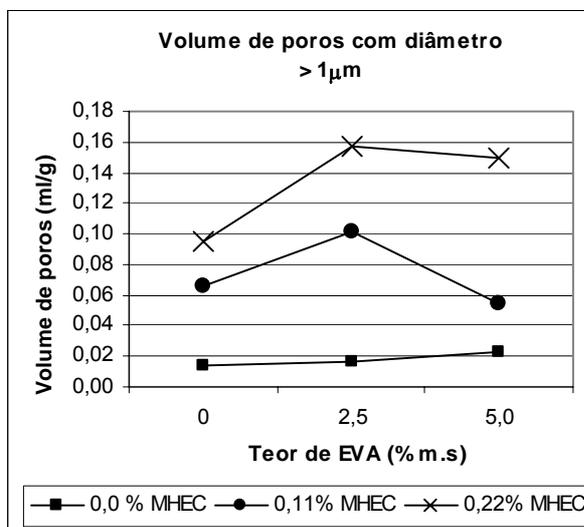


Figura 5.38– Volume de poros na faixa >1μm

Para poros com diâmetro > 1 μm, correspondente aos capilares grandes e de ar incorporado, o volume de poros claramente aumenta com o teor de MHEC, independentemente da presença de EVA. Para argamassas sem o MHEC o volume de poros também aumenta na presença do EVA. Na presença conjunta do MHEC e do EVA há um aumento no volume de poros com aumento de MHEC e uma redução com o aumento de EVA. O volume de poros total nesta faixa é maior para altos teores de MHEC e um teor de EVA de 2,5%. O aumento de poros nesta faixa de diâmetro, principalmente para argamassas com altos teores de polímeros, pode ser devida ao efeito incorporador de ar promovido pelos mesmos. De acordo com Silva (2001), com a formação de um gel pelo éter de celulose, os efeitos do EVA são atenuados na formação da porosidade capilar, e a ação do EVA acontece principalmente no estado fresco, ocorrendo possivelmente a alteração da tensão superficial da interface gás-líquido na presença do MHEC.

### 5.3.2 Porosidade total e área específica

O volume de poros total encontrado para as argamassas, descrito por volume de mercúrio introduzido por grama de argamassa; está apresentada na Figura 5.39.

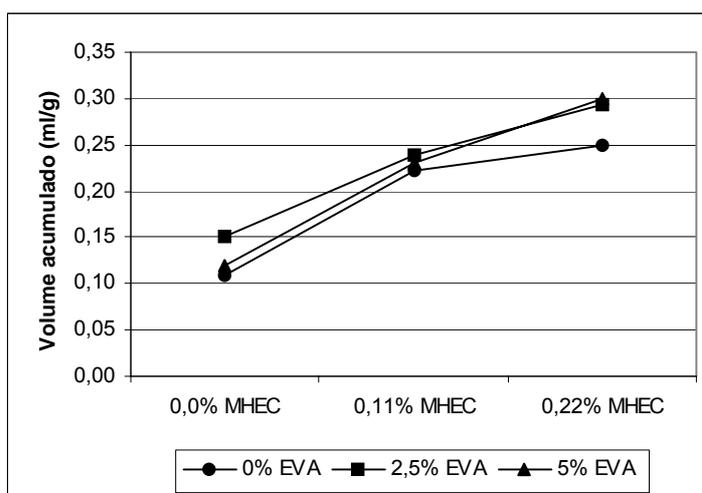


Figura 5.39– Volume de poros acumulado total para as argamassas estudadas

O MHEC tem efeito bem mais importante na porosidade total das argamassas do que o EVA: o copolímero é capaz de aumentar a porosidade total em até cerca de 10%, sendo que este percentual sobe para até 130% no caso do MHEC. A porosidade de argamassas com EVA é maior que a da argamassa pura, porém a porosidade diminui com o aumento do teor de EVA, isto pode se dever ao fato de maior quantidade de polímeros selarem os poros menores. Segundo Silva (2001) o efeito do HEC no volume total de poros depende do teor de EVA, havendo aumento do volume em pastas sem EVA e redução nas que contêm o copolímero, sendo que o efeito do HEC é mais intenso para maiores teores do polímero.

A área específica total dos poros das argamassas estudadas está apresentada na Figura 5.40.

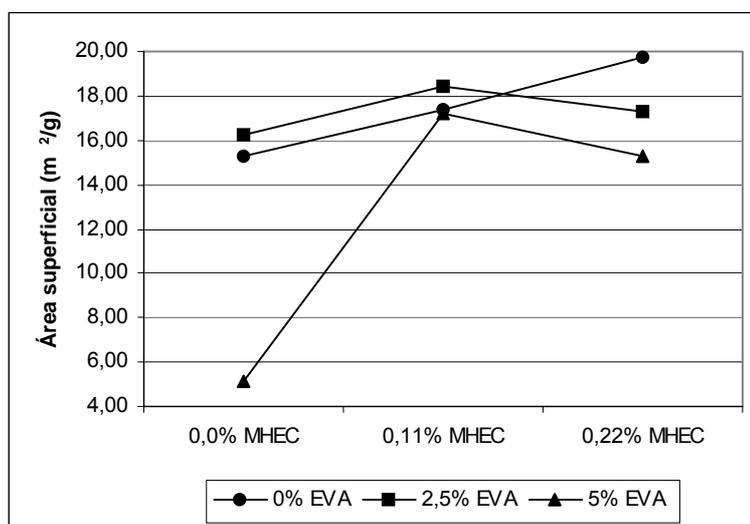
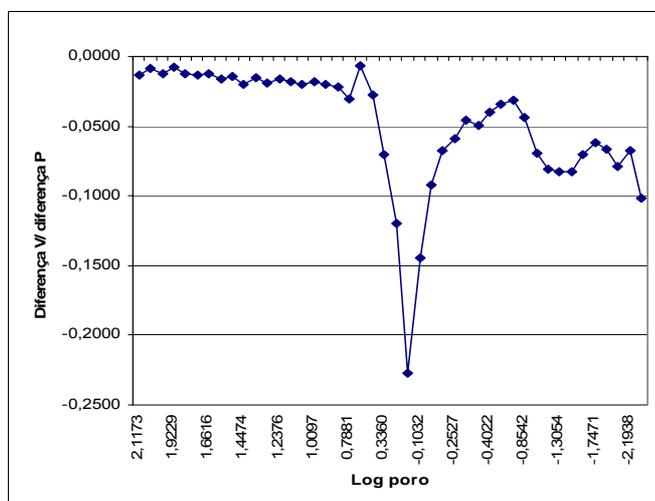


Figura 5.40– Área superficial acumulada total para as argamassas estudadas

Em argamassas sem EVA a área superficial aumenta com o teor de MHEC. Para argamassas com EVA, a área superficial aumenta com a adição do MHEC, e diminui com o aumento do teor deste polímero. Este fato se deve provavelmente, ao MHEC estar mais associado à formação de grandes poros, conseqüentemente de menor área superficial. Argamassas sem MHEC tiveram aumento da área superficial quando associadas a baixos teores de EVA.

### 5.3.3 Diâmetro crítico

Os diâmetros críticos, encontrados através de gráficos como o mostrado na Figura 5.40, estão apresentados na Tabela 5.4 e na Figura 5.41.

