

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Tese de Doutorado**

**“Mecanismos Físico-Químicos de  
Aderência na Interface Argamassa Modificada  
com Polímeros/Cerâmica de Revestimento ”**

**Autora: Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur  
Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur**

**Março/2007**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur**

**“Mecanismos Físico-Químicos de  
Aderência na Interface Argamassa Modificada  
com Polímeros/Cerâmica de Revestimento ”**

**Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-  
graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas da  
Universidade Federal de Minas Gerais**

**Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur**

**Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2007**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Herman S. Mansur, meu companheiro nos bons e maus resultados. Muito obrigada pela paciência, atenção, dedicação e entusiasmo na condução deste trabalho.

À minha família, sempre companheira e carinhosa, mesmo nos meus momentos de ausência.

Aos colegas Otávio e Sílvio pela ajuda na obtenção das matérias-primas e na disponibilização da infra-estrutura necessária para a realização dos ensaios.

Aos funcionários da Consultare, especialmente ao Aníbal, Carlos, Silvanio e José, pela atenção e cooperação na realização dos ensaios de argamassas.

À Carolina e Edson, colegas da pós-graduação e funcionários da Vallee, que gentilmente viabilizaram a realização dos ensaios de viscosidade nos laboratórios da Vallee.

Aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Minas pela disponibilização da infra-estrutura dos laboratórios para a realização dos ensaios.

Aos colegas de laboratório, parceiros de caminhada.

Ao CNPq (bolsa de estudos), CAPES e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

A Precon Industrial, Celanese Chemicals, Kuraray, Cimentos Tupi, Cimentos Cauê, Mineradora Gerais e Quimicryl pelo fornecimento de matérias-primas utilizadas neste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>7</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>8</b>
3.1. <i>Sistema de Revestimento Cerâmico .....</i>	8
3.1.1. Placas cerâmicas de revestimento .....	8
3.1.2. Argamassa de assentamento .....	11
3.1.3. Patologias .....	16
3.2. <i>Argamassas Modificadas com Polímeros .....</i>	18
3.2.1. Componentes das argamassas .....	20
3.2.2. Propriedades das argamassas e efeitos dos aditivos poliméricos nas propriedades das argamassas .....	35
3.2.3. Formação do filme polimérico .....	39
3.2.4. Interação aditivos poliméricos e o cimento .....	41
3.2.5. Formulações das argamassas colantes .....	49
3.3. <i>Interface Argamassas/ Substrato ou Placas Cerâmicas .....</i>	53
3.4. <i>Tratamento para Melhoria da Aderência – Modificação da Superfície da Placa Cerâmica .....</i>	57
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>65</b>
4.1. <i>Seleção de Matérias-Primas .....</i>	66
4.1.1. Cimento .....	66
4.1.2. Agregado miúdo .....	67
4.1.3. Placas cerâmicas .....	68
4.1.4. Aditivos .....	68

4.2. <i>Caracterização de Matérias-Primas</i> .....	72
4.2.1. Cimento .....	72
4.2.2. Agregado miúdo .....	72
4.2.3. Placas cerâmicas .....	73
4.2.4. Aditivos .....	74
4.3. <i>Estabilidade dos Polímeros em Meio Alcalino</i> .....	79
4.4. <i>Estudo do Comportamento Reológico de Suspensões de Cimento Modificadas com PVA</i> .....	81
4.5. <i>Propriedades das Argamassas Modificadas com Polímeros</i> .....	83
4.5.1. Preparo das argamassas .....	83
4.5.2. Ensaio de caracterização .....	84
4.6. <i>Avaliação da Resistência de Aderência e Formação da Interface Argamassa/Porcelanato</i> .....	86
4.6.1. Avaliação da resistência de aderência à tração .....	86
4.6.2. Avaliação formação da interface.....	89
4.7. <i>Modificação da Superfície das Placas de Revestimento para Melhoria da Resistência Interfacial</i> .....	90
4.7.1. Modificação com organossilanos – Modelagem em placas de vidro .....	90
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>97</b>
5.1. <i>Caracterização das Matérias-Primas</i> .....	97
5.1.1. Cimento .....	97
5.1.2. Agregado miúdo .....	103
5.1.3. Placas cerâmicas .....	108
5.1.4. Polímeros .....	114
5.2. <i>Estabilidade dos Polímeros em Meio Alcalino</i> .....	150
5.2.1. Poli (álcool vinílico) .....	150
5.2.2. Poli (etileno-co-acetato de vinila) .....	165

5.3. <i>Estudo do Comportamento Reológico de Suspensões de Cimento Modificadas com PVA ...</i>	170
5.3.1. Estudo de Sedimentação .....	170
5.3.2. Estudo da Viscosidade .....	182
5.4. <i>Propriedades das Argamassas Modificadas com Polímeros.....</i>	190
5.4.1. Argamassas modificadas com poli (álcool vinílico) .....	190
5.4.2. Argamassas modificadas com poli (etileno-co-acetato de vinila) .....	217
5.5. <i>Avaliação da Resistência de Aderência e Formação da Interface Argamassa/Porcelanato</i> .....	225
5.5.1. Argamassas modificadas com poli (álcool vinílico) .....	225
5.5.2. Argamassas modificadas com poli (etileno-co-acetato de vinila) .....	255
5.6. <i>Modificação da Superfície das Placas de Revestimento para Melhoria da Resistência</i> <i>Interfacial</i> .....	278
5.6.1. Modelagem com Placas de Vidro.....	278
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>300</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>302</b>
<b>8. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>303</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>305</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática do sistema de revestimento cerâmico.....	2
Figura 1.2 – Destacamento de placas cerâmicas em fachada de edifício.....	3
Figura 1.3 – Gráfico com as principais patologias observadas incluindo a quantidade de edifícios em que a ocorrência foi verificada.....	4
Figura 1.4 – Formas de ruptura das placas cerâmicas quando do desprendimento da fachada, observadas nas obras avaliadas.....	5
Figura 1.5 – Tensões de cisalhamento ( $S_{xy}$ ) em sistema de revestimento cerâmico devido a 0,1 mm/m de expansão da placa cerâmica (ABREU et al., 2004).....	5
Figura 3.1 – Fotomicrografia de placa cerâmica pertencente ao grupo (a) Ia ( $0\% < \text{Absorção} \leq 0,5\%$ ); (b) IIa ( $3\% < \text{Absorção} \leq 6\%$ ) e (c) III ( $\text{Absorção} > 10\%$ ).....	11
Figura 3.2 – Formação dos cordões em argamassa colante com o lado denteado da desempenadeira (a) seguida da aplicação da cerâmica através de movimentos de vai-e-vem perpendiculares aos cordões da argamassa colante para permitir formação de camada contínua no verso da placa.....	14
Figura 3.3 – Diagrama de causa e efeito para patologias de fachadas em revestimento cerâmico com aplicação de argamassa colante.....	17
Figura 3.4 – Sistemas e classificações dos compósitos de concreto-polímero.....	20
Figura 3.5 – Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland.....	28
Figura 3.6 – Formação dos produtos de reação ao longo do tempo.....	29
Figura 3.7 – Composição da pasta de cimento em diversos estágios de hidratação.....	29
Figura 3.8 – Avaliação visual dos graus de esfericidade e arredondamento.....	32
Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de redispersão (a) e imagem de microscopia de fluorescência para um polímero em pó redispersível (b).....	34
Figura 3.10 – Etapas da formação do filme polimérico em uma dispersão aquosa tipo látex acrílico.....	40
Figura 3.11 - Reação de hidrólise dos grupos acetato de viníla das seqüências de PVAc do poli(álcool vinílico) em meio alcalino.....	43
Figura 3.12 – Etapas do modelo de hidratação do cimento em argamassa modificada com látex.....	45
Figura 3.13 – Modelo de mecanismo de compósito de PMM .....	48

Figura 3.14 – Ilustração esquemática da interação entre polímero com grupo carboxilato, íons $\text{Ca}^{+2}$ liberados na hidratação do cimento e a superfície do agregado .....	48
Figura 3.15 – Estrutura molecular do EVA.....	49
Figura 3.16 – Unidade básica do poli(álcool vinílico).....	50
Figura 3.17 – Polimerização do PVAc.....	51
Figura 3.18 – Síntese do PVA através da hidrólise do PVAc.....	51
Figura 3.19 – Variações ocorrendo nas propriedades do poli(álcool vinílico) com a variação do grau de hidrólise (GH) e o massa molar (MM) .....	52
Figura 3.20 – Representação esquemática do mecanismo de aderência entre argamassas de cimento e blocos cerâmicos.....	54
Figura 3.21 – Gráficos de distribuição das fases ao longo da espessura da argamassa colante (polímero representado pela região hachurada).....	57
Figura 3.22 – Representação esquemática de um agente de ligação.....	57
Figura 3.23 – Fórmula típica dos silanos.....	58
Figura 3.24 – Etapas da formação da ligação entre o silano e o substrato inorgânico.....	59
Figura 3.25 – Formação da interfase em polímeros termoplásticos ligados a um substrato inorgânico através de agentes de ligação.....	60
Figura 3.26 – Conversão da superfície hidrofílica do mineral para uma superfície organoreativa.....	62
Figura 3.27 – (a) Representação esquemática das camadas do silicato de cálcio alquil silicato. (b) Camadas de tetraedros de silicatos parcialmente condensados em uma camada central de cálcio octaédrico. As cadeias de alquilas estão organizadas em bi-camadas lamelares.....	63
Figura 3.28 – Modelo esquemático das camadas de silicatos de cálcio híbridos mostrando a incorporação de organotrietóxisilanos (T) no fim e no meio das cadeias do C-S-H (Q).....	64
Figura 3.29 – Representação esquemática da estrutura proposta explicando a formação de ligações covalentes entre os trialcóxisilanos e os cristalitos de C-S-H.....	64
Figura 4.1 – Sistema de revestimento cerâmico com identificação da interface em estudo.....	65
Figura 4.2 – Fluxograma do procedimento experimental.....	66
Figura 4.3 – Exemplo da separação do difratograma nas três regiões: background, amorfo e cristalino.....	75
Figura 4.4 – Fluxograma do processo de dissolução do EVA.....	78

Figura 4.5 – Desenho esquemático do comportamento de sedimentação de (a) suspensões estáveis e (b) suspensões floculadas/coaguladas, onde H é a altura total do líquido e h é a altura da frente de sedimentação.....	81
Figura 4.6 – Desenho esquemático do ensaio de ruptura à flexão.....	85
Figura 4.7 – Aplicação da argamassa no verso da placa de porcelanato para realização dos ensaios de resistência de aderência à tração.....	87
Figura 4.8 – Detalhe do corte nos contornos da placa metálica antes do ensaio de arrancamento.....	88
Figura 4.9 – Equipamento para determinação da resistência de aderência à tração acoplado à placa metálica quadrada colada na argamassa.....	88
Figura 4.10 – Notação utilizada para identificação das formas de ruptura obtidas no ensaio de determinação de resistência de aderência à tração.....	89
Figura 4.11 – Preparo das placas sem modificação.....	91
Figura 4.12 – Preparo das placas com modificação física.....	92
Figura 4.13 – Preparo das placas com modificação química.....	93
Figura 4.14 – Medida do ângulo de contato.....	94
Figura 4.15 – Substrato-padrão preparado para aplicação da argamassa de assentamento das placas de vidro.....	96
Figura 4.16– Condição de armazenamento das placas em ambiente com umidade elevada.....	97
Figura 5.1 – Difratoograma típico obtido para o CII-F32 (CT).....	100
Figura 5.2 – Comparação dos difratogramas dos dois cimentos utilizados.....	101
Figura 5.3 – Espectro de FTIR típico obtido para o cimento CII-F32 (CC).....	102
Figura 5.4 – Curva de distribuição granulométrica para os cimento usado neste estudo.....	103
Figura 5.5 – (a) Difratoograma típico obtido para o agregado miúdo utilizado no estudo (Fração 600/300) e (b) Padrão de difração do quartzo ICDD (ficha 05-0490).....	104
Figura 5.6 – Espectro de FTIR para o agregado miúdo (Fração 600/300). No detalhe, espectro de BARRÉS et al. (2003) mostrando os mesmos picos identificados no material em estudo em amostras de quartzo.....	106
Figura 5.7 – Espectros de infravermelho obtidos para as diferentes frações de agregado miúdo utilizadas (a) 600/300; (b) 300/150; (c) 150/75.....	107

Figura 5.8 – Imagem de microscopia ótica para os agregados selecionados para produção de argamassas.....	107
Figura 5.9 – Difratoograma obtido para o porcelanato.....	109
Figura 5.10 – Espectro de FTIR obtido para o porcelanato.....	110
Figura 5.11 – Fotografia da placa cerâmica utilizada nos estudos mostrando a sua superfície polida (a) e o seu tardez onde pode ser verificada a presença de engobe (b).....	111
Figura 5.12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o verso do porcelanato (a) revelando a microestrutura das regiões sem (b) e com engobe. (c) Espectros de EDS típico da região sem engobe (d) e região com engobe (e).....	112
Figura 5.13 – Poros (a) verificados entre os grânulos de prensagem.....	113
Figura 5.14 – Fotomicrografias de poros com dimensões compreendidas entre 1 e 10 $\mu\text{m}$ verificadas na superfície do porcelanato.....	113
Figura 5.15 – Fotomicrografias de poros fechados dimensões compreendidas entre 1 e 10 $\mu\text{m}$ e porosidade interconectada que não atinge a superfície, tardez, da placa .....	114
Figura 5.16 – Difratoograma típico observado para o PVA .....	115
Figura 5.17 – Difratoogramas obtidos para PVAs com diferentes graus de hidrólise.....	116
Figura 5.18 – Difratoogramas para amostras com DH similares e diferentes Mw.....	117
Figura 5.19 – Grau de Cristalinidade versus Grau de hidrólise para os PVAs.....	117
Figura 5.20 – Espectro de FTIR típico obtido para o PVA.....	118
Figura 5.21 - Espectros de FTIR para diferentes graus de hidrólise (a) GH = 81,0%; (b) GH= 88,0%; (c) GH = 95,7% e (d) GH = 99,7%.....	120
Figura 5.23 – Curva de correlação entre grau de hidrólise e razão ( $I_{1145\text{cm}}/I_{1096\text{cm}}$ ).....	121
Figura 5.24 – Correlação entre o grau de cristalinidade (GC a partir de XRD) versus e razão ( $I_{1145\text{cm}}/I_{1096\text{cm}}$ ).....	122
Figura 5.25 – Espectro de FTIR obtido para o K96.7.....	122
Figura 5.26 – Curva de SAXS típica obtida para os PVAs utilizados neste estudo.....	123
Figura 5.27 – Modelo esquemático da estrutura semicristalina do PVA.....	124
Figura 5.28 – Influência dos graus de hidrólise e de cristalinidade no grau de inchamento.....	125
Figura 5.29 – Efeito do grau de hidrólise no inchamento do PVA.....	125