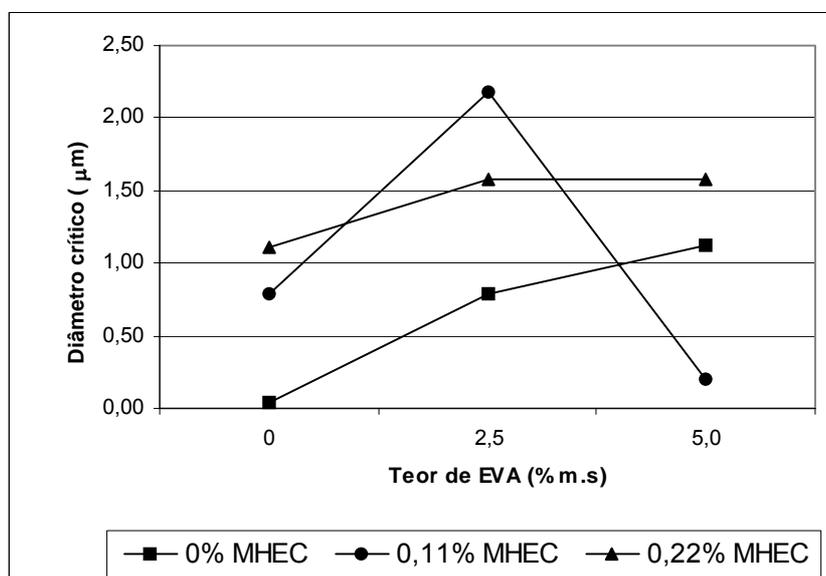


**Figura 5.41– Diâmetro crítico para argamassa com 0,0% EVA - 0,22% MHEC**

Os diâmetros críticos encontrados através dos gráficos acima estão apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.42.

**Tabela 5.3– Diâmetro crítico das argamassas estudadas**

Argamassa	$\phi$ crítico ( $\mu\text{m}$ )
0,0% EVA - 0,00% MHEC	0,04
0,0% EVA - 0,11% MHEC	0,79
0,0% EVA - 0,22% MHEC	1,11
2,5% EVA - 0,00% MHEC	0,79
2,5% EVA - 0,11% MHEC	2,18
2,5% EVA - 0,22% MHEC	1,58
5,0% EVA - 0,00% MHEC	1,12
5,0% EVA - 0,11% MHEC	0,20
5,0% EVA - 0,22% MHEC	1,58



**Figura 5.42– Diâmetros críticos encontrados para as argamassas estudadas**

Para argamassas puras o diâmetro crítico é muito menor que para argamassas com polímeros; isto pode estar relacionado ao fato de os polímeros privilegiarem a formação de poros de mais de 50nm; ou estes podem também estar tornando os poros mais conectados. Para as argamassas sem EVA o diâmetro crítico aumenta com a adição do MHEC. Para argamassas sem MHEC o teor de EVA também aumenta o diâmetro crítico. Já com a adição conjunta destes dois polímeros, para teores elevados de MHEC (0,22%), o teor de EVA não influencia, ficando o diâmetro crítico em 1,6µm, parecendo que o MHEC controla a formação da microestrutura. Para menores teores de MHEC (0,11%), o teor de EVA influencia no diâmetro crítico, sendo que cai com o aumento do teor de EVA. Em seu trabalho, Silva (2001) conclui que o efeito do EVA depende do teor do éter de celulose (HEC), mas de maneira geral o copolímero causa o aumento do diâmetro crítico das pastas, e que o HEC tem maior efeito na redução de diâmetro crítico das pastas modificadas com EVA. Cita também que, quanto maior o teor EVA, mais resistente é o filme, e menor o diâmetro crítico encontrado.

## 5.4 DISTRIBUIÇÃO DE POROS

Fazendo-se a união dos dados obtidos com os ensaios de adsorção e porosimetria foram obtidas as curvas de distribuição de volume de poros para as argamassas estudadas na faixa de 0,7nm até 400 $\mu$ m aproximadamente. As curvas estão apresentadas nas Figuras 5.43 a 5.51.

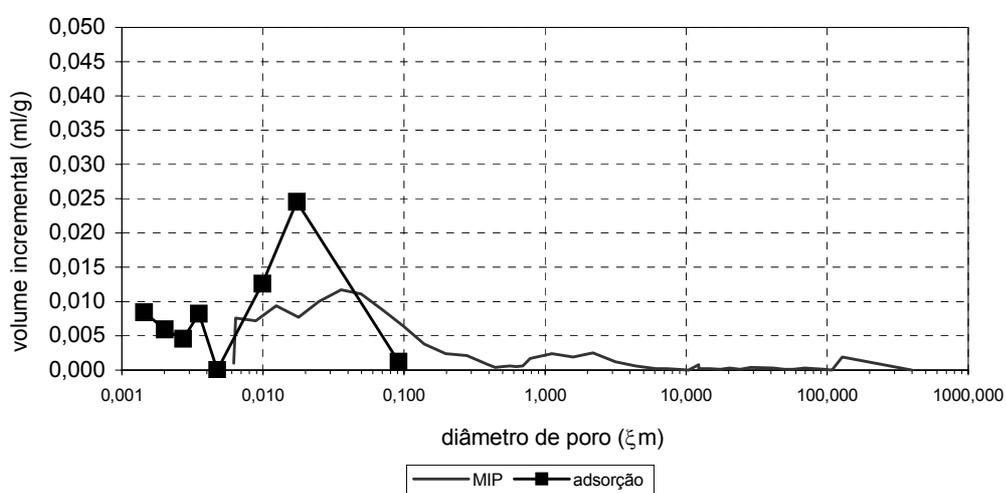


Figura 5.43 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 0% EVA; 0% MHEC

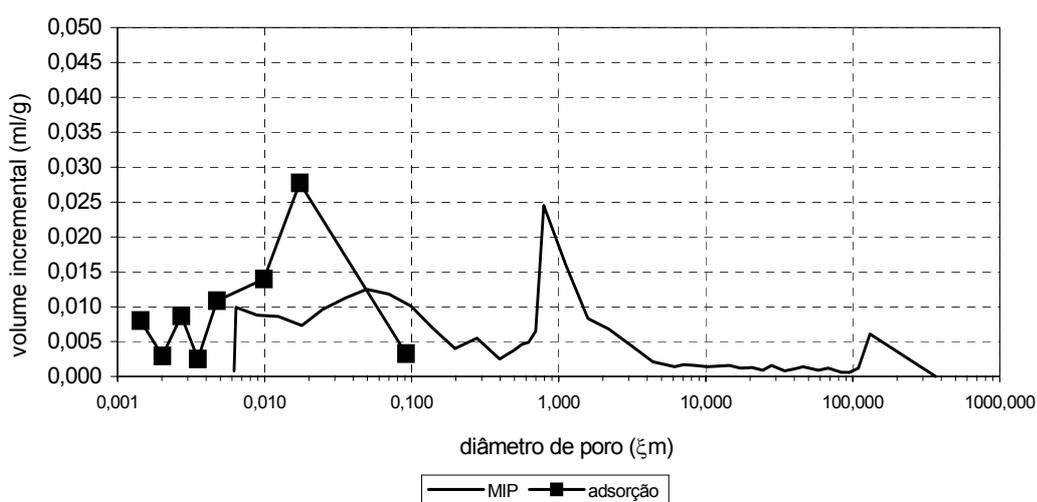


Figura 5.44 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 0% EVA; 0,11% MHEC

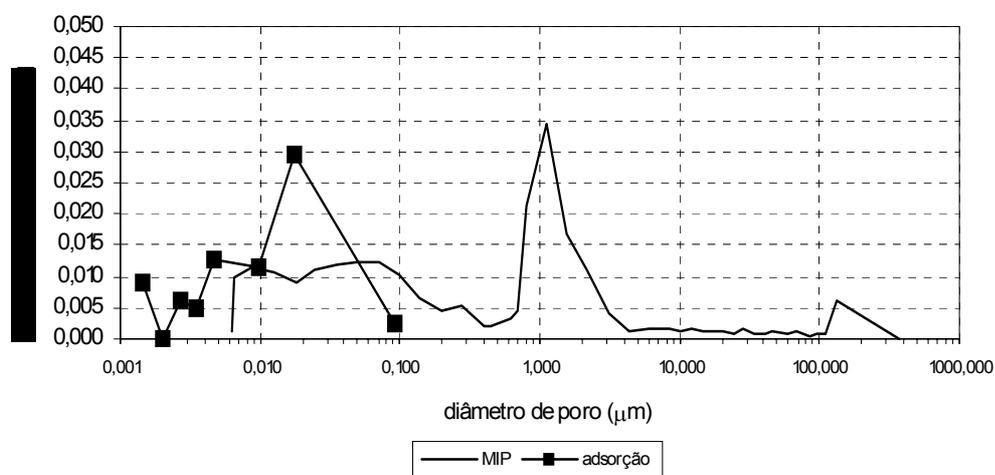


Figura 5.45 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 0% EVA; 0,22% MHEC

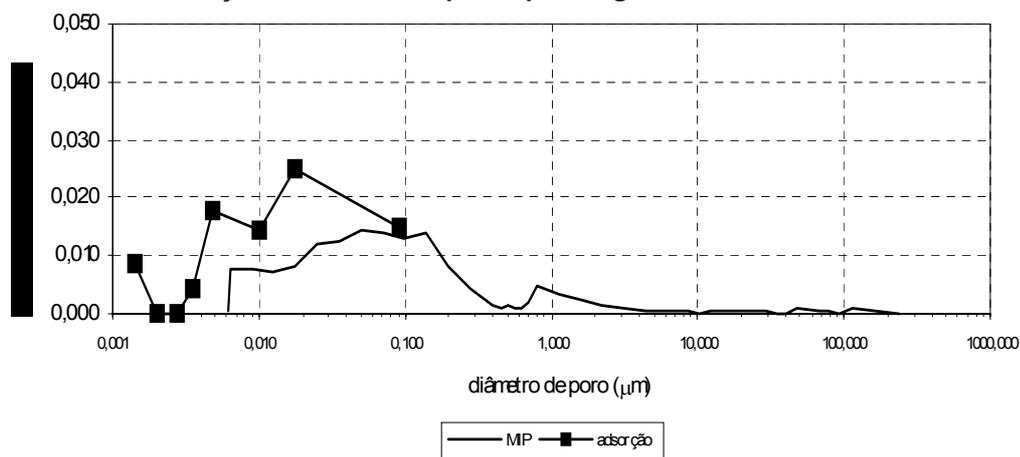


Figura 5.46 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 2,5% EVA; 0% MHEC

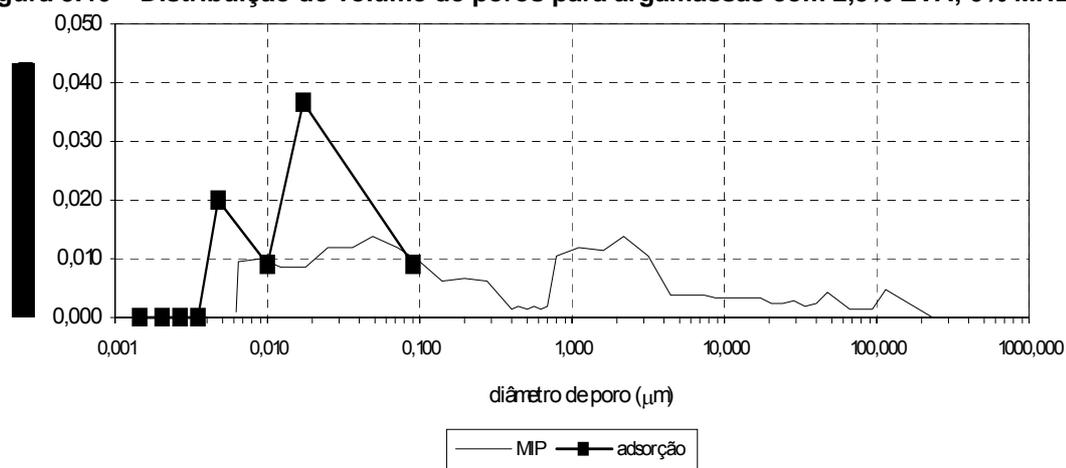
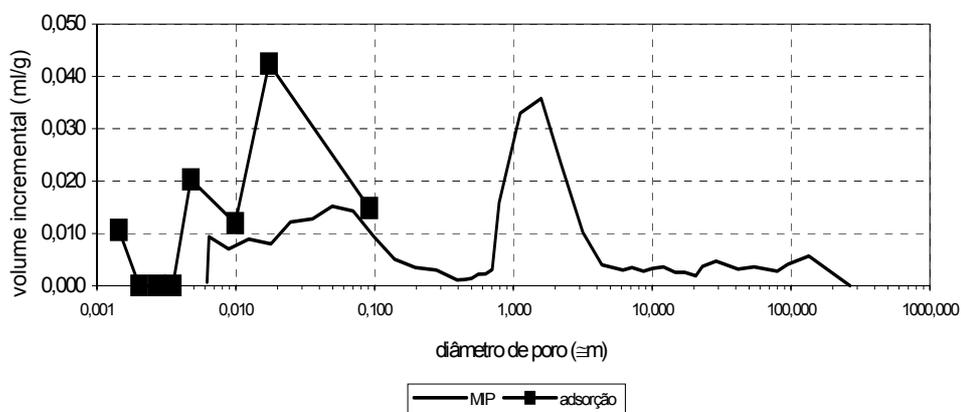
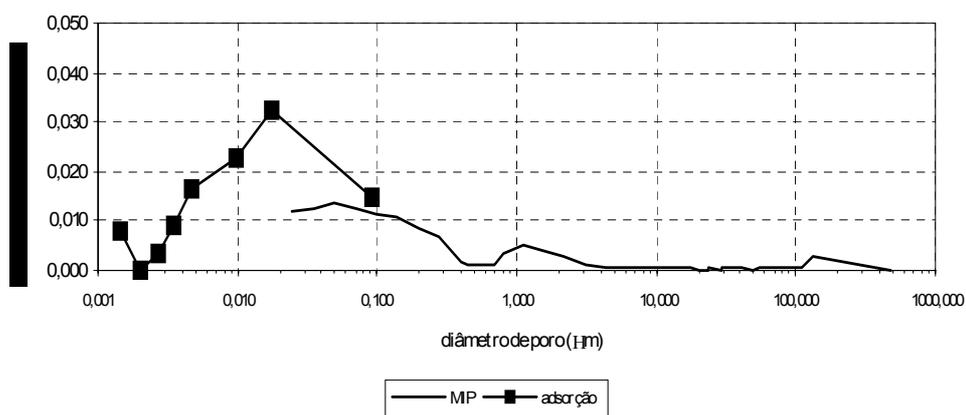


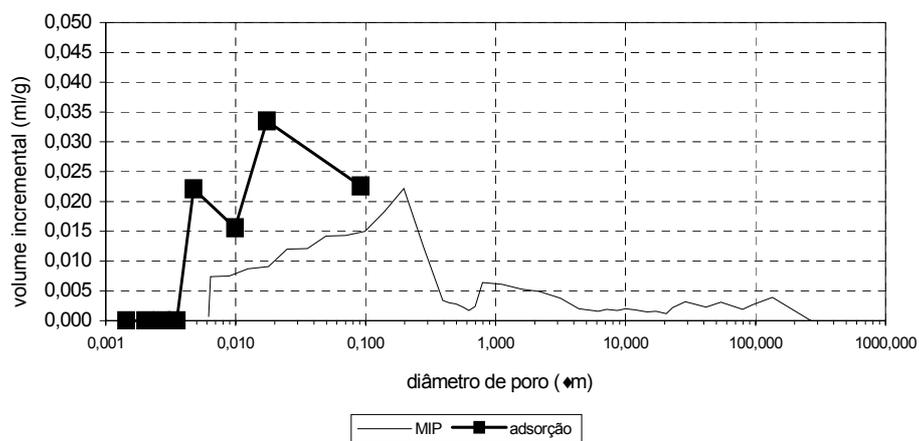
Figura 5.47 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 2,5 % EVA; 0,11% MHEC