Figura 5.30 – Modelo esquemático do hidrogel físico proposto para os filmes de PVA.....	126
Figura 5.31 – Tipos de elétrons no copolímero PVA-co-PVAc.....	127
Figura 5.32 – Espectro de absorção na região do UV para as amostras de PVA. As curvas na faixa entre 200 e 400 nm foram obtidas após diluição da solução de PVA em 1:10.....	129
Figura 5.33 – Curva de calibração para a concentração molar de PVAc em 205 nm .....	130
Figura 5.34 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 205 nm .....	130
Figura 5.35 – Curva de calibração para a concentração molar de PVAc em 280 nm.....	131
Figura 5.36 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 280 nm .....	131
Figura 5.37 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 322 nm.....	132
Figura 5.38 – Curva de calibração para a concentração molar de PVAc em 322 nm para PVAs com massa molar inferior a 50000 g/mol .....	133
Figura 5.39 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 322 nm para PVAs com massa molar inferior a 50000 g/mol .....	133
Figura 5.40 – Curvas de Tensão x Deformação típicas obtidas para os filmes de PVA avaliados juntamente com os resultados médios das principais propriedades mecânicas obtidas .....	134
Figura 5.41 – Indicação da obtenção de menores valores de resistência à tração para menores graus de hidrólise do PVA (a) devido ao menor número de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas.....	135
Figura 5.42 – Difratoograma obtido para a amostra de EVA DP88.....	136
Figura 5.43 – Difratoograma obtido para a amostra de EVA RE5010.....	137
Figura 5.44 – Curva de espalhamento de baixo ângulo verificada para o RE5010.....	137
Figura 5.45 – Espectro de FTIR para os latexes (a) DP88 e (b) RE5010.....	138
Figura 5.46 – Espectros de FTIR obtidos a partir de filmes moldados com a solução de EVA em diclorometano. Em vermelho RE5010 e, em preto, o DP88.....	141
Figura 5.47 – Espectro de FTIR obtido para o líquido obtido durante a etapa de remoção do PVA (colóide protetor) e inorgânicos do polímero redispersível em pó. (a) DP88 e (b) RE5010.....	142
Figura 5.48 – Imagens de microscopia eletrônica obtidas para os polímeros conforme fornecidos. (a) DP88 e (b) RE5010 .....	143
Figura 5.49 – Fotomicrografia do filme polimérico formado a partir do látex do DP88 .....	144
Figura 5.50 – Fotomicrografia do filme polimérico formado a partir do látex do RE5010.....	145

- Figura 5.51 – Fotomicrografia do filme polimérico formado a partir do polímero solubilizado em diclorometano (a) DP88; (b) DP88; (c) RE5010; (d) RE5010..... 146
- Figura 5.52 – Curvas de Tensão x Deformação típicas obtidas para os filmes de EVA na forma de látex antes e após imersão em água por 20 minutos juntamente com os resultados médios das principais propriedades mecânicas obtidas..... 148
- Figura 5.53 – Curvas de Tensão x Deformação típicas obtidas para os filmes de EVA dissolvidos em diclorometano, antes e após imersão em água por 20 minutos juntamente com os resultados médios das principais propriedades mecânicas obtidas..... 149
- Figura 5.54 - Medidas de pH obtidas a partir das soluções 5% de PVA..... 150
- Figura 5.55 – Eventos esperados pela adição de uma base forte em solução de PVA..... 151
- Figura 5.56 – Estudo do comportamento do PVA em solução 0,01M de hidróxido de sódio..... 152
- Figura 5.57 – Curva de variação do grau de hidrólise com o tempo..... 152
- Figura 5.58 – Comparação dos resultados teóricos e práticos do estudo da hidrólise do PVA em solução de NaOH 0,01M..... 153
- Figura 5.59 – Resultados teóricos finais para os valores de GH (a) e pH (b) para as soluções dos diferentes PVAs tratadas com soluções de NaOH de concentrações crescentes..... 153
- Figura 5.60 – Espectros de UV-VIS para o polímero S80-9/10 em solução de NaOH 1 M..... 154
- Figura 5.61 – Curva de calibração para obtenção do grau de hidrólise em função da absorbância na região de número de onda 280 nm corrigida..... 155
- Figura 5.62 – Espectros na região do UV-VIS obtidos para diferentes concentrações de NaOH (a) e acetato de sódio (b)..... 155
- Figura 5.63 – Curva de variação do grau de hidrólise do S80-9/10 com o tempo em função das diferentes concentrações da solução de NaOH (a). Espectros de UV-VIS para os tempos de (b) 5 minutos, (c) 60 minutos e (d) 24 horas (1440 minutos)..... 157
- Figura 5.64 – Curvas de absorbância em 280 nm corrigida (a) e de grau de hidrólise (b) em função do tempo (barra de erro = variação média do grau de hidrólise inicial) para os diferentes PVAs em solução 0,1 M NaOH..... 158
- Figura 5.65 – Espectros de UV-VIS obtidos em diferentes tempos para os extratos retirados de pasta de cimento de referência e para pastas modificadas com S80-9/10, p/c = 2% comparadas com a curva obtida para o PVA puro..... 159
- Figura 5.66 – Curvas de absorbância em função do comprimento de onda verificadas após a subtração do espectro da pasta de modificada do correspondente à pasta de referência..... 159
- Figura 5.67 – Curva de trabalho para avaliação do grau de hidrólise do PVA em função da absorbância em 322 nm normalizada pela banda em 500 nm..... 160

- Figura 5.68 – Medida da hidrólise do PVA em pasta modificada com o polímero S80-9/10 comparado com a hidrólise do polímero em solução de NaOH..... 161
- Figura 5.69 – Medidas de pH (a) obtidas e concentração de íons OH<sup>-</sup> correspondente (b) a partir das pastas de cimento puro e modificada determinadas em mesma temperatura ..... 162
- Figura 5.70 - Curvas de absorvância em função do comprimento de onda verificadas após a subtração do espectro da pasta de modificada com C81-13/23 do correspondente à pasta de referência..... 163
- Figura 5.71 – Medida da hidrólise do PVA em pasta modificada com o polímero C81-13/23 comparado com a hidrólise do polímero em solução de NaOH..... 163
- Figura 5.72 – Medidas de pH (a) e concentração de íons OH<sup>-</sup> correspondente (b) obtidas a partir das pastas de cimento puro com diferentes fatores a/c determinadas em mesma temperatura.... 164
- Figura 5.73 – Medidas de pH (a) e concentração de íons OH<sup>-</sup> correspondente (b) obtidas a partir das pastas de cimento puro e modificada com C99.4-186 com a/c = 1 determinadas em mesma temperatura ..... 165
- Figura 5.74 – Estudo do comportamento do EVA em solução de 0,01 M de hidróxido de sódio..... 167
- Figura 5.75 – Percentuais molares dos polímeros com o tempo após mistura com solução de NaOH 0,01 M. (a) RE5010 e (b) DP88..... 167
- Figura 5.76 - Comparação dos resultados teóricos e práticos do estudo da hidrólise do EVA em solução de NaOH 0,01M (barra de erro = 2% do valor medido). (a) Percentuais Molares e (b) pH.....168
- Figura 5.77 – Resultados teóricos finais para os valores dos percentuais molares (a) e pHs (b) para as emulsões de EVA em estudo tratadas com soluções de NaOH de concentrações crescentes..... 168
- Figura 5.78 – Espectros de infravermelho obtidos para o látex DP88 antes (a) e após contato com solução de NaOH 0,01 M por 24 horas (b)..... 169
- Figura 5.79 – Curva de sedimentação obtida para o cimento CC (a) com imagens correspondentes aos tempos de (b) 30 s, (c) 45 s, (d) 1 min, (e) 5 min, (f) 15 min e (g) 30 min..... 171
- Figura 5.80 – Curva de sedimentação para o cimento CT para os diferentes PVAs na concentração p/c de 2,0% (a), 1,0% (b) e 0,5% (c)..... 173
- Figura 5.81 – Volumes de sedimento pela adição de polímero (neste caso C88.7-31/50) nas suspensões cimentícias sem polímero (a) e com p/c = 0,5% (b), 1,0% (c) e 2,0% (d).....174
- Figura 5.82 – Modelo esquemático para a floculação para teores de p/c iguais a 0,5% (a), 1,0 % (b) e 2,0% (c)..... 176

Figura 5.83 – Estimativa do tamanho da espiral aleatória associada à conformação do polímero em solução pela distância média entre as extremidades (r).....	177
Figura 5.84– Situações consideradas na estimativa da cobertura da superfície do sólido pelo polímero (sem escala).....	179
Figura 5.85 – Curvas de sedimentação para suspensão de cimento conforme fornecido peneirado com adição de P99.7-108 em diferentes proporções.....	180
Figura 5.86 – Modelo para interação entre as cadeias poliméricas livres e/ou adsorvidas na superfície do cimento.....	181
Figura 5.87 – Desenho esquemático dos grãos de cimento na situações sem (a) e com aditivos PVA (b) adicionados na suspensão.....	182
Figura 5.88 – Curvas de escoamento para as suspensões modificadas com PVA C81-13/23 com p/c igual a 0,5%, 1% e 2%.....	183
Figura 5.89 – Curva de escoamento para a pasta pura.....	184
Figura 5.90 – Curva de escoamento para a pasta modificada com C81-13/23 em diferentes teores p/c .....	184
Figura 5.91 – Curva de escoamento para a pasta modificada com C98.2-85/124 em diferentes teores p/c.....	185
Figura 5.92 – Limites de escoamento para as pastas com e sem adição de polímero. (a) Sem polímero, (b) modificada com C81-13/23 e (c) modificada com C98.2-85/124.....	185
Figura 5.93 – Curva de viscosidade para a pasta pura em função da taxa de cisalhamento.....	186
Figura 5.94 – Curva de viscosidade para as pastas modificadas com PVA. (a) C81-13/23 e (b) C98.2-85/124.....	187
Figura 5.95 – Medidas de viscosidade (60 RPM) para a água ou soluções de PVA em água utilizadas para o preparo das suspensões. (a) Sem polímero, (b) modificada com C81-13/23 e (c) modificada com C99.4-186.....	187
Figura 5.96 – Medidas de viscosidade e viscosidade relativa para a pasta pura e pastas modificadas com PVA de baixa e elevada massa molar em diferentes concentrações de polímero.....	188
Figura 5.97 – Curva de correlação dos resultados de sedimentação com os valores de viscosidade relativa.....	189
Figura 5.98 – Curva obtida para Viscosidade x Consistência para o fator a/c constante igual a 0,60 e p/c = 2%.....	192
Figura 5.99 – Curva obtida para a relação polímero/cimento em relação ao índice de consistência para o PVA C99.4-186 com fator a/c constante igual a 0,60 (barra de erro = desvio padrão).....	192

Figura 5.100 – Curva de viscosidade em função da concentração de PVA em água para o PVA C99.4-186.....	193
Figura 5.101 – Curva de consistência em função da viscosidade da solução de PVA para os diversos valores de p/c utilizados no estudo, identificados através da consistência da solução utilizada como “água de amassamento da argamassa”.....	194
Figura 5.103 – Obtenção dos valores de viscosidade e consistência para o C99.4-186 considerando apenas a viscosidade da água de amassamento da argamassa.....	196
Figura 5.104 – Curva de índice de consistência em função do fator água/cimento (a/c) para o C95.7-85/124 com p/c = 2%.....	197
Figura 5.105 – Curva de retenção de água em função da viscosidade para teores p/c = 2% para argamassas modificadas com os diferentes PVAs em estudo (a) e com o PVA C99.4-186 nas diferentes proporções de polímero/cimento avaliadas (b).....	199
Figura 5.106 – Efeito das propriedades hidrofílicas na retenção de água .....	199
Figura 5.107 – Teor de ar incorporado (a) e densidade de massa (b) para as argamassas com a/c constante (0,60) e p/c = 2,0%.....	202
Figura 5.108 - Fotografia de superfície de fratura da argamassa sem polímero (a) e modificada com C81-13/23 (b), C88.7-31/50 (c) e C99.4-186 (d).....	202
Figura 5.109 – Representação esquemática da formação de filme na interface ar/pasta em bolhas incorporadas na argamassa.....	204
Figura 5.110 – Fotomicrografia obtida para a argamassa modificada com o polímero C81-13/23 (a) e C88.7-31/50 (b).....	207
Figura 5.111 – Densidade de massa (a) e Teor de ar incorporado (b) em função do teor de polímero na argamassa para o C99.4-186.....	207
Figura 5.112 – Fotomicrografia obtida para a argamassa modificada com o polímero K96.....	209
Figura 5.113 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida em seção transversal de argamassa aplicada sobre porcelanato (a) Referência; (b) C88-85/124; (c) C95.7-85/124; (d) C99.4-186.....	210
Figura 5.114 – (a) Valores de resistência à flexão para as argamassas modificadas com PVA. (b) Resultados de resistência à flexão para diferentes teores de C99.4/186.....	211
Figura 5.115 – (a) Fotografia da amostra da argamassa de referência após ruptura mostrando o esquema de tensões atuantes em um ensaio de flexão de corpo-de-prova prismático. Detalhe da fibra mais tracionada (vista inferior dos cps) para as argamassas de (b) Referência e modificadas (p/c=2%, a/c=0.60) com (c) C81-13/23 e (d) C95.7-85/124.....	212

Figura 5.116 – Procedimento utilizado para estimativa da seção transversal resistente teórica desconsiderando o ar incorporado.....	213
Figura 5.117 – Resistência à flexão para as argamassas modificadas com K96.7 em diferentes proporções de polímero/cimento .....	21
Figura 5.118 – Resultados comparativos da resistência à flexão para as duas situações de dosagem .....	216
Figura 5.119 – Valores dos índices de consistência avaliados para os dois latexes em estudo para os diferentes teores do polímero.....	217
Figura 5.120 – Modelo esquemático do efeito das duas principais variáveis no índice de consistência medido para as argamassas.....	219
Figura 5.121 – Medidas de retenção de água para as argamassas modificadas com EVA.....	219
Figura 5.122 - Resultados do teor de ar incorporado (a) e da densidade de massa (b) para as argamassas modificadas com EVA.....	220
Figura 5.123 – Resistência à flexão para argamassas modificadas com DP88 (a) e RE5010 (b) .....	221
Figura 5.124 – Fotografia da face inferior do corpo-de-prova para o ensaio de flexão da argamassa modificada com RE5010 na proporção p/c igual a 5% (a). Imagem típica da mesma face para os corpos-de-prova das demais argamassas.....	222
Figura 5.125 – Resistência à flexão corrigida para o teor de ar incorporado. (a) Argamassas modificadas com DP88 e (b) Argamassas modificadas com RE5010.....	223
Figura 5.126 – Percentual do volume da argamassa endurecida ocupada por cada um dos constituintes sem a contribuição do ar incorporado.....	224
Figura 5.127 – Obtenção da medida do espalhamento da argamassa sobre a placa de porcelanato.....	225
Figura 5.128 – Representação esquemática das interações entre os grãos de cimento em pasta/argamassa sem PVA (a), modificada com PVA de baixo Mw (b) e modificada com PVA de alto MW (c).....	228
Figura 5.129 – Correlação do espalhamento das argamassas em função do limite de escoamento das pastas.....	229
Figura 5.130 – Formas de ruptura obtidas para as argamassas dosadas por fator a/c constante .....	230
Figura 5.131 - Forma de ruptura observada na condição de a/c = constante para argamassa de referência (a), com C81-13/23 (b), com C88-85/124 (c) e com C88.7-31/50 (d).....	231

- Figura 5.132 - Forma de ruptura observada na condição de  $a/c = \text{constante}$  para argamassa modificada com C95.7-85/124(a) e 99.4-186 na condição  $p/c = 0,5\%$  (b),  $p/c = 1\%$  (c) e  $p/c = 2\%$  (d)..... 232
- Figura 5.133 - Modelo das formas de ruptura observadas e resistências associadas. (a) Sistema original; (b) Ruptura coesiva no interior da argamassa; (c) Ruptura adesiva na interface argamassa/placa cerâmica..... 233
- Figura 5.134 – Identificação da forma de ruptura e aumento linear da ruptura no interior da argamassa (aumento da resistência na interface) para teores crescentes de  $p/c$  para a argamassa modificada com C99.4-186..... 233
- Figura 5.135 – Efeito do grau de hidrólise no percentual de ruptura no interior da argamassa..... 234
- Figura 5.136 – Curva de percentual de ruptura no interior da argamassa pela concentração molar de PVA..... 235
- Figura 5.137 – Curva que relaciona a concentração molar de PVA corrigida pelos parâmetros que influenciam a hidrólise dos acetatos e pelo ar incorporado..... 236
- Figura 5.138 – Resultados de resistência de aderência à tração para as argamassas dosadas por consistência..... 237
- Figura 5.139 – Forma de ruptura observada na condição  $p/c = 2\%$  e dosadas por consistência para argamassa modificada com C88-85/124 (a), C95.7-85/124 (b) e 99.4-186 (c)..... 238
- Figura 5.140 – Percentual de ruptura no interior da argamassa para as argamassas obtidas nas duas situações de dosagem..... 239
- Figura 5.141 – Efeito da diluição do polímero (a) e do grau de hidrólise (b e c) no percentual de ruptura no interior da argamassa..... 240
- Figura 5.142 – Percentual de ruptura no interior da argamassa para as argamassas com maior incorporação de água ( $a/c > 0,6$ ) para adequação da consistência em relação à concentração de PVA..... 241
- Figura 5.143 – Efeitos do grau de hidrólise (a), do teor de polímero (b), do tamanho da cadeia (c) e da concentração do polímero (d) no percentual de ruptura no interior da argamassa..... 242
- Figura 5.144 – Representação esquemática das características da superfície do porcelanato em contato com a pasta de cimento..... 244
- Figura 5.145 – Fotomicrografias de elétrons secundários da interface entre o porcelanato e pasta (a,c) sem adição do polímero (setas indicam a espessura da região de transição interfacial) e (b, d) com adição de PVA. Espectros de EDS geral das pastas (e) sem modificação e (f) com PVA..... 246
- Figura 5.146 – Efeito da adição no estado de floculação das pastas de cimento. (a) Pasta sem PVA e (b) Pasta com PVA..... 247

- Figura 5.147 – Imagens de MEV da superfície de ruptura da pasta de referência vista pelo lado da argamassa. (a) Grandes áreas de textura suave correspondente a regiões de ruptura adesiva da pasta. (b) Áreas de ruptura principalmente coesiva no interior da pasta. (c) Detalhe da região de ruptura adesiva com espectro de EDS (d) da dupla camada..... 249
- Figura 5.148 – Detalhe da região de ruptura coesiva no interior da pasta sem modificação..... 249
- Figura 5.149 – Imagem da interface pasta sem polímero/porcelanato vista pelo lado da interface revelando a superfície do porcelanato (1), a dupla camada (2), produtos de hidratação (3) e cristais de etringita (4)..... 250
- Figura 5.150 – Região de falha adesiva na argamassa modificada com PVA vista pelo lado da argamassa (a,b). (c) Detalhe da camada de ruptura com textura suave com espectro de EDS correspondente (d)..... 251
- Figura 5.151 – Difrátogramas para (a) cimento anidro, (b) pasta de cimento de referência e (c) pasta de cimento modificada com 2% (p/c) de PVA..... 252
- Figura 5.152 – Espectros de infravermelho para o (a) cimento anidro, (b) pasta de referência e (c) pasta modificada com 2% (p/c) de C81-13/23..... 254
- Figura 5.153 – Resistência de aderência à tração para as argamassas dosadas por consistência..... 256
- Figura 5.154 – Formas de ruptura observadas para a argamassa de referência..... 256
- Figura 5.155 - Formas de ruptura das argamassas de referência (a) e modificadas com DP88 com teores p/c iguais a 5% (b), 10% (c) e 15% (d)..... 257
- Figura 5.156 - Formas de ruptura das argamassas modificadas com RE5010 com teores p/c iguais a 5% (a), 10% (b) e 15% (c)..... 258
- Figura 5.157 – Modelos de interação de argamassa modificada com EVA e placas cerâmicas de revestimento..... 260
- Figura 5.158 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 5%, 10% e 15% (p/c) de RE5010 com 28 dias..... 261
- Figura 5.159 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 15% de RE5010 e de DP88 com 28 dias de idade..... 262
- Figura 5.160 – Medidas de pH (a) e concentração de íons  $\text{OH}^-$  correspondentes (b) determinados no extrato das argamassas após 30 min do contato da água com o cimento..... 263
- Figura 5.161 – Representação esquemática das características da água do poro para as argamassas modificadas com RE5010 nas proporções de p/c (a) 5% e (b) 15%..... 264
- Figura 5.162 – Alterações da partícula de látex com a extensão da reação de saponificação..... 265
- Figura 5.163 – Influência da extensão da saponificação do EVA na resistência de aderência..... 265

Figura 5.164 – Influência da extensão da saponificação do EVA no percentual de ruptura no interior da argamassa.....	266
Figura 5.165 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 5%, 10% e 15% (p/c) de RE5010 com 120 dias.....	267
Figura 5.166 – Correlação entre as intensidades do pico dos carboxilatos e a concentração molar inicial de grupos acetato de vinila nas pastas.....	267
Figura 5.167 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 5%, 10% e 15% (p/c) de DP88 com 120 dias.....	268
Figura 5.168 – Fotomicrografia da interface de ruptura adesiva placa de porcelanato/argamassa modificada com polímero com detalhe para as microfibrilas poliméricas tracionadas após formação de microfissuras.....	269
Figura 5.169 – Fotomicrografias da superfície de ruptura da argamassa/porcelanato para as situações: (a) RE5010_5%, (b) RE5010_10% e (c) RE5010_15% antes e após tratamento químico com HCl.....	271
Figura 5.170 – Domínio polimérico na argamassa RE5010_5% (a), RE5010_10% (c) e RE5010_15% (e) e na argamassa com DP88_5% (b), DP88_10% (d) e DP88_15% (f) com 70 dias de hidratação.....	272
Figura 5.171 – Representação esquemática da partícula de látex de EVA.....	273
Figura 5.172 – Representação esquemática da hidrólise do copolímero EVA em ambiente alcalino em um tempo $t_0$ após o contato com os grupos hidroxilas (a) e no tempo infinito (b).....	274
Figura 5.173 – Representação esquemática do gradiente de Tg na partícula de látex.....	274
Figura 5.174 – Curvas de Tg global em função do percentual molar de hidrólise dos poli(acetato de vinila) (a) RE5010 e (b) DP88.....	275
Figura 5.175 – Detalhe da região de ruptura coesiva para argamassa modificada com RE5010_10% (a) e com DP88_10% (b) ambas sem tratamento com HCl.....	276
Figura 5.176 – Após o ataque químico (HCl), uma rede formada pelo filme polimérico permanece aderida ao porcelanato. (a) RE5010_15% e (b) DP88_15%.....	276
Figura 5.177 – Fotomicrografia de seção transversal da argamassa DP88_15% mostrando a presença da matriz híbrida aderida à superfície do porcelanato.....	277
Figura 5.178 – Espectro de EDS obtido para as placas de vidro.....	278
Figura 5.179 – Imagem de MEV para a superfície do vidro após limpeza (a) e de MO para a superfície do vidro após modificação física.....	278

- Figura 5.180 – Valor médio do ângulo de contato obtidos para cada uma das situações de modificação da superfície da placa de vidro. (a) Sem modificação; (b) Tratamento hidrofílico; (c) Mercapto; (d) Metacrilato; (e) Isocianato; (f) Amino; (g) Vinil..... 280
- Figura 5.181 – Esquema de modificação do ângulo de contato com grupos funcionais incorporados na superfície da placa de vidro..... 281
- Figura 5.182 – Comparação dos resultados medidos dos ângulos de contato medidos com os valores de tensão superficial crítica da literatura..... 281
- Figura 5.183 – Espectros de FTIR obtidos em lâminas de vidro após aplicação dos silanos..... 282
- Figura 5.184 – (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro sem modificação (b) Variação percentual da resistência de aderência pela adição de polímeros. Formas de ruptura observadas para argamassa de referência (c), modificada com PVA (d) e modificada com EVA..... 283
- Figura 5.185 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas fisicamente. (b) Variação percentual da resistência de aderência pela adição de polímeros. Formas de ruptura observadas para argamassa de referência (c), modificada com PVA (d) e modificada com EVA (e)..... 285
- Figura 5.186 – Ruptura adesiva na interface argamassa modificada com polímero/substrato-padrão..... 285
- Figura 5.187 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas quimicamente assentadas com a argamassa de referência. (b) Variação percentual da resistência de aderência em função do tipo de modificação química. Formas de ruptura observadas superfície modificada com grupos silanol (c), metacrilato (d), vinil (e), isocianato (f), mercapto (g) e amino (h)..... 287
- Figura 5.188 – Modelo esquemático da estrutura tri-dimensional do siloxano na superfície dos materiais e sua interação com silicatos de cálcio hidratados..... 288
- Figura 5.189 – Mecanismo de formação de ligações S-S entre aminosilanos possibilitando a disponibilização de trióxidos para interações com o C-S-H..... 288
- Figura 5.190 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas quimicamente assentadas com a argamassa modificada com PVA. (b) Variação percentual da resistência de aderência em função do tipo de modificação química. Formas de ruptura observadas superfície modificada com grupos silanol (c), metacrilato (d), vinil (e), isocianato (f), mercapto (g) e amino (h)..... 290
- Figura 5.191 – Ligações de hidrogênio entre o polímero PVA e o substrato modificado com grupos silanol (a) e ausência de interações polímero PVA e os silicatos de cálcio hidratados e o substrato modificado com grupos vinil (b)..... 291