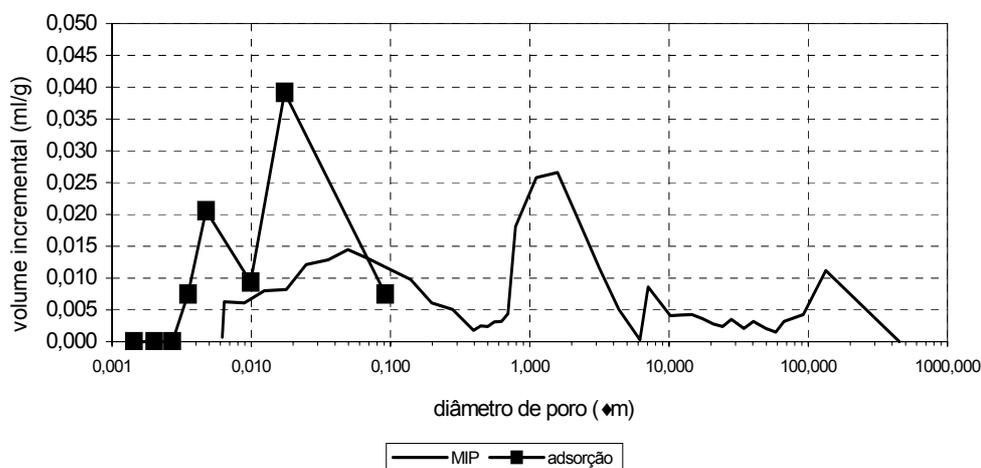
**Figura 5.48 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 2,5% EVA; 0,22% MHEC**



**Figura 5.49 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 5% EVA; 0% MHEC**



**Figura 5.50 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 5% EVA; 0,11% MHEC**



**Figura 5.51 – Distribuição de volume de poros para argamassas com 5% EVA; 0,22% MHEC**

Analisando-se as curvas obtidas tem-se que os resultados não convergiram. Nos poros em que há coexistência dos dois modelos os volumes de poros foram diferentes. Estas diferenças podem estar relacionadas às dificuldades encontradas em cada método para se fazer leituras. No caso da porosimetria por intrusão de mercúrio pelas altas pressões necessárias para se alcançar poros de menores raios, e no caso da adsorção pela possibilidade de haver interação dos polímeros com a água.

Analisando-se a porosidade obtida pelos dois métodos conclui-se que a tendência geral é de os polímeros aumentarem o volume de poros nas faixas de mais de 8nm. Abaixo deste valor o comportamento é variável, porém há maior tendência de diminuição do volume de poros. Este fato pode estar relacionado com a incorporação de ar promovida pelos polímeros e também à possível mudança que os polímeros possam ter causado no grau de hidratação das amostras. Na prática, ensaios devem ser realizados para avaliar a influência da porosidade total das argamassas no desempenho de suas características essenciais, e informar qual o teor ótimo de polímeros correspondente à uma porosidade que trará desempenho satisfatório.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando-se todos os resultados obtidos conclui-se que o EVA e o MHEC afetam a estrutura de poros, e o efeito de um depende da presença do outro.

Nos ensaios de adsorção de vapor de água foi destacado que o EVA aumenta o teor de água adsorvida, principalmente a altas umidade, demonstrando a afinidade do filme polimérico com a água. Quando os dois polímeros estão presentes, a atuação deles é dependente, sendo que a quantidade de água adsorvida com o aumento do teor de EVA depende do teor de MHEC adotado. Com altos teores de EVA e altas umidades relativas ocorreu a formação de uma manifestação patológica, evidenciando que a utilização de argamassas colantes com esses tipos de polímeros em áreas molháveis pode realmente não ser adequada. Com saturação da argamassa ocorreu a solubilização do MHEC, evidenciando a degradação do polímero com a água. Todos estes fatores podem estar evidenciando a afinidade do filme polimérico com a água, e comprovando as hipóteses mencionadas na literatura. Porém, estes dados podem também pode estar informando apenas que há a formação de mais poros em raios maiores com a adição deste polímeros.

Assumindo-se que a leitura de dados realmente corresponde à estrutura porosa da argamassa e não à maior afinidade de adsorver água tem-se que o teor de polímeros não afeta o raio crítico para as umidades estudadas, sendo que a umidade relativa é o fator preponderante para a determinação deste raio. A área específica diminui com o teor de polímeros, devido à maior formação de poros de maior diâmetro e selamento dos poros menores pela ação dos polímeros. A porosidade total diminui com o teor de polímeros.

A interação da água com os polímeros pode ter trazido várias incertezas aos ensaios de dessorção. Com a saturação das argamassas para a realização dos ensaios

houve a saída dos polímeros em alguns casos, podendo ter ocorrido a modificação da microestrutura das mesmas, invalidando os resultados. As curvas e dessorção mostraram comportamento anômalo, com teor de água adsorvido menor que o obtido em ensaio de adsorção. Os ensaios de adsorção também podem não estar medindo corretamente as propriedades de porosidade destas argamassas, e sim dando apenas uma indicação de como a adsorção de mais água se dá para maiores teores de aditivo. Tendo em vista os fatos colocados sugere-se que o ensaio de adsorção também não seja apropriado para medidas de porosidade de argamassas com polímeros, já que neste ensaio não há a saturação completa das argamassas, apesar de que altas umidades relativas foram aplicadas. Possivelmente a adsorção de  $N_2$  seja mais apropriada neste caso. Porém os ensaios realizados serviram para comprovar a interação prejudicial da água com os aditivos presentes na argamassa colante.

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio concluíram que o MHEC propicia um aumento de poros de diâmetro de  $>$  de  $1 \mu\text{m}$  e o EVA a formação de poros na faixa de  $50\text{nm}$  até  $1 \mu\text{m}$ . Este fato pode estar relacionado com uma maior incorporação de ar promovida pelos polímeros, e selamento dos poros menores com a formação de filmes poliméricos.

A porosidade na faixa de diâmetro  $<10\text{nm}$  diminui com o aumento no teor de EVA, os polímeros podem estar obstruindo os pequenos poros ou a pressão adotada pode não estar conseguindo alcançar essa faixa de poros, ou ainda pode ter ocorrido uma alteração morfológica das fases devido à interações do cimento com o polímero. Com a adição do MHEC o volume de poros é maior que da argamassa comum, porém diminui com o aumento do teor do polímero, e quando o EVA não está presente no sistema a porosidade aumenta com o teor do polímero. Na faixa de porosidade de diâmetro entre  $10$  e  $50 \text{ nm}$ , parece haver um favorecimento de formação de poros nesta faixa pelo MHEC, enquanto o EVA auxilia apenas quando utilizado em teores de até  $2,5\%$ ; e dificulta com a adição de  $5\%$ . Na faixa de poros entre  $50\text{nm}$  e  $1\mu\text{m}$ , de forma

geral, altos teores de polímeros associados aumentam a porosidade nesta faixa, porém a presença de 2,5% de EVA parece perturbar esta tendência. Para poros com diâmetro  $> 1 \mu\text{m}$ , o volume de poros claramente aumenta com o teor de MHEC, tanto para argamassas com como para argamassas sem o EVA. Para argamassas sem o MHEC o volume de poros também aumenta na presença do EVA. Na presença conjunta do MHEC e do EVA há um aumento na porosidade com o MHEC e uma redução com o aumento de EVA. A porosidade total nesta faixa é maior para altos teores de MHEC e um teor ótimo de EVA de 2,5%. O aumento de poros nesta faixa de diâmetro principalmente para argamassas com altos teores de polímeros pode ser devida ao efeito incorporador de ar promovido pelos mesmos.

Analisando-se a porosidade total tem-se que ela aumenta com o teor de polímeros; e observa-se que o MHEC tem efeito bem mais importante na porosidade total das argamassas do que o EVA. Este fato deve estar relacionado com a maior formação de poros capilares grandes na presença do MHEC.

A área superficial das argamassas sem EVA aumenta com o teor de MHEC, e para argamassas com EVA aumenta com a adição do MHEC e diminui com o aumento do teor deste polímero. Este fato se deve provavelmente ao MHEC estar mais associado à formação de grandes poros, consequentemente de menor área superficial. Argamassas sem MHEC tiveram aumento da área superficial quando associadas ao EVA.