- Figura 5.192 – Representação esquemática das possibilidades de interações entre os substratos modificados com silanos com grupos hidrofílicos e o sistema de argamassa modificada com PVA..... 291
- Figura 5.193 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas quimicamente assentadas com a argamassa modificada com EVA. (b) Variação percentual da resistência de aderência em função do tipo de modificação química. Formas de ruptura observadas superfície modificada com grupos silanol (c), metacrilato (d), vinil (e), isocianato (f), mercapto (g) e amino (h)..... 293
- Figura 5.194 – Representação esquemática das possíveis interações entre o mercaptosilano com o polímero e C-S-H..... 294
- Figura 5.195 – Formas de ruptura microscópicas observada para a placa de vidro sem modificação assentada com a argamassa de referência..... 294
- Figura 5.196 – Imagens com vista geral da superfície de ruptura no ensaio de resistência de aderência em ampliações de 50 X (a) e 200X (b)..... 295
- Figura 5.197 – Detalhe da dupla camada onde ocorreu a maior parte da ruptura no ensaio de aderência..... 295
- Figura 5.198 – Forma de ruptura observada para o sistema referência/FM em ampliações de 50X (a) e 200X (b)..... 296
- Figura 5.199 – Morfologia da superfície da região plana na ruptura no sistema referência/FM..... 297
- Figura 5.200 – Forma de ruptura coesiva no interior da argamassa em ampliações de 50X (a) e 200X (b)..... 297
- Figura 5.201 – Morfologia da superfície plana de ruptura no sistema referência/mercapto..... 298
- Figura 5.202 – Superfície de ruptura para o sistema referência/amino em ampliações de 50X (a) e 200X..... 298
- Figura 5.203 – Detalhe da superfície de ruptura do sistema referência/amino (a) mostrando a placa de vidro recoberta com a dupla camada (CH - C-S-H) com cristais aciculares de etringita pontualmente aderidos..... 299

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Exigências mecânicas para as argamassas colantes.....	16
Tabela 3.2 – Principais compostos do cimento Portland.....	22
Tabela 3.3 – Composição de cimentos Portland normalizados no Brasil.....	23
Tabela 3.4 – Exigências químicas de cimentos Portland normalizados no Brasil.....	23
Tabela 3.5 – Exigências físicas e mecânicas de cimentos Portland normalizados no Brasil .....	24
Tabela 4.1 – Nomes comerciais, graus de hidrólises, massas molares, fabricantes e identificação das amostras de PVA.....	69
Tabela 4.2 – Faixas de Massa Molar Ponderal Média em função da viscosidade Brookfield da solução 4%, a 20°C, do PVA para os produtos da Celanese Chemicals.....	70
Tabela 4.3 – Características do PVA modificado (KURARAY, 2005).....	71
Tabela 4.4 – Nomes comerciais, temperaturas de transição vítrea, teores de etileno e acetato, fabricantes e identificação das amostras de EVA .....	72
Tabela 4.5 – Proporções das diferentes frações de areia utilizadas para compor a areia para produção das argamassas.....	83
Tabela 4.6 – Relação dos organosilanos utilizados na modificação química.....	94
Tabela 5.1 – Resultados de Fluorescência de raios-X para o CP II-F32.....	97
Tabela 5.2 – Resultados da análise química em função dos principais óxidos constituintes.....	98
Tabela 5.3 – Determinação das fases do cimento.....	99
Tabela 5.4 – Resultados de avaliações físicas e mecânicas dos cimentos utilizados.....	99
Tabela 5.5 – Resultados de Fluorescência de raios X para o agregado miúdo.....	103
Tabela 5.6 – Resultados de XRF obtido para o porcelanato.....	108
Tabela 5.7 – Análise química por via úmida do porcelanato.....	108
Tabela 5.8 – Modos de vibração com números de onda correspondentes.....	118
Tabela 5.9 – Resultados de Grau de Inchamento para alguns PVAs em estudo.....	125
Tabela 5.10 – Absorções características das transições eletrônicas do PVA.....	127
Tabela 5.11 – Números de onda associados às vibrações verificadas no EVA e estruturas químicas associadas.....	139

Tabela 5.12 – Bandas utilizadas para avaliação do teor de acetato incorporado em copolímeros de EVA.....	140
Tabela 5.13 – Resultados de grau de inchamento em água para os filmes de EVA solubilizado em diclorometano.....	147
Tabela 5.14 – Volume ocupado pelas cadeias poliméricas.....	178
Tabela 5.15 –Área da superfície dos sólidos possível de ser ocupada pelas cadeias poliméricas.....	179
Tabela 5.16 – Medidas de consistência para as argamassas modificadas com PVA.....	190
Tabela 5.17 – Viscosidades para a água e para soluções de PVA fornecidas pelo fabricante.....	191
Tabela 5.18 – Valores de viscosidade para os diferentes valores de p/c utilizados nos estudos de consistência obtidos a partir da curva da Figura 5.100.....	194
Tabela 5.19 – Medidas de consistência para as argamassas com PVA modificado.....	194
Tabela 5.20 – Identificação dos fatores a/c e dos índices de consistência para as diferentes argamassas modificadas com polímero para atendimento à faixa de consistência estabelecida.....	195
Tabela 5.21 – Características da argamassa modificada com polímero C99.4-186 dosada por consistência.....	195
Tabela 5.22 – Medidas de retenção de água para as argamassas modificadas com PVA.....	198
Tabela 5.23 – Valores de retenção de água para as argamassas com PVA carboxilado.....	200
Tabela 5.24 – Identificação dos fatores a/c e da retenção de água para as diferentes argamassas modificadas com polímero para atendimento à faixa de consistência estabelecida.....	200
Tabela 5.25 – Valores de densidade de massa e teor de ar incorporado para as argamassas com modificadas com PVA carboxilado.....	208
Tabela 5.26 – Densidade de massa no estado fresco e teor de ar incorporado para as argamassas dosadas por consistência.....	209
Tabela 5.27 - Resultados de resistência à flexão para as argamassas modificadas com PVA na situação fator água/cimento constante corrigidas em função do teor de ar incorporado.....	214
Tabela 5.28 – Espalhamento das argamassas sobre a placa de porcelanato após a aplicação da carga.....	226
Tabela 5.29 – Formas de ruptura observadas para as argamassas dosadas com fator a/c = constante.....	229

Tabela 5.30 – Resumo dos resultados do ensaio de resistência de aderência para a condição de dosagem por faixa de consistência.....	237
Tabela 5.31 – Resumo dos resultados do ensaio de resistência de aderência para o polímero K96.7.....	242
Tabela 5.32 – Resumo dos resultados do ensaio de resistência de aderência para as argamassas modificadas com EVA.....	255

## LISTA DE ABREVIATURAS

<i>A</i>	Abreviação para $Al_2O_3$
<i>A</i>	Densidade de massa
<i>A</i>	Placas cerâmicas conformadas pelo processo de extrusão
<i>A</i>	Ruptura coesiva no interior da argamassa no ensaio de resistência de aderência
<i>A<sub>a</sub></i>	Área do difratograma associada com fração amorfa do material em ensaiado
<i>A<sub>c</sub></i>	Área do difratograma associada com a fração cristalina do material ensaiado
<i>ABCP</i>	Associação Brasileira do Cimento Portland
<i>Abs</i>	Absorção de água
<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>a.C.</i>	Antes de Cristo
<i>AC</i>	Argamassa colante
<i>AC</i>	Ruptura na interface argamassa/cerâmica no ensaio de resistência de aderência
<i>AC I</i>	Argamassa colante Tipo I
<i>AC II</i>	Argamassa colante Tipo II
<i>AC III</i>	Argamassa colante Tipo III
<i>AC III E</i>	Argamassa colante Tipo III com tempo em aberto expandido
<i>AFt</i>	Fase do tipo $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -tri
<i>AFm</i>	Fase do tipo $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -mono
<i>AI</i>	Ar incorporado
<i>Amb</i>	Ambiente
<i>ANFACER</i>	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica
<i>A<sub>p</sub></i>	Área da placa no ensaio de resistência de aderência à tração
<i>ARI</i>	Alta Resistência Inicial
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>ATR</i>	Attenuated Total Reflectance (Reflectância Total Atenuada)
<i>a/c</i>	Razão entre o peso da água e o peso do cimento em uma pasta, argamassa ou concreto
<i>B</i>	Placas cerâmicas conformadas pelo processo de prensagem
<i>b<sub>cp</sub></i>	Largura do corpo-de-prova no ensaio de resistência à flexão
<i>BSE</i>	Backscattered electrons (elétrons retroespalhados)
<i>C</i>	Abreviação para CaO
<i>C</i>	Placas cerâmicas conformadas por outros processos que não extrusão e prensagem

<i>C</i>	Ruptura coesiva no interior da placa cerâmica no ensaio de resistência de aderência
$\bar{C}$	Abreviatura para CO <sub>2</sub>
<i>CC</i>	Calcita
<i>CC</i>	Cimento Cauê
<i>CH</i>	Hidróxido de cálcio (portlandita)
<i>CP</i>	Cimento Portland
<i>CP I</i>	Cimento Portland Comum
<i>CP I-S</i>	Cimento Portland Comum com teor de adições de até 5%
<i>CP II-E</i>	Cimento Portland Composto com adição de escória
<i>CP II-Z</i>	Cimento Portland Composto com adição de pozolana
<i>CP II-F</i>	Cimento Portland Composto com adição de materiais carbonáticos
<i>CP III</i>	Cimento Portland de Alto-forno
<i>CP IV</i>	Cimento Portland Pozolânico
<i>CP V</i>	Cimento de Alta Resistência Inicial
<i>C-S-H</i>	Silicato de cálcio hidratado
<i>CT</i>	Cimento Tupi
<i>CTIA</i>	Cimento Tupi com idade de 1 ano
<i>d</i>	Distância interplanar (geral)
<i>DCM</i>	Diclorometano
<i>E</i>	Etringita
<i>E</i>	Módulo de elasticidade
<i>E</i>	Ruptura coesiva no interior do epóxi no ensaio de resistência de aderência
<i>EA</i>	Ruptura na interface epóxi/argamassa no ensaio de resistência de aderência
<i>EDS</i>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<i>EPU</i>	Expansão por Umidade
<i>EVA</i>	Poli(etileno-co-acetato de vinila)
<i>EVAVC</i>	Poli(etileno-ter-acetato de vinila-ter-cloreto de vinila)
<i>F</i>	Abreviatura para Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>F<sub>a</sub></i>	Carga de arrancamento no ensaio de resistência de aderência à tração
<i>F<sub>R</sub></i>	Carga de ruptura no ensaio de resistência à flexão
<i>FTIR</i>	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
<i>GC</i>	Grau de Cristalinidade
<i>GI</i>	Grau de Inchamento

<i>GL</i>	Cerâmicas com acabamento da superfície esmaltado
<i>H</i>	Altura da frente de sedimentação
<i>h</i>	Altura total do líquido no ensaio de sedimentação
<i>H</i>	Abreviatura para H <sub>2</sub> O
<i>h<sub>cp</sub></i>	Altura do corpo-de-prova no ensaio de resistência à flexão
<i>Ia</i>	Grupo de absorção de água ao qual pertencem peças com absorção entre 0 % e 0,5%
<i>Ib</i>	Grupo de absorção de água ao qual pertencem peças com absorção entre 0,5 % e 3,0%
<i>Ia</i>	Grupo de absorção de água ao qual pertencem peças com absorção entre 3,0 % e 6,0%
<i>Ic</i>	Índice de Consistência
<i>ICDD</i>	International Centre for Diffraction Data
<i>IP</i>	Índice de polidispersidade
<i>ISO</i>	International Standardization Organization
<i>ITC</i>	Instituto de Tecnologia Ceramica
<i>ITZ</i>	Interfacial Transition Zone (Zona de transição interfacial)
<i>JCPDS</i>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<i>L</i>	Comprimento do vão entre os apoios
<i>LNLS</i>	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>MF</i>	Placa de vidro modificada fisicamente
<i>M<sub>f</sub></i>	Massa final
<i>MFFT</i>	Minimum Film Formation Temperature (Temperatura mínima de formação de filme)
<i>M<sub>i</sub></i>	Massa inicial
<i>MM</i>	Massa molar
<i>MO</i>	Microscopia Ótica
<i>MQ</i>	Placa de vidro modificada quimicamente
<i>M<sub>w</sub></i>	Massa molar ponderal média
<i>N ou n</i>	número
<i>NBR</i>	Norma Brasileira
<i>NM</i>	Norma Mercosul
<i>NX</i>	Ampliação de microscopia

<i>pH</i>	Potencial hidrogeniônico
<i>Pa</i>	Pascal
<i>PC</i>	Polymer Concrete (Concreto polimérico)
<i>PIC</i>	Polymer-impregnated concrete (Concreto impregnado de polímero)
<i>PIM</i>	Polymer-impregnated mortar (Argamassa impregnada de polímero)
<i>PM</i>	Polymer Mortar (Argamassa polimérica)
<i>PMC</i>	Polymer-modified concrete (Concreto modificado com polímero)
<i>PMM</i>	Polymer-modified mortar (Argamassa modificada com polímero)
<i>PPC</i>	Perda por calcinação
<i>PVA</i>	Poli(álcool vinílico)
<i>PVAc</i>	Poli(acetato de vinila)
<i>Ra</i>	Retenção de água
<i>R<sub>ad</sub></i>	Resistência de aderência à tração
<i>p/c</i>	Razão entre o peso dos polímero e o peso do cimento em uma pasta, argamassa ou concreto
<i>S</i>	Abreviatura para SiO <sub>2</sub>
$\overline{S}$	Abreviatura para SO <sub>3</sub>
<i>SAE</i>	Poli(estireno-co-acrilato)
<i>SAXS</i>	Small Angle Scattering (Espalhamento de baixo ângulo)
<i>SBR</i>	Poli(estireno-co-butadieno)
<i>SE</i>	Secondary electrons (Elétrons secundários)
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de varredura)
<i>SI</i>	International System of Units (Sistema internacional de unidades)
<i>SM</i>	Placa de vidro sem modificação
<i>t</i>	Tempo
<i>T</i>	Temperatura
<i>T<sub>g</sub></i>	Temperatura de transição vítrea
<i>u. a.</i>	Unidade arbitrária
<i>UGL</i>	Cerâmicas com acabamento superficial não esmaltado
<i>UV-VIS</i>	Ultraviolet-Visible Spectroscopy (Espectroscopia de ultravioleta e visível)
<i>VAc</i>	Unidade monomérica do acetato de vinila
<i>VAVeoVa</i>	Poli(vinil acetato-co-vinil versatato)
<i>XRD</i>	X-Ray Diffraction (Difração de raios X)
<i>XRF</i>	X-Ray Fluorescent (Fluorescência de raios X)

$\varepsilon$	Alongamento
$\varepsilon_R$	Alongamento na ruptura
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Frequência
$\nu$	Coefficiente de Poisson
$\theta$	Ângulo de Bragg = ângulo de incidência do feixe de raios X na amostra
$2\theta$	Ângulo de difração
$\theta_c$	Ângulo de contato
$\sigma_{max}$	Tensão máxima no ensaio de tração direta
$\sigma_R$	Tensão de ruptura

## RESUMO

Os revestimentos cerâmicos têm sido utilizados ao longo dos anos para acabamento de fachadas de edificação pelas suas qualidades técnicas e estéticas. No entanto, a ocorrência de problemas de destacamentos de placas dos edifícios tem levado à diminuição do uso de placas cerâmicas e a busca por materiais alternativos. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar os mecanismos de formação da interface placa cerâmica/argamassa de modo a possibilitar a melhoria desta interface visando uma maior durabilidade dos sistemas de revestimentos cerâmicos.