Em relação ao diâmetro crítico obteve-se que para as argamassas puras o diâmetro crítico é muito menor que para argamassas poliméricas (de 5 a 55 vezes), o que pode estar relacionado ao fato de os polímeros privilegiarem a formação de poros de mais de 50nm; ou estes podem também estar tornando os poros mais conectados. Para as argamassas sem EVA o diâmetro crítico aumenta com a adição do MHEC. Para argamassas sem MHEC o teor de EVA também aumenta o diâmetro crítico. Já com a adição conjunta destes dois polímeros, para teores elevados de MHEC (0,22%),

---

Capítulo 6 – *Considerações Finais*

o teor de EVA não influencia, ficando o diâmetro crítico em  $1,6\mu\text{m}$ ; parecendo que o MHEC controla a formação da microestrutura. Para menores teores de MHEC (0,11%), o teor de EVA influencia no diâmetro crítico, sendo que cai com o aumento do teor de EVA e aumenta para baixos teores de EVA.

Como conclusão geral tem-se que a água interage com os polímeros e que os aditivos influenciam a micro e nanoporosidade das argamassas, e quando utilizados em conjunto, sua ação é dependente.

Muitos estudos ainda são necessários para o total entendimento da influência da água e dos polímeros na porosidade e desempenho das argamassas em condições de saturação. Como sugestões para trabalhos futuros apresentam-se:

- Ensaios de adsorção de gás nitrogênio, para confrontar com os valores de adsorção de vapor de água. A literatura mostra que há controvérsia em relação aos valores encontrados entre as duas medidas, que se baseiam principalmente na diferença do tamanho das moléculas de água e nitrogênio;
- Ensaios de permeabilidade com nitrogênio e com água, para avaliar o grau de conectividade dos poros e qual a influência do fluido usado, devido a possível interação da água com o meio poroso;
- Avaliação da porosidade por métodos de imagem;
- Avaliação da porosidade no desempenho de argamassas colantes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALGER, M.S.M. Polymer Science Dictionary. New York: Elsevier Applied Science, 1989.
2. ANFACER, ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO. <http://www.anfacer.com.br> visitado em 06/03/2006.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6508: Grãos de solo que passam na peneira de 4,8mm – Determinação da massa específica por meio de picnômetro. Rio de Janeiro, 1984.
4. \_\_\_\_\_. NBR 7217: Agregados: Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 1987.
5. \_\_\_\_\_. NBR 7219: Agregados: Determinação do teor de materiais pulverulentos. Rio de Janeiro, 1987.
6. \_\_\_\_\_. NBR 7251: Agregado em estado solto – Determinação da massa unitária. Rio de Janeiro, 1982.
7. BHATTACHARYA, A. Radiation and industrial polymers. Progress in Polymer Science, vol. 25, 2000, p. 371 – 401.
8. BANFILL, P.F.G.; BELLAGRAA, L.; BENAGGOUN, L. Properties of polymermodified mortars made with blended cements. Advances in Cement Research, vol.5, no.19, 1993, p.103-109.

9. BARROS, M. A .S. D.;ARROYO, P. A.. V.2 Métodos de adsorção. Universidade Estadual de Maringá - UEM, Química, Maringá –PR.
- 10.CHANDRA, S.; OHAMA, Y.. Polymers in Concrete. Boca Raton: CRC Press, 1994, 204 p.
- 11.CIÊNCIAQUÍMICA. Fabricação de cimento. Disponível em <http://www.cienciaquimica.hpg.ig.com.br>. Consultado em 10/08/2006.
- 12.COOK, R. A.; HOVER, K.C. Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors. ACI Materials Journal, 1993, p. 152-161.
- 13.COOK, R. A.; HOVER, K.C. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. Cement and Concrete Research, vol. 29, 1999, p. 933-943.
- 14.DIAMOND, S. Mercury porosimetry – an inappropriate method for measurement of pore size distributions in cement- based materials. Cement and Concrete Research, vol. 30, 2000, p. 1517-1525.
- 15.DU CHESNE, A.; BOJKOVA, A.; GAPINSKI, J.; SEIP, D.; FISCHER, P. Film formation and redispersion of waterbone latex coatings. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 224, 2000, p. 91-98.
- 16.FERNANDES, C. P. Estudo dos processos de condensação e migração de umidade em meios porosos consolidados. Análise experimental de uma argamassa de cal e cimento. Florianópolis: Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 1990. Dissertação (Mestrado).
- 17.FERNANDES, C. P.; PHILIPPI, P.C.; BRINCAS, C.R.; PEDRINI, A. Estudo dos processos de condensação- evaporação na condição de equilíbrio

- higrotérmico em meios porosos consolidados. III ENCIT, Itapema - SC, 1990.
18. GARCI, M.C. Quantifying Microstructural Variations in Cement Pastes: Implications on Drying Shrinkage. Evanston, Illinois: Northwestern University, 1999. Dissertation (PhD).
19. HOU, J.; CHUNG, D. D. L.. Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. *Corrosion Science*, 2000, vol. 42, p. 1489 – 1507.
20. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/R 483: Controlled atmospheres humidity inspection specification plastics test atmospheres specifications. 1966.
21. JOHANNESSON, B.; UTGENANNT, P.. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, p. 925-931.
22. JUENGER, M.C.G.; JENNINGS, H.M. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 883-892.
23. KHAYAT, K.. Viscosity-Enhancing Admixtures for cement-Based Materials – An Overview. *Cement and Concrete Composites*, 1998, vol. 20, p. 171 – 188.
24. KLEMM, A. J.; KLEMM, P.. The effect of the alternate freezing and thawing cycles on the pore structure of cementitious composites modified by MHEC and PVA. *Building and Environment*, 1997, vol. 32, p. 509-512.

25. KROPP, J.; HILSDORF, H. K.. Performance Criteria for Concrete Durability. RILEM, report 12, 1995.
26. LAVELLE, J.A. Acrylic latex-modified Portland cement. ACI Materials Journal, Jan-Feb. 1988, p.41-48.
27. MEROUANI, L. Phenomenes de sorption et de Transfeit d`humidite dans de materiaux du batiment. Etude experimentale comparative d`um enduit de facade. L` Institut National Polytechnique de Grenoble, 1987.
28. Norme NF x 15-014. Humidite relative de l`air au-dessus de solutions salines saturees.
29. 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.
30. ODLER, I. The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials. Cement and Concrete Research, 33 (2003) 2049 - 2056.
31. OHAMA, Y. Polymer modified mortars and concrete. In: RAMACHANDRAN, V.S. (Ed.). Concrete Admixture Handbook, New Jersey: Noyes Publications, 1984.
32. OHAMA, Y.; DEMURA, K.. Pore size distribution and oxygen diffusion of polymer-modified mortars. Cement and Concrete Research, 1991, vol. 21, p. 309-315.
33. OLIVEIRA, J. Estudo das propriedades de argamassas colantes submetidas e saturação e secagem. Florianópolis: Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, 2004. Dissertação (Mestrado).

34. QUENARD, D.; SALLEE, H.. Water vapor adsorption and transfer in microporous building materials. A network simulation. C.S.T.B., France.
35. Products-Methyl Cellulose(MHEC/MHPC)-Substitution. Disponível em: <http://www.wolffcellulosics.com/ce/cecms.nsf/id/009F92FCA5E5A125C1256DCC00589135>. Consultado em 20 de junho de 2005.
36. 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, 1995, vol. 18, p. 343 – 355.
37. RICHARSON, I., G., GROVES, G., W., Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes”, J. of Mat. Sci., 28, 1993, p. 265-277.
38. SARKAR, N.; WALKER, L.C. Hydration-dehydration properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. Carbohydrate Polymers, vol.27, 1995, p.177-185.
39. SCRIVENER, K. L., The Microstructure of Concrete, In Material Science of Concrete, Ed. J. Skalny, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1989, p. 127-161.
40. SILVA, D. A. Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento portland. Florianópolis: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2001. Tese (Doutorado).

41. SILVA, D.A.; JOHN, V.M.; RIBEIRO, J.L.D.; ROMAN, H.R.. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, p. 1177-1184.
42. SILVA, D.A. Notas de aula, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil– PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2004.
43. SINGH, N. K. ; MISHRA, P. C.; SINGH, V. K.; NARANG, K. K.. Effects of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol. 33, p. 1319-1329.
44. SVANHOLM, T.; MOLENAAR, F.; TOUSSAINT, A. Associative thickeners: their adsorption behaviour onto latexes and the rheology of their solutions. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 30, p. 159-165.
45. TADA, S.; WATANABE, K.. Dynamic determination of sorption isotherm of cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, p. 2271-2277.
46. TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. London: Academic Press, 1990.
47. THOMAS, J. J., JENNINGS, H. M., ALLEN, A. J., The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: evidence for two C-S-H morphologies, *Cem. Concr. Res.*, v. 28, 1998, p. 897-905
48. TRISTÃO, A. Dados não publicados, UFSC, 2005.
49. VOCKA, R.; GALLÉ, C.; DUBOIS, M.; LOVERA, P. Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes – Theory and experiment. *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 30, p. 521-527.

50. WAGNER H. B. Polymer modification of Portland cement systems. Chemical Technology, Feb. 1973, p. 105-108.
51. WALTERS, D.G. What are latexes? Concrete International, Dec. 1987, p. 44-47.
52. WALTERS, D.G. VAE redispersible-powder hydraulic-cement admixtures. Concrete International, April 1992, p. 30-34.
53. YUNES, P. R. Determinação da distribuição de poros de uma argamassa de cimento e cal usando as isotermas de equilíbrio e dados de microscopia eletrônica. Florianópolis: Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 1992. Dissertação (Mestrado).

**APENDICE A**  
**Resultados obtidos nos ensaios de adsorção x dessorção**  
**de vapor de água**

Argamassa	H (%)	W ads (g/g)	W des (g/g)
A1	0	0,0000	0,0000
	12	0,0027	0,0029
	22	0,0112	0,0060
	33	0,0171	0,0086
	43	0,0216	0,0073
	54	0,0248	0,0111
	75	0,0298	0,0162
	85	0,0425	0,0284
	97	0,0670	0,0535
	100	0,0787	0,0983
A2	0	0,0000	0,0000
	12	0,0032	0,0044
	22	0,0112	0,0065
	33	0,0141	0,0073
	43	0,0228	0,0073
	54	0,0253	0,0099
	75	0,0362	0,0193
	85	0,0501	0,0327
	97	0,0779	0,0654
	100	0,0955	0,0915
A3	0	0,0000	0,0000
	12	0,0044	0,0051
	22	0,0132	0,0080
	33	0,0135	0,0095
	43	0,0195	0,0084
	54	0,0246	0,0101
	75	0,0373	0,0179
	85	0,0487	0,0340
	97	0,0781	0,0653
	100	0,0940	0,0917
A4	0	0,0000	0,0000
	12	0,0065	0,0039
	22	0,0127	0,0059
	33	0,0136	0,0052
	43	0,0150	0,0060
	54	0,0193	0,0119
	75	0,0373	0,0149
	85	0,0517	0,0231
	97	0,0768	0,0516
	100	0,1256	0,0813
A5	0	0,0000	0,0000
	12	0,0079	0,0045
	22	0,0120	0,0068
	33	0,0120	0,0051

	43	0,0158	<b>0,0080</b>
	54	0,0166	0,0114
	75	0,0366	0,0165
	85	0,0459	0,0196
	97	0,0825	0,0527
	100	0,1236	0,0879
<b>A6</b>	0	0,0000	0,0000
	12	0,0053	0,0042
	22	0,0108	0,0074
	33	0,0112	0,0060
	43	0,0136	0,0068
	54	0,0160	0,0107
	75	0,0363	0,0106
	85	0,0483	0,0202
	97	0,0908	0,0551
	100	0,1694	0,0793
<b>A7</b>	0	0,0000	0,0000
	12	0,0029	0,0046
	22	0,0139	<b>0,0060</b>
	33	0,0110	0,0068
	43	0,0144	0,0070
	54	0,0237	0,0105
	75	0,0404	0,0125
	85	0,0629	0,0157
	97	0,0950	0,0447
	100	0,1484	0,0651
<b>A8</b>	0	0,0000	0,0000
	12	0,0090	0,0068
	22	0,0115	<b>0,0067</b>
	33	0,0119	0,0067
	43	0,0162	0,0067
	54	0,0173	0,0107
	75	0,0395	0,0116
	85	0,0551	0,0141
	97	0,0886	0,0399
	100	0,1866	0,0678
<b>A9</b>	0	0,0000	0,0000
	12	0,0051	0,0070
	22	0,0109	<b>0,0075</b>
	33	0,0127	<b>0,0080</b>
	43	0,0131	<b>0,0085</b>
	54	0,0205	<b>0,0090</b>
	75	0,0411	0,0103
	85	0,0505	0,0107
	97	0,0897	0,0414
	100	0,1259	0,0681

\* Valores em negrito são estimados, já que os pontos reais não puderam ser adotados pois estavam muito fora da curva.

**APENDICE B**

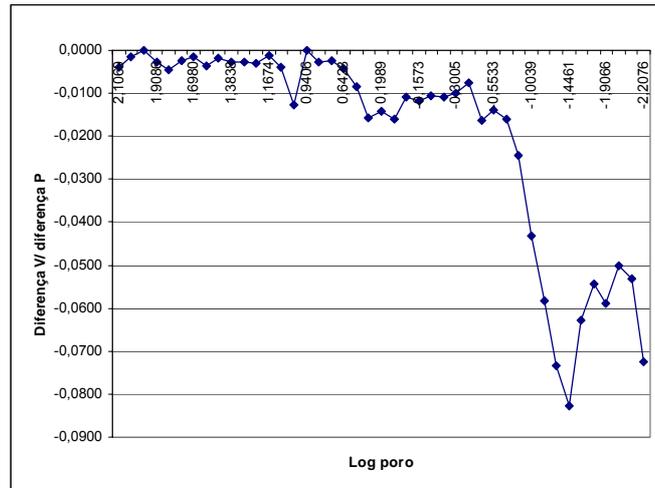
**Resultados dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio**

A1		A2		A3	
Mean Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Incremental Pore Volume (mL/g)	Mean Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Incremental Pore Volume (mL/g)	Mean Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Incremental Pore Volume (mL/g)
399,2565	0	366,367	0	366,367	0
127,9089	0,0019	130,997	0,0061	130,997	0,006
108,3554	0	109,1071	0,0012	109,1071	0,0007
96,2636	0,0001	95,2831	0,0006	95,2831	0,0007
81,0198	0,0002	83,7394	0,0006	83,7394	0,0005
69,2167	0,0003	68,1517	0,0012	68,1517	0,0011
57,5631	0,0001	58,3116	0,0009	58,3116	0,0008
49,8933	0,0001	45,8753	0,0014	45,8753	0,0013
41,5332	0,0003	40,4782	0,0011	40,4782	0,0009
28,7062	0,0004	34,4119	0,0008	34,4119	0,001
24,2017	0,0001	28,0126	0,0016	28,0126	0,0018
20,2769	0,0003	24,4818	0,0009	24,4818	0,0009
17,5131	0,0001	20,7214	0,0013	20,7214	0,0014
14,7015	0,0002	17,2824	0,0012	17,2824	0,0013
12,2634	0,0002	14,4988	0,0016	14,4988	0,0014
12,289	0,0008	12,1988	0,0015	12,1988	0,0015
10,3979	0	10,2265	0,0014	10,2265	0,0014
8,7216	0,0001	8,4973	0,0016	8,4973	0,0016
7,2956	0,0002	7,0803	0,0017	7,0803	0,0017
6,0953	0,0002	6,1396	0,0014	6,1396	0,0018
4,393	0,0006	4,3799	0,0021	4,387	0,0011
3,1556	0,0012	3,1765	0,0043	3,1348	0,004
2,1896	0,0025	2,1949	0,0068	2,1675	0,0111
1,581	0,0019	1,5838	0,0083	1,5707	0,0167
1,1197	0,0024	1,1191	0,016	1,1104	0,0343
0,7836	0,0017	0,7904	0,0245	0,7885	0,0215
0,6961	0,0006	0,6976	0,0065	0,7033	0,0046
0,6248	0,0005	0,626	0,0049	0,6288	0,0033
0,5623	0,0006	0,5622	0,0046	0,5589	0,003
0,5006	0,0005	0,4982	0,0038	0,4976	0,0024
0,4432	0,0004	0,4422	0,0031	0,4468	0,0022
0,3958	0,0008	0,3965	0,0025	0,3961	0,0021
0,2797	0,0021	0,278	0,0055	0,2791	0,0052
0,1975	0,0024	0,1978	0,004	0,1969	0,0047
0,1394	0,0038	0,1399	0,0069	0,1399	0,0065
0,0991	0,0064	0,099	0,0101	0,0992	0,0104
0,0703	0,0088	0,0701	0,0118	0,0702	0,0121
0,0496	0,0111	0,0495	0,0125	0,0495	0,0125
0,0358	0,0117	0,0357	0,0113	0,0357	0,0117
0,0248	0,01	0,0248	0,0096	0,0248	0,0111
0,0179	0,0077	0,0179	0,0073	0,0179	0,0089
0,0124	0,0094	0,0124	0,0086	0,0124	0,0106
0,0089	0,0072	0,0089	0,0088	0,0089	0,0113
0,0064	0,0076	0,0064	0,0099	0,0064	0,0097
0,0062	0,001	0,0062	0,0008	0,0062	0,0014