O estudo foi conduzido utilizando o polímero mais comum em argamassas de assentamento de cerâmicas, o EVA (poli(etileno-co-acetato de vinila)). Foram feitas também avaliações com o PVA (poli(álcool vinílico)) por se tratar de um polímero solúvel em água, com características funcionais similares ao EVA e que também é utilizado como surfactante no processo de produção do EVA. No estudo, foram realizadas as caracterizações das matérias-primas, a avaliação do efeito dos polímeros nas propriedades da argamassa no estado fresco e endurecido, o estudo da influência dos polímeros na hidratação do cimento e, finalmente, a análise das resistências interfaciais e dos mecanismos físico-químicos atuantes nesta interface. Baseado nos resultados obtidos foi proposta modificação química na superfície de placas de revestimento com organosilanos para aumento das interações interfaciais.

A partir das análises realizadas, observou-se que a introdução dos polímeros alterou as propriedades reológicas da argamassa implicando em modificação da microestrutura interfacial, quando comparada com a argamassa de referência, mas sem alterar o grau de hidratação em maiores idades. Na formação da interface, para as argamassas modificadas com PVA além de interações fracas de van der Waals observam-se interações através de ligações de hidrogênio entre a superfície hidrofílica da cerâmica e os grupos hidroxilas do PVA. Para o EVA, interações hidrofílicas e de van der Waals ocorrem até que seja verificada a hidrólise do EVA no meio alcalino da argamassa permitindo também o estabelecimento de ligações de hidrogênio. As modificações introduzidas pelos organosilanos foram capazes de promover a melhoria da aderência na interface para argamassas com e sem polímeros, pela possibilidade de interações hidrofóbicas e covalentes somando-se às interações já existentes de van der Waals e ligações de hidrogênio.

## ABSTRACT

Ceramic tiles have been used for centuries for the exterior facades of buildings. The installation of tiles on exterior walls imparts both durability and aesthetic appeal to the facade and hence it has been a choice for buildings owners. However, failure of ceramic tile systems, with detachment of ceramic pieces from building facades, has caused a significant decrease of new buildings with tiled facades owing to the insufficient assurances provided by tiling performance. Also ceramic tiles choice is being replaced by alternative materials and solutions which are capable of offering comparable visual appeal and equivalent functional performance. In this sense, the object of this work was evaluate the nature of interactions between ceramic tiles and polymer modified mortars in order to improve adhesion between tiles and polymer.

The work was developed using EVA (poly(ethylene-co-vinyl acetate) and PVA (poly(vinyl alcohol)) as cement modifiers because redispersible powders based on EVA are the standard polymer base of the market. PVA is a water soluble polymer with the same chemical groups of interest and it is used as EVA emulsion stabilizer. This work includes materials characterization, evaluation of polymers stability in alkaline medium and polymers influence on fresh and hardened mortar properties. Finally, adherence resistance measurements were carried out and a nano and micro approach of interface formation was identified. Based on chemical features of these polymers and ceramic tiles, only the weak van der Waals forces and hydrogen bonds may be expected to be developed between tiles and polymer. Then the use organosilanes as primers was proposed in order to enhance better adhesion between tiles and mortar.

Amino, mercapto, vinyl, methacrylic, and isocyanate groups were chosen as reactive groups of silanes for evaluating their compatibility with polymer and cement. In order to assess the effect on adhesion properties, unmodified and modified glass tiles were installed onto a cement based substrate using mortars with and without polymer (PVA and EVA) and pull-off tests were conducted. The adherence results were quite variable with some functional groups were able to improve adherence with unmodified mortars in more than 500%. The measured values reflected the overall balance of silane, cement and polymer features including reactive organofunctional group, organic spacer group, hydrophobic/hydrophilic features, kind of interactions developed between silane and polymer and silane and cement, including covalent bonds.

## CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

- Avaliação da hidrólise do PVA no polímero puro e em pastas e argamassas através de espectroscopia na região do ultravioleta.
- Modelo de microestrutura na interface entre o porcelanato e as argamassas modificadas com PVA e EVA.
- Modelo de hidrólise do látex de EVA com a presença de um gradiente de Tg e com definição dos conceitos de Tg global e Tg local e sua influência na formação do filme polimérico.
- Modificação das placas de revestimento com organosilanos para melhoria da aderência na interface argamassa/placa de revestimento.

## 1. INTRODUÇÃO

O estabelecimento do uso placas cerâmicas em revestimentos externos data do século XIII. Apesar disto, registros da presença destes materiais foram feitos no Egito e na Mesopotâmia cerca de 4000 a.C. sendo a fachada do Portão de Istar, de 604 a.C., um exemplo remanescente desta utilização (GOLDBERG, 1998).

A intensificação do uso ocorreu a partir do século XVI, época na qual a maior parte dos revestimentos externos dos edifícios públicos da Itália e Espanha, bem como das igrejas e dos palácios da alta burguesia de Portugal eram em azulejos<sup>1</sup>. A partir da descoberta do “novo mundo”, a América, o uso de placas cerâmicas de revestimento se difundiu para as colônias onde eram utilizadas para decorar as igrejas das missões e casas da população rica, devido ao seu custo elevado (GOLDBERG, 1998; SICHIERI, 2004).

Atualmente, o uso de revestimentos cerâmicos em fachadas está espalhado por todo o mundo e a principal causa desta extensiva utilização são suas propriedades e aspectos estéticos. O sistema de revestimento cerâmico, além de incorporar as qualidades dos materiais cerâmicos, garante uma vedação estanque, conforto térmico e acústico e valoriza o empreendimento imobiliário. É interessante notar que esta característica de estanqueidade é muito importante em climas tropicais, como o encontrado no Brasil (TAN et al., 1996; ITC, 1994; STOCK, 2004; MEDEIROS e SABATTINNI, 1999).

Um desenho esquemático do sistema de revestimento cerâmico de fachada atualmente adotado no Brasil e bastante difundido no mundo está representado na Figura 1.1. É utilizado um sistema aderido no qual as placas cerâmicas são aplicadas utilizando argamassa colante industrializada sobre uma camada de argamassa de regularização (emboço), previamente executada sobre os elementos de concreto/aço e alvenarias que compõem, respectivamente, a parte estrutural e de vedação das edificações. As juntas entre as placas são preenchidas com argamassa de rejuntamento industrializada. Outros componentes importantes deste sistema são as juntas de movimentação, dessolidarização e estruturais projetadas para alívio das tensões acumuladas na edificação e no próprio sistema de revestimento.

---

<sup>1</sup> O termo azulejo vem do vocábulo árabe *AL ZULAIQUE*, que significa uma pedra lisa e polida e o seu uso atualmente se restringe às peças cerâmicas com elevada absorção de água.

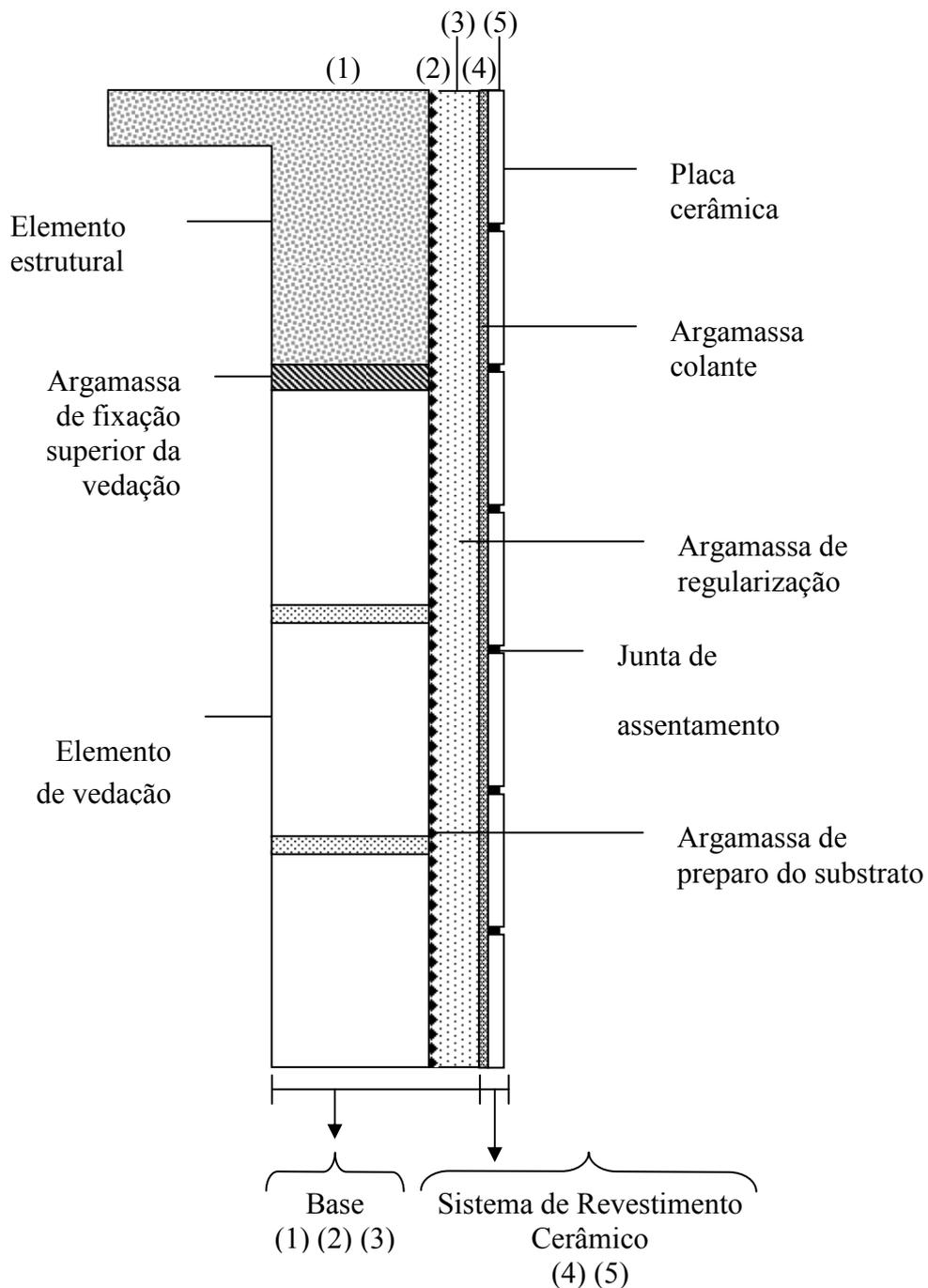


Figura 1.1 – Representação esquemática do sistema de revestimento cerâmico. (1) representa o substrato; (2) é a argamassa de preparo do substrato, usualmente denominada chapisco; (3) corresponde à argamassa de regularização, denominada emboço; (4) é a argamassa colante industrializada de fixação das placas cerâmicas e (5) corresponde ao conjunto formado pelas peças cerâmicas e a argamassa de preenchimento das juntas de assentamento.

A introdução deste tipo de sistema utilizando argamassas colantes, iniciada na década de 60, mas intensificada no Brasil a partir de meados dos anos 80, como toda nova tecnologia, resultou em uma

série de patologias. A formação de um conhecimento ao longo dos anos de sua utilização, o desenvolvimento e publicação de normas para o sistema (NBR 13755/96 – Revestimentos de paredes externas e fachadas com placas cerâmicas e com utilização de argamassa colante - Procedimento (ABNT, 1996)), para as placas cerâmicas (NBR 13818/97 - Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio (ABNT, 1997)) e argamassa colante (NBR 14081/98 - Argamassa colante industrializada para assentamento de placas cerâmicas – Especificação (ABNT, 1998)) resultaram em uma diminuição dos problemas, mas eles ainda continuam acontecendo.

As causas destas patologias são diversas, abrangendo projeto, execução, materiais e mão-de-obra, no entanto, na maioria das vezes, um problema não é causado por um único fator, mas pela interação de diversos aspectos atuando simultaneamente.

Dentre as principais patologias verificadas em sistemas de revestimento cerâmicos de fachadas, a ocorrência de destacamentos de placas cerâmicas (Figura 1.2) é a mais preocupante uma vez que ela coloca em perigo a segurança dos moradores e transeuntes, representando risco de morte, além dos aspectos estéticos e do comprometimento da habitabilidade (TAN et al., 1996; CARASEK, CASCUDO e SCARTEZINI, 2001). Os destacamentos de revestimentos das fachadas podem ocorrer com o desprendimento da cerâmica por ruptura adesiva nas interfaces placa cerâmica/argamassa colante, argamassa colante/emboço, emboço/chapisco e chapisco/substrato ou por ruptura coesiva no interior de qualquer uma destas camadas.



Figura 1.2 – Destacamento de placas cerâmicas em fachada de edifício (Arquivo Consultare – Pedrosa e Nascimento Engenharia e Consultoria Ltda.).

Uma coletânea de dados obtidos em 44 avaliações de patologias de revestimentos cerâmicos de fachada no período de 1998 a 2003 (MANSUR et al., 2006a) mostrou que o destacamento de cerâmicas ocorreu em 95% dos edifícios (Figura 1.3) e indicou que em 81% dos casos foi observado que o destacamento das placas ocorreu na interface placa cerâmica/argamassa colante (Figura 1.4). Este percentual não é de todo surpreendente, uma vez que alguns trabalhos realizados no sentido de analisar tensões em sistemas de revestimentos cerâmicos (ABREU et al., 2004; SILVA et al., 1998; SARAIVA et al., 2001), identificaram que esta interface é a região do sistema de revestimento mais solicitada por esforços de cisalhamento, quando são considerados efeitos térmicos e de expansão higroscópica das placas cerâmicas, conforme pode ser observado na Figura 1.5.

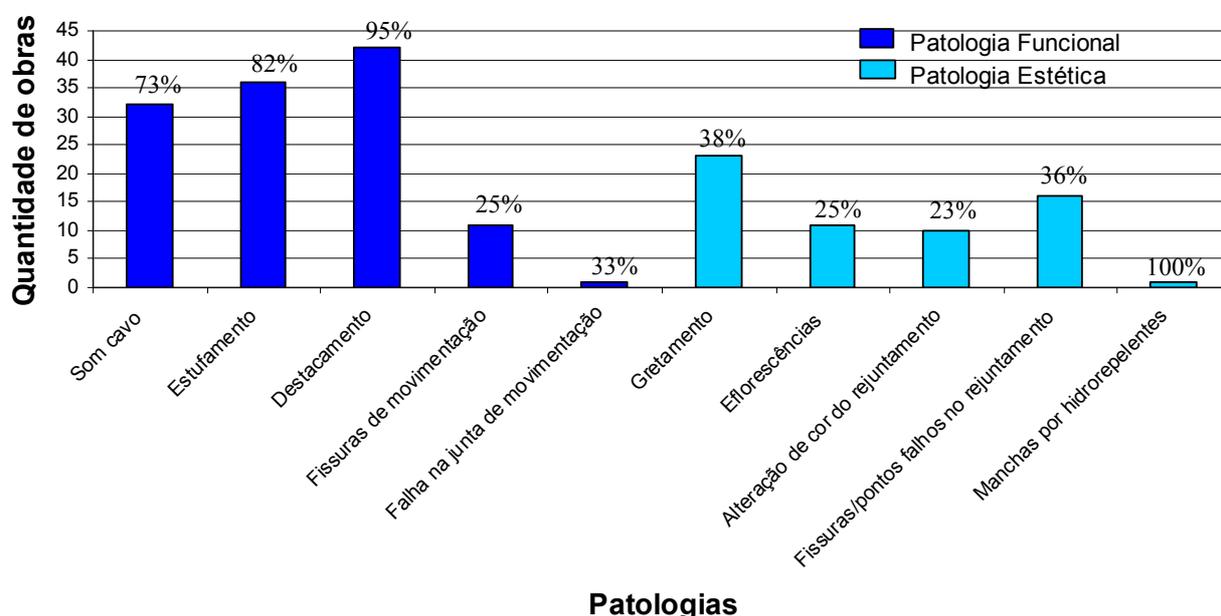


Figura 1.3 – Gráfico com as principais patologias observadas incluindo a quantidade de edifícios em que a ocorrência foi verificada.

Um outro grande problema resultante destas patologias tem sido a redução na adoção deste tipo de sistema de revestimento, o que pode ser observado em recentes publicações, do *VIII World Congress on Ceramic Tile Quality* (QUALICER 2004).

DIÁZ (2004), da Espanha, em seu trabalho *Ceramic Tiling Pathologies*, coloca que “Os últimos anos têm testemunhado uma redução significativa no número de novos prédios com fachadas revestidas em cerâmica, devido à falta de segurança observada no desempenho dos sistemas cerâmicos” indicando ainda que “soluções alternativas, capazes de oferecer aspectos estéticos e funcionais similares estão sendo cada vez mais utilizadas”.

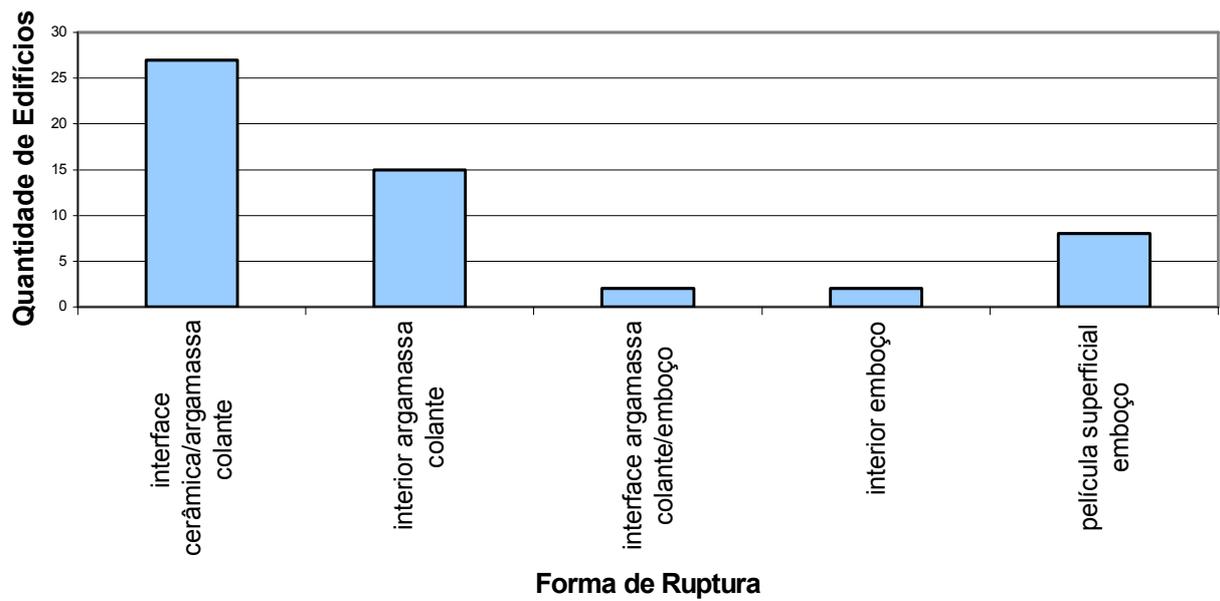


Figura 1.4 – Formas de ruptura das placas cerâmicas quando do desprendimento da fachada, observadas nas obras avaliadas.

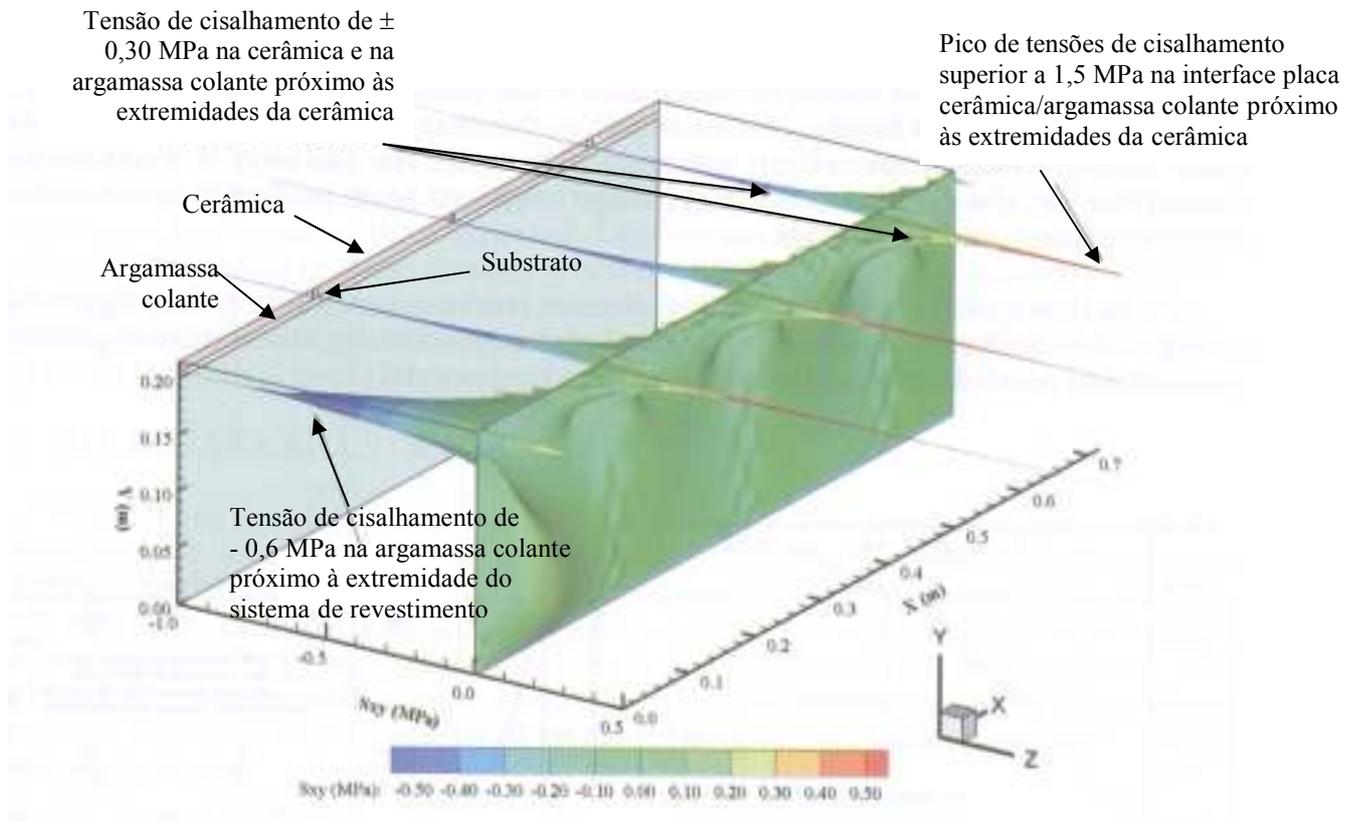


Figura 1.5 – Tensões de cisalhamento ( $S_{xy}$ ) em sistema de revestimento cerâmico devido a 0,1 mm/m de expansão da placa cerâmica (ABREU et al., 2004).

Em Singapura, conforme relatado por WAN (2004), “O uso de cerâmicas em sistemas aderidos tem sido desencorajado pelo *Building Control Authority* para edificações com mais de quatro pavimentos”. Ele ainda observa que “para edificações com menos de quatro pavimentos, placas cerâmicas continuam a serem utilizadas, mas em menor quantidade e mais afastadas entre si. No entanto, apesar da sua reduzida aplicação, falhas nestes sistemas aderidos continuam sendo observadas”.

Neste mesmo evento, ED (2004), da Austrália, publicou um artigo indicando que “as pessoas quando vão a locais públicos, como shoppings, onde vêem revestimentos cerâmicos continuamente se deteriorando e necessitando reparos, são levadas a considerar alternativas ao material cerâmico quando elas estão tomando qualquer decisão sobre a compra de revestimentos”. Além disso, coloca que o problema “não é apenas a grande perda de vendas quando produtos alternativos são selecionados, mas também os efeitos negativos associados aos custos de reparos das patologias e aos impactos no meio ambiente pelo desperdício de energia e pela extração de matérias-primas”.

Portanto, a execução de sistemas de revestimento cerâmicos aderidos está sendo questionada. Emerge uma questão de segurança, bem como a perda de credibilidade dos produtos cerâmicos e das argamassas colante industrializadas. Neste sentido, pesquisas são essenciais no estudo dos materiais e na avaliação das interações entre as camadas que constituem o sistema de revestimento cerâmico para o conhecimento dos mecanismos de adesão e das possibilidades de aumento das resistências das interfaces.

Neste trabalho foram realizados estudos para avaliação da formação da interface entre placas cerâmicas e argamassas modificadas com os polímeros usualmente utilizados na composição das argamassas colantes. A contribuição original deste trabalho está na identificação das interações físico-químicas observadas entre a argamassa com polímeros e placas cerâmicas do tipo porcelanato, bem como, a partir destes resultados, a proposição de modificações na superfície das placas cerâmicas com a finalidade de melhoria da aderência nesta interface.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a interface argamassa modificada com polímero/placa cerâmica, identificando os mecanismos de interação entre os materiais, com a finalidade possibilitar melhoria de adesão nesta interface através de modificações nos polímeros e/ou na cerâmica.