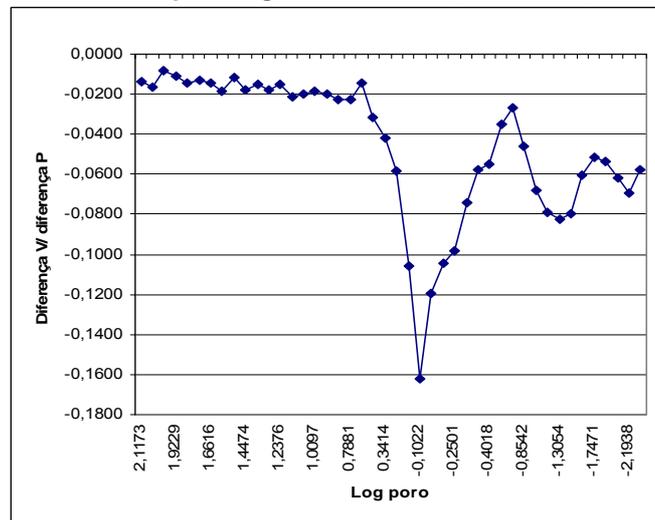
A4		A5		A6	
Mean Diameter (μm)	Incremental Pore Volume (mL/g)	Mean Diameter (μm)	Incremental Pore Volume (mL/g)	Mean Diameter (μm)	Incremental Pore Volume (mL/g)
234,5826	0	234,5826	0	266,4978	0
114,4462	0,0011	114,4462	0,0048	134,5374	0,0057
92,1048	0,0002	92,1048	0,0014	94,7672	0,0041
77,4298	0,0003	77,4298	0,0014	79,6053	0,0028
66,6122	0,0006	66,6122	0,0015	54,1588	0,0036
47,5705	0,0008	47,5705	0,0045	41,6144	0,0032
40,2694	0,0001	40,2694	0,0022	28,875	0,0047
34,3835	0,0002	34,3835	0,0021	23,0257	0,0037
28,7472	0,0003	28,7472	0,0027	20,5983	0,0019
24,4371	0,0004	24,4371	0,0024	17,167	0,0026
20,6394	0,0003	20,6394	0,0026	14,6495	0,0026
17,1467	0,0003	17,1467	0,0032	12,0311	0,0036
14,6075	0,0003	14,6075	0,0034	10,0154	0,0033
12,1696	0,0004	12,1696	0,0032	8,6423	0,0028
10,3741	0,0002	10,3741	0,0034	7,1544	0,0035
8,7113	0,0005	8,7113	0,0034	6,1559	0,003
7,3335	0,0004	7,3335	0,0036	4,3387	0,004
6,0685	0,0005	6,0685	0,0037	3,1654	0,0102
4,3681	0,0006	4,3775	0,0039	2,1917	0,0235
3,1509	0,0008	3,1607	0,0106	1,584	0,0358
2,1908	0,0016	2,1808	0,0138	1,1209	0,033
1,5836	0,0026	1,5796	0,0115	0,7911	0,0159
1,114	0,0036	1,1149	0,0121	0,7035	0,0031
0,7904	0,0047	0,7911	0,0104	0,6304	0,0023
0,6979	0,0017	0,6971	0,0019	0,5592	0,0022
0,6281	0,001	0,6234	0,0016	0,5009	0,0014
0,5609	0,0011	0,5549	0,0017	0,4452	0,0012
0,4972	0,0014	0,5004	0,0014	0,3938	0,0011
0,4474	0,0009	0,4423	0,0017	0,2787	0,003
0,395	0,0016	0,396	0,0016	0,197	0,0035
0,2786	0,0042	0,2783	0,006	0,1395	0,0051
0,1976	0,008	0,1964	0,0067	0,0991	0,0094
0,1396	0,0139	0,1398	0,0064	0,0702	0,0143
0,0989	0,0129	0,099	0,0095	0,0495	0,0152
0,0702	0,014	0,0703	0,0119	0,0358	0,0128
0,0496	0,0143	0,0494	0,014	0,0248	0,0122
0,0357	0,0125	0,0358	0,0119	0,0179	0,008
0,0248	0,0118	0,0248	0,012	0,0124	0,0089
0,0179	0,0081	0,0179	0,0088	0,0089	0,007
0,0124	0,0074	0,0124	0,0088	0,0064	0,0094
0,0089	0,0077	0,0089	0,0098	0,0062	0,0007
0,0064	0,0079	0,0064	0,0097	0,0088	-0,0023
0,0062	0,0005	0,0062	0,0009	0,0123	-0,0026
0,0088	-0,0017	0,0088	-0,0031	0,0178	-0,0036
0,0123	-0,0022	0,0123	-0,0036	0,0246	-0,0028

A7		A8		A9	
Mean Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Incremental Pore Volume (mL/g)	Mean Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Incremental Pore Volume (mL/g)	Mean Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Incremental Pore Volume (mL/g)
485,3216	0	266,4978	0	450,095	0
133,5441	0,003	134,5374	0,0039	133,6263	0,0112
109,6805	0,0004	94,7672	0,0027	92,0658	0,0043
96,5033	0,0003	79,6053	0,0019	66,9864	0,0032
83,3919	0,0003	54,1588	0,0031	58,4782	0,0015
69,4648	0,0004	41,6144	0,0023	49,5086	0,0021
54,6139	0,0005	28,875	0,0032	40,2993	0,0032
49,161	0,0002	23,0257	0,0022	34,4294	0,0021
41,6112	0,0004	20,5983	0,0012	28,009	0,0035
33,6824	0,0004	17,167	0,0016	24,2325	0,0024
28,8611	0,0003	14,6495	0,0015	20,8204	0,0028
28,8611	0	12,0311	0,0018	17,5165	0,0036
28,8619	0	10,0154	0,002	14,6203	0,0043
23,9258	0,0004	8,6423	0,0017	12,1627	0,0042
23,9258	0	7,1544	0,0019	10,211	0,0041
23,9263	0	6,1559	0,0016	7,0943	0,0086
23,9269	0	4,3643	0,002	6,1794	0,0003
20,7135	0,0002	3,1507	0,0038	4,368	0,0051
17,4281	0,0003	2,1654	0,0049	3,1634	0,0115
14,6418	0,0004	1,5777	0,0053	2,195	0,0195
12,3356	0,0003	1,1194	0,0061	1,5808	0,0266
10,2413	0,0004	0,7926	0,0064	1,1123	0,0258
8,6381	0,0004	0,6965	0,0024	0,7898	0,0181
7,2704	0,0004	0,6219	0,0017	0,6966	0,0044
6,1649	0,0004	0,5612	0,0023	0,6263	0,0032
4,3487	0,0005	0,4952	0,0028	0,5569	0,0031
3,1418	0,0012	0,4416	0,003	0,4984	0,0024
2,1789	0,0029	0,3926	0,0034	0,445	0,0025
1,5807	0,0042	0,278	0,0125	0,3946	0,0018
1,1188	0,0049	0,1966	0,0222	0,2793	0,0051
0,7895	0,0034	0,1393	0,0183	0,1976	0,0061
0,6945	0,0009	0,0989	0,015	0,1395	0,0098
0,6207	0,0009	0,0704	0,0143	0,0987	0,0114
0,5587	0,0009	0,0495	0,0142	0,0702	0,013
0,4996	0,001	0,0357	0,0121	0,0495	0,0145
0,4442	0,0013	0,0248	0,012	0,0357	0,0129
0,3958	0,0015	0,0179	0,0091	0,0248	0,0121
0,2785	0,0066	0,0124	0,0087	0,0179	0,0082
0,1978	0,0084	0,0089	0,0075	0,0124	0,008
0,1397	0,0109	0,0064	0,0074	0,0089	0,0061
0,0987	0,0113	0,0062	0,0007	0,0064	0,0063
0,0701	0,0123	0,0088	-0,0028	0,0062	0,0007
0,0494	0,0135	0,0123	-0,0032	0,0088	-0,0021
0,0357	0,0123	0,0178	-0,0041	0,0123	-0,0026
0,0248	0,012	0,0246	-0,0033	0,0177	-0,0029