Como objetivos específicos foram definidos:

- Caracterização dos polímeros selecionados como modificadores de argamassa através de técnicas de espectroscopia, cristalografia e microscopia, além de ensaios físicos e mecânicos, visando conhecer o comportamento e as propriedades destes materiais;
- Avaliação do efeito dos aditivos nas propriedades de pastas e argamassas no estado fresco e endurecido. Serão utilizados ensaios químicos, físicos, reológicos e mecânicos para identificar as alterações promovidas pela adição do polímero;
- Avaliação do efeito dos aditivos na hidratação e desenvolvimento da microestrutura através de técnicas de espectroscopia, cristalografia e microscopia permitindo a comparação entre argamassas sem polímeros e argamassas modificadas;
- Proposição de modelo de interação entre as camadas em estudo e, baseado neste modelo, propor modificação da superfície da placa cerâmica para aumento da adesão na interface.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SISTEMA DE REVESTIMENTO CERÂMICO

As placas cerâmicas de revestimento podem ser utilizadas como acabamento de fachadas de duas maneiras principais, função da técnica construtiva utilizada (MEDEIROS e SABATTINNI, 1999):

- Sistemas Aderidos: são sistemas nos quais as placas cerâmicas trabalham completamente aderidas sobre bases e substratos que lhes servem de suporte (Figura 1.1);
- Sistemas Não Aderidos: são sistemas nos quais as placas cerâmicas são fixadas por dispositivos especiais não estando diretamente aderidas a um substrato. Geralmente existe uma região intermediária entre as placas cerâmicas e o substrato que pode ser preenchida com ar e/ou com outros dispositivos com finalidade de impermeabilização e isolamento térmico e/ou acústico.

Os sistemas aderidos são os comumente utilizados no Brasil, sendo o revestimento cerâmico usualmente aplicado sobre uma camada de argamassa de regularização (emboço), previamente executada sobre os substratos de concreto e alvenarias que compõem a parte estrutural e de vedação das edificações.

##### 3.1.1. Placas Cerâmicas de Revestimento

A NBR 13816/97 (Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia (ABNT, 1997a)) define placas cerâmicas para revestimento como “material composto de argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes sendo conformadas por extrusão (representada pela letra A) ou por prensagem (representada pela letra B), também podendo ser conformada por outros processos (representados pela letra C). As placas são, então, secadas e queimadas a temperatura de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não esmaltadas, em correspondência aos símbolos GL (*glazed*) ou UGL (*unglazed*). As placas são incombustíveis e não são alteradas pela luz”.

As placas cerâmicas apresentam uma série de características técnicas e arquitetônicas que fazem deste tipo de revestimento um excelente acabamento para ambientes externos, a saber (ITC, 1992; TAN et al., 1996; MEDEIROS e SABATTINNI, 1999; STOCK, 2004):

- Resistência às intempéries e durabilidade, incluindo inalterabilidade às radiações, resistência aos agentes químicos e aos ciclos de gelo e degelo;

- Facilidade de manutenção, devido à sua facilidade de limpeza;
- Possibilidade de elevadas propriedades mecânicas (impacto, abrasão, risco, flexão, choque térmico);
- Elevada impermeabilidade e isolamento térmico;
- Características de segurança por não propagar fogo nem acumular carga estática;
- Aspectos decorativos: riqueza cromática, variedade de acabamentos e texturas, possibilidade de imitação de outros tipos de revestimentos (alguns porcelanatos são praticamente idênticos às pedras naturais);
- Constante desenvolvimento de novos produtos e de novas tecnologias;
- Produto industrializado normalizado possibilitando um maior controle das suas propriedades.

Apesar de todas estas vantagens, o sucesso do uso de placas cerâmicas em um sistema de revestimento depende da especificação correta de suas propriedades e características em função do ambiente em que elas serão utilizadas e dos esforços a que estarão submetidas. Em se tratando de um ambiente de fachada, os seguintes aspectos são de relevância:

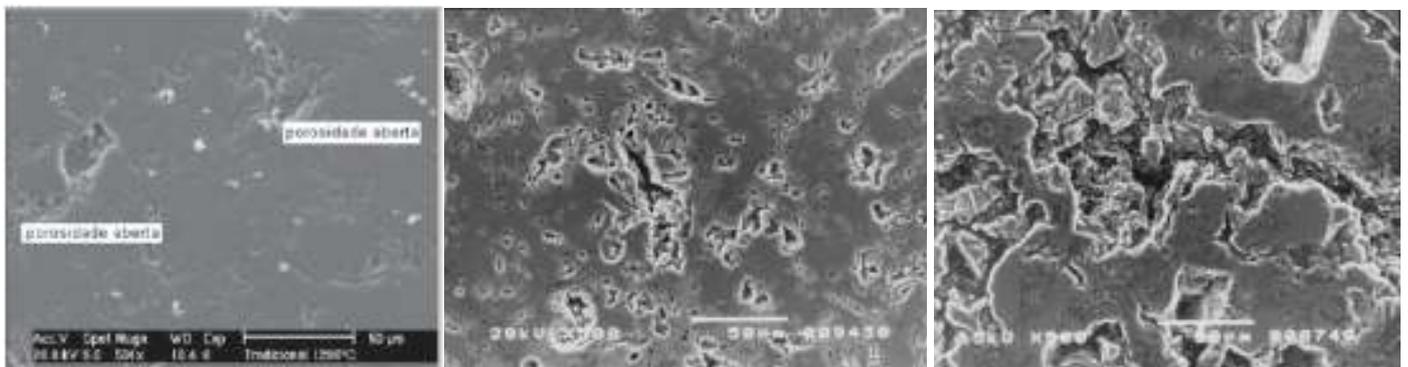
- Absorção de água (Abs): indicação da porosidade aberta do material, é a medida da quantidade de água que um material pode absorver após a imersão por duas horas em água em ebulição (100°C, 1 atm). Os resultados são expressos como o percentual de massa de água absorvida em relação à massa seca da cerâmica. Recomenda-se, de modo geral, absorção de água inferior a 6 % (grupos de absorção de água Ia, Ib e IIa, conforme NBR 13817/97 (ABNT, 1997b). A norma britânica (BS 5385/91) fixa o limite de 3% de absorção de água para cerâmicas destinadas a fachadas (MEDEIROS e SABATTINNI, 1999));
- Expansão por umidade (EPU): corresponde a um aumento irreversível, nas condições de ambientais de uso, das dimensões físicas do corpo cerâmico em contato com a água, seja na forma líquida ou no vapor contido no ar. Existem discrepâncias quanto aos valores recomendados: a NBR 13818/97 (ABNT, 1997c) fixa o limite de 0,6 mm/m para a EPU obtida por fervura, enquanto outros autores recomendam valores de apenas 0,2 mm/m, medido em autoclave (MÁS, 1997);

- Gretamento: são fissuras capilares limitadas à camada esmaltada do revestimento. As placas para fachada devem ser isentas de gretamento (mesmo como efeito decorativo) para garantir a estanqueidade e impermeabilidade das cerâmicas;
- Resistência ao congelamento: propriedade associada à resistência da placa cerâmica a ciclagem de gelo e degelo. É exigida em locais sujeitos a geadas e neve pela possibilidade de congelamento da água no interior dos poros abertos da cerâmica (aumento de volume da água);
- Resistência ao ataque químico: é avaliação da alteração de aparência da placa cerâmica quando submetida a determinados agentes químicos presentes em produtos de uso doméstico e industrial. Recomenda-se que as placas pertençam às classes A (ótima resistência/sem alteração no aspecto) ou B (resistência média/ligeira alteração no aspecto), conforme as NBR13817/97 (ABNT, 1997b) e NBR 13818/97 (ABNT, 1997c);
- Resistência ao manchamento: avalia a maior ou menor facilidade de remoção de manchas e a capacidade da cerâmica não ter a aparência alterada na presença de produtos químicos. Recomendam-se cerâmicas que pertençam às classes 5 (máxima facilidade de remoção de manchas) ou 4 (mancha removível com produto de limpeza fraco) para uso em fachadas, conforme as NBR13817/97 (ABNT, 1997b) e NBR 13818/97 (ABNT, 1997c);
- Muratura ou tardo: corresponde aos relevos no lado avesso da placa, destinados a melhorar a aderência. Em se tratando de fachadas devem ser do tipo com reentrâncias como as observadas no tipo “rabo de andorinha” (poli-orientada) e nas placas extrudadas (mono-orientadas) (MÁS, 1997; ABNT, 1997b);
- Engobe: camada argilosa aplicada no verso da placa cerâmica durante o processo de fabricação para evitar aderência nos rodilhos do forno. As placas cerâmicas para fachada (e também em outras aplicações) não devem apresentar engobe pulverulento no tardo da placa devido ao comprometimento da aderência.

Dentre as placas cerâmicas, destaca-se atualmente, o porcelanato. O grês porcelanato ou somente porcelanato é um produto de corpo colorido com excelentes características técnicas destacando-se a porosidade aparente próxima de zero e as elevadas resistências mecânica, ao congelamento e ao ataque químico (SANCHEZ et al. 2001; HEVIA et al., 2006; GIL et al., 2006). Além disso, este material tem alcançado aparência similar às rochas ornamentais para revestimento com melhores características técnicas que o mármore, granito, travertino e outras rochas (HEVIA et al., 2005). O

principal ponto fraco deste produto, além do preço elevado, é a perda de propriedades no produto polido associada ao aparecimento de poros na superfície como resultado de abrasão na superfície (JIMENEZ et al., 2005). Independente disto, dentre os produtos cerâmicos utilizados para revestimento são os produtos que nos últimos anos têm apresentado a maior taxa de crescimento (percentualmente) na quantidade produzida, vendida e, conseqüentemente, aplicada (ABADIR et al., 2002). Os porcelanatos representam cerca de 33% do mercado de cerâmicas de revestimento mundial, com níveis de venda de 119,5 milhões de m<sup>2</sup> em 1997 e 163,8 milhões de m<sup>2</sup> em 1998 (LEONELLI et al., 2001). Considerando as características físicas, mecânicas e decorativas destes materiais, ABADIR et al. (2002) coloca, ainda, que em poucos anos estes produtos substituirão completamente os pisos cerâmicos tradicionais.

O principal problema do uso dos porcelanatos está relacionado com o seu assentamento utilizando argamassas à base de cimento Portland. A porosidade praticamente nula destes produtos praticamente elimina o mecanismo de fixação mecânica sendo fundamental as interações químicas para a adesão do porcelanato. Para efeito comparativo, na Figura 3.1 estão mostradas microfografias que ilustram a porosidade de cerâmicas de revestimento com diferentes características de absorção de água.



(a)

(b)

Figura 3.1 – Fotomicrografia de placa cerâmica pertencente ao grupo (a) Ia ( $0\% < \text{Absorção} \leq 0,5\%$ ) (BRAGANÇA et al., 2004); (b) IIa ( $3\% < \text{Absorção} \leq 6\%$ ) e (c) III ( $\text{Absorção} > 10\%$ ) (MANSUR, 2002).

### 3.1.2. Argamassa de Assentamento

Tradicionalmente, a fixação das placas cerâmicas ao substrato era realizada pelo método conhecido por assentamento em “camada espessa”. Para este método são encontradas duas descrições para a sua execução:

- Uma argamassa virada em obra, sem aditivos, com traço (cimento:areia), em volume, variando de 1 : 3 e 1 : 6, é aplicada sobre o substrato, de forma similar a um emboço, em espessuras de 20 a 100 mm. Sobre esta camada a peça de revestimento é posicionada e levemente batida com o cabo da colher de pedreiro. Em alguns casos, à espessa camada de argamassa segue-se uma camada de 1 mm de pasta de cimento antes da fixação da peça (FIORITO, 1994; LATICRETE, 2003);
- Na prática, verifica-se a utilização da fixação vulgarmente conhecida por “bolão”. Neste caso, uma camada de argamassa (virada em obra, sem aditivos, com traço da ordem de 1 : 3) com espessura da ordem de 20 a 30 mm é aplicada diretamente sobre o verso da placa cerâmica, evitando-se as quinas e o centro da peça. A placa cerâmica com a argamassa no verso é, então, posicionada sobre a base e apertada de modo a garantir que a argamassa espalhe-se pelas regiões da peça sem massa no tardo (FIORITO, 1985)

Independente da técnica utilizada, este sistema é caracterizado pela utilização de uma espessa camada de argamassa para compensar a grande perda de água da massa para a base e para a cerâmica, por sucção, e para o meio ambiente por evaporação, de modo a garantir a presença de água suficiente para garantir a hidratação do cimento. Além disso, para garantir uma redução das perdas de água por sucção, a placa cerâmica é previamente imersa em água sendo aplicada ainda úmida e é feita aspensão de água sobre a base (FIORITO, 1985; FIORITO, 1994; LATICRETE, 2003).

Esta técnica de aplicação era utilizada para qualquer tipo de revestimento cerâmico, independente de suas dimensões e características de absorção de água. Algumas desvantagens desta técnica estão associadas à elevada retração da argamassa de assentamento, ao grande consumo de cimento, à perda de peças cerâmicas no processo de imersão destas em água (operações de abertura de embalagem, imersão, retirada da água e transporte para o local de utilização) e à baixa produtividade.

Na década de 60 foram introduzidas no mercado argamassas industrializadas para o assentamento de placas cerâmicas de revestimento, denominadas argamassas colantes, nas quais, de modo geral, basta adicionar água. A NBR 14081/98 (Argamassa colante industrializada para assentamento de placas cerâmicas – Especificação (ABNT, 1998a)) define as argamassas colantes como sendo “produtos industrializados, no estado seco, compostos de cimento Portland, agregados minerais e

aditivos químicos, que, quando misturados com água, formam pasta viscosa, plástica e aderente empregadas no assentamento de placas cerâmicas para revestimento”. Aditivos retentores de água sempre estão presentes nestas argamassas e permitem a sua aplicação em “fina camada”, nome pelo qual esta técnica de fixação também é conhecida, através de desempenadeira denteada. Aditivos adesivos podem ou não estar presentes dependendo da aplicação para a qual o produto se destina e atuam, principalmente, no sentido de aumentar a adesão da placa cerâmica ao substrato.