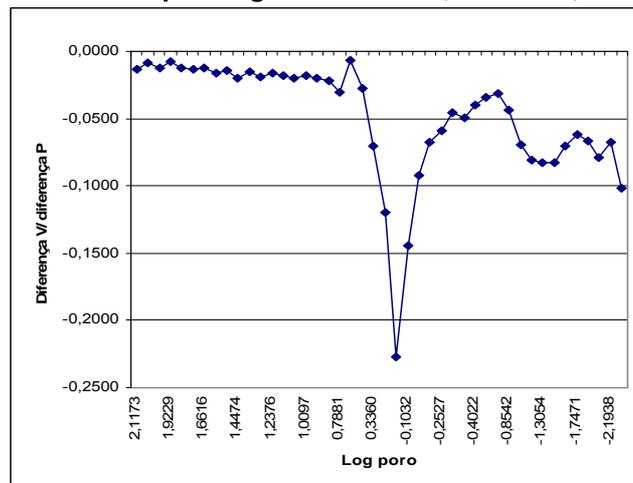
**APENDICE C**  
**Diâmetro crítico**



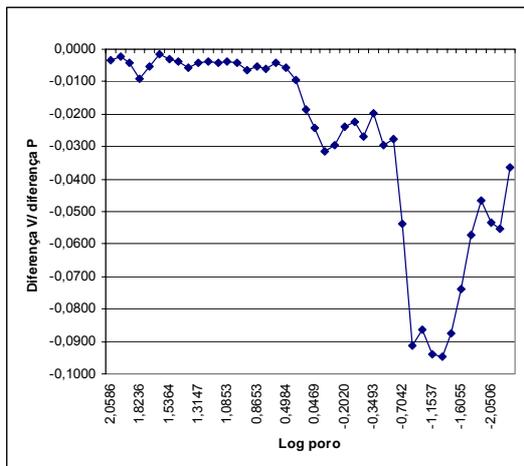
**Diâmetro crítico para argamassa com 0,0% EVA-0,0% MHEC**



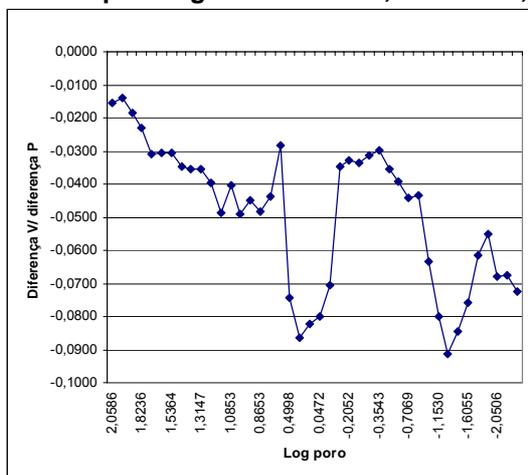
**Diâmetro crítico para argamassa com 0,0% EVA-0,6% MHEC**



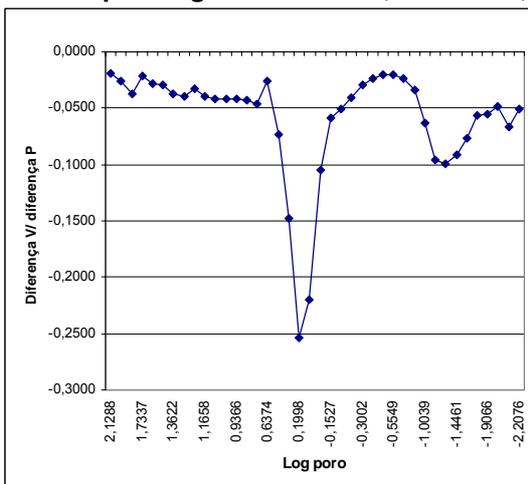
**Diâmetro crítico para argamassa com 0,0% EVA -1,2% MHEC**



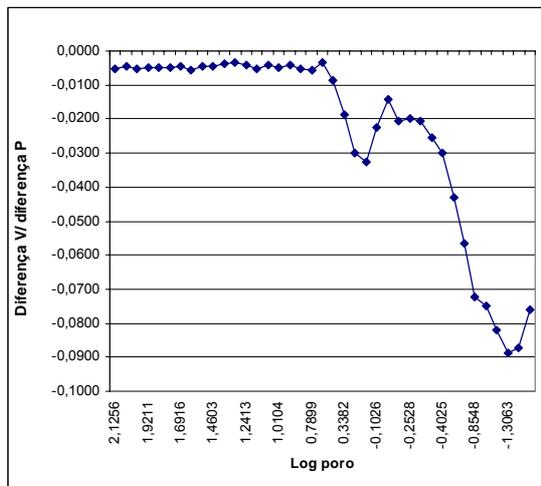
**Diâmetro crítico para argamassa com 2,5% EVA -0,0% MHEC**



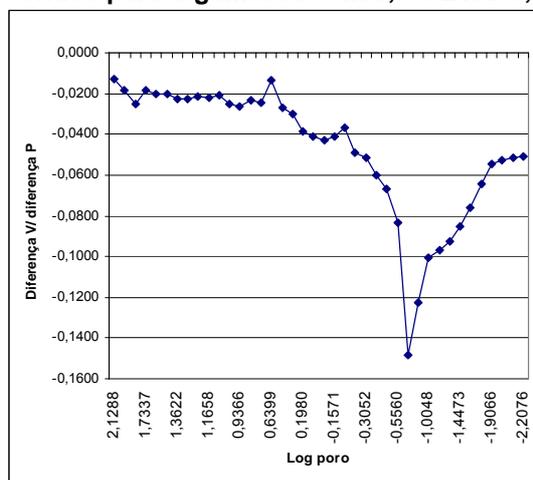
**Diâmetro crítico para argamassa com 2,5% EVA -0,6% MHEC**



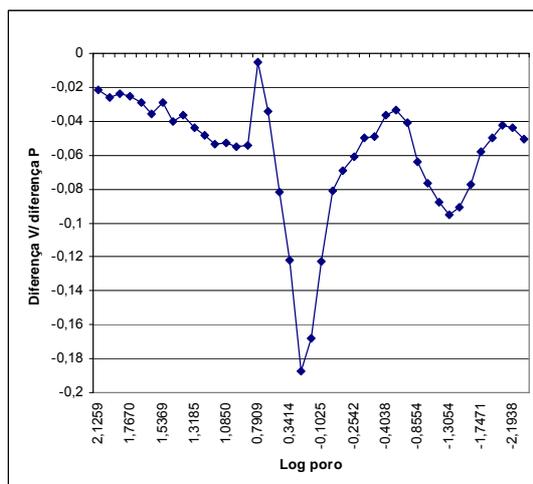
**Diâmetro crítico para argamassa com 2,5% EVA -1,2% MHEC**



**Diâmetro crítico para argamassa com 5,0% EVA -0,0% MHEC**



**Diâmetro crítico para argamassa com 5,0% EVA -0,6% MHEC**



**Diâmetro crítico para argamassa com 5,0% EVA -1,2% MHEC**