Algumas vantagens da aplicação em fina camada em relação ao sistema tradicional estão anotadas a seguir:

- Produto pronto para uso, eliminando a necessidade de dosagem de cimento, agregados e aditivos em obra;
- Controle de qualidade dos materiais é de responsabilidade do fabricante da argamassa;
- A mistura da argamassa pode ser feita no próprio local de utilização;
- Não é necessária prévia imersão das placas cerâmicas em água (não pode ser feita);
- Existência de produtos diferenciados em função das características das placas cerâmicas e do local de utilização;
- Menor consumo de argamassa;
- Maior potencial de aderência;
- Maior produtividade;
- Método racionalizado favorecendo construção limpa.

Nesta técnica (Figura 3.2), a argamassa é aplicada sobre a base, neste caso uma argamassa de regularização da base (emboço), com o lado liso da desempenadeira denteada sendo, em seguida, frisada com os dentes da desempenadeira (quadrados com 8 mm de lado) formando cordões com altura da ordem de 5 mm, devido à aplicação com a desempenadeira inclinada para forçar o material contra a base. A placa cerâmica é, então, aplicada sobre estes cordões de modo a desmanchá-los, através de movimentos de vai-e-vem perpendiculares aos cordões, formando uma camada contínua de argamassa sobre o verso da peça. Para peças de maiores dimensões (20 cm x 20 cm) recomenda-se que a argamassa também seja aplicada no verso da placa (aplicação em dupla camada) e para

placas cerâmicas com reentrâncias no tardo de dimensões superiores a 1mm, estas garras deverão ser preenchidas com argamassa concomitante com o assentamento.



Figura 3.2 – Formação dos cordões em argamassa colante com o lado denteado da desempenadeira (a) seguida da aplicação da cerâmica através de movimentos de vai-e-vem perpendiculares aos cordões da argamassa colante para permitir formação de camada contínua no verso da placa (MANSUR et al., 2004).

A aplicação da argamassa colante em fina camada faz com que o tempo decorrido desde o espalhamento da argamassa na base até o momento do assentamento seja um aspecto importante. É estabelecida, então, a propriedade tempo em aberto da argamassa colante. O tempo em aberto pode ser definido como o tempo que a argamassa pode ficar espalhada sobre a base sem que haja perda de capacidade adesiva, medida em laboratório como o tempo máximo em que a resistência de aderência média é maior ou igual a 0,5 MPa.

Diversos são os fatores que influenciam o tempo em aberto de uma argamassa (PEREIRA e TRISTÃO, 1998):

- Quantidade e tipo de aditivos presentes na argamassa;
- Absorção do substrato;
- Condições ambientais: temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento.

Neste sentido, é muito importante diferenciar o tempo em aberto obtido em laboratório, sob condições ambientais controladas (temperatura:  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ ; umidade relativa:  $(60 \pm 5)\%$  e velocidade do vento inferior a 0,2 m/s) e as que realmente ocorrem na obra. O tempo em aberto

obtido em laboratório não pode ser transferido para utilização no campo, devendo o tempo em aberto ser controlado pelo operário responsável pelo serviço ao longo de todo o turno. Algumas maneiras de verificar se o tempo em aberto foi excedido, bastante difundidos nas obras, são as seguintes:

- Visual: formação de película esbranquiçada na superfície dos cordões da argamassa colante aplicada;
- Tátil: tocar a argamassa colante com a ponta dos dedos e não ocorrer aderência do dedo no material;
- Retirar uma placa cerâmica recém assentada, verificando a não ocorrência do esmagamento dos cordões e impregnação do verso da placa com a argamassa.

Em função das características de aderência e de tempo em aberto, a NBR 14081/98 (ABNT, 1998a) classifica as argamassas colantes em quatro tipos, conforme exigências contidas na Tabela 3.1, a saber:

- Tipo I (AC I) – argamassa colante com características de resistência às solicitações mecânicas e higrotérmicas típicas de ambientes internos, com exceção daquelas verificadas em saunas, churrasqueiras, estufas e outros;
- Tipo II (AC II) – argamassa colante com características de adesividade que permitem absorver os esforços existentes em pisos e paredes externas decorrentes de ciclos de flutuação térmica e higrométrica, da ação de chuva e/ou vento, da ação de cargas como as decorrentes do movimento de pedrestes em áreas públicas e de máquinas ou equipamentos leves sobre rodízios não metálicos;
- Tipo III (AC III) – argamassa colante com características para resistir a altas tensões de cisalhamento nas interfaces substrato/adesivo e placa cerâmica/adesivo, juntamente com uma aderência superior entre as interfaces em relação às argamassas dos tipos I e II, sendo especialmente indicadas para uso em saunas, piscinas, estufas e ambientes similares;
- Tipo III E – (AC III-E) – argamassa colante similar ao tipo III, mas com característica de tempo em aberto estendido.

Nesta tabela, vê-se ainda, a preocupação com o deslizamento da placa cerâmica o que é de fundamental importância para peças assentadas em paramentos verticais e negligenciável em

assentamento de pisos. Um deslizamento excessivo remove as peças do lugar onde foram aplicadas impossibilitando o assentamento.

Tabela 3.1 – Exigências mecânicas para as argamassas colantes (ABNT, 1998a).

Propriedade	Método de ensaio	Unidade	Tipo			
			AC I	AC II	AC III	AC III-E
Tempo em Aberto	NBR 14083	min	≥ 15	≥ 20	≥ 20	≥ 30
Resistência de Aderência	NBR 14084 cura normal	MPa	≥ 0,5	≥ 0,5	≥ 1,0	≥ 1,0
	NBR 14084 cura submersa	MPa	≥ 0,5	≥ 0,5	≥ 1,0	≥ 1,0
	NBR 14084 cura em estufa	MPa	-	≥ 0,5	≥ 1,0	≥ 1,0
Deslizamento	NBR 14085	mm	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5

### 3.1.3. Patologias

Uma consequência direta da demora na regulamentação de produtos e serviços foi o desenvolvimento de uma série de patologias nos sistemas de revestimento cerâmico, as quais podem ser classificadas em dois tipos (GOLDBERG, 1998):

- Estéticas;
- Funcionais.

As patologias estéticas afetam a imagem da edificação, mas, inicialmente, não representam riscos para a segurança, como, por exemplo, eflorescências e manchamentos. No entanto, alguns defeitos estéticos podem conduzir a defeitos funcionais, que são aqueles que afetam tanto a aparência como a segurança humana, além da integridade de outros componentes da edificação. Um importante exemplo de patologia funcional é o destacamento de placas cerâmicas de fachadas.

Para uma melhor visualização dos principais fatores concorrentes para patologias em revestimentos de fachadas foi elaborado diagrama de causa e efeito que está mostrado na Figura 3.3 (MANSUR et al., 2006b). Neste diagrama estão marcadas as principais causas associadas ao destacamento de cerâmicas em revestimentos externos obtidas através do estudo de 44 obras com patologias no Brasil (MANSUR et al., 2006a).

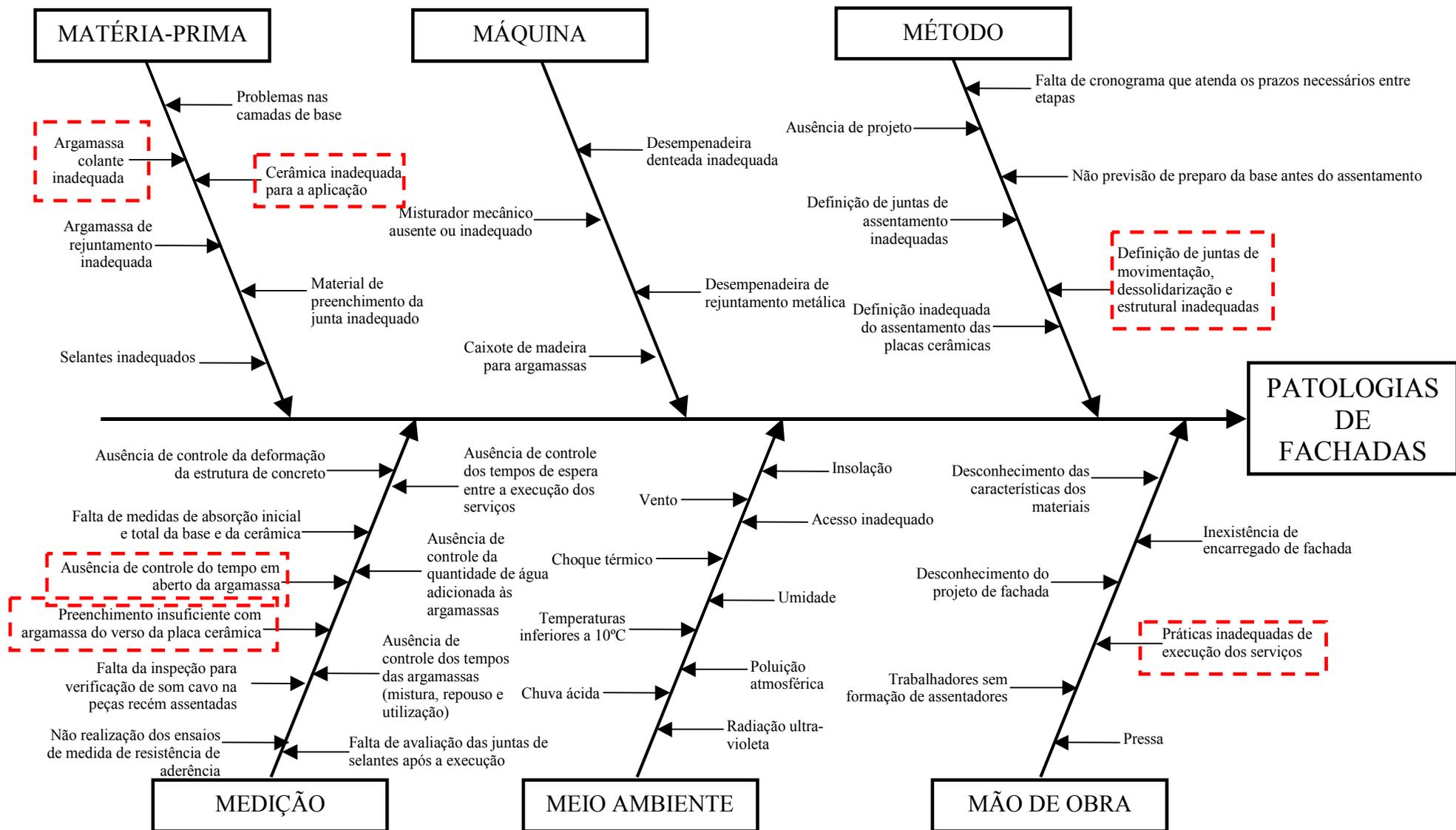


Figura 3.3 – Diagrama de causa e efeito para patologias de fachadas em revestimento cerâmico com aplicação de argamassa colante.

### 3.2. ARGAMASSAS MODIFICADAS COM POLÍMEROS – ARGAMASSAS COLANTES

A utilização de polímeros como modificadores das propriedades de argamassas e concretos não é recente. As primeiras patentes registradas sobre o assunto datam da década de 20. Desde então, muitas pesquisas têm sido conduzidas no estudo e desenvolvimento de argamassas e concretos modificados com polímeros resultando em sistemas que são correntemente utilizados em diversas aplicações na indústria da construção (OHAMA, 1998).

A utilização de polímeros na substituição parcial ou total do cimento hidráulico como ligante em concretos e argamassas convencionais ou para melhoria de propriedades dos produtos à base de cimento forma um grupo de materiais genericamente conhecido como compósitos de concreto-polímero (*concrete-polymer composites*) (OHAMA, 1997).

Os compósitos de concreto-polímero são geralmente classificados em três tipos (OHAMA, 1997):

- Argamassas e concretos modificados com polímeros (*polymer-modified mortar – PMM* e *polymer-modified concrete – PMC*);
- Argamassas e concretos impregnados com polímeros (*polymer-impregnated mortar – PIM* e *polymer-impregnated concrete – PIC*) e
- Argamassas e concretos poliméricos (*polymer mortar – PM* e *polymer concrete – PC*);

Nos PMM e PMC, as argamassas e concretos são obtidos a partir de uma mistura de cimento, agregados, adições e monômeros/polímeros. Alguns autores (IRC, 1994a) utilizam esta denominação para produtos que são fabricados com substituição de 10% a 15% em peso do cimento por polímeros que podem ser monômeros, uma mistura de monômeros e pré-polímeros ou polímeros dispersados (látex), sendo catalisadores adicionados para efetivar a polimerização dos monômeros quando estes são adotados. No entanto, o uso das expressões argamassas e concretos modificados com polímeros é usualmente associada com argamassas e concretos nos quais um polímero é adicionado em qualquer quantidade relativa ao peso do cimento. Os polímeros, neste caso também denominados modificadores do cimento (*cement modifiers*), são látices, polímeros em pó redispersíveis em água, polímeros solúveis em água e polímeros líquidos (OHAMA, 1998). A grande vantagem destes compósitos está associada aos processos envolvidos serem bastante

similares ao utilizados na fabricação de argamassas e concretos convencionais (IRC, 1994a; OHAMA, 1998).

As argamassas e concretos impregnados com polímeros são obtidos pela impregnação de um produto de cimento Portland pré-fabricado com monômeros ou mistura de monômeros e pré-polímeros que são polimerizados *in situ* pela atuação de agentes físicos (radiação, calor, etc.) ou químicos (catalisador, por exemplo). Como os monômeros são introduzidos na porosidade aberta do material, após a polimerização forma-se uma rede contínua de reforço. O material pode ser impregnado apenas na superfície ou em diferentes profundidades dependendo das propriedades desejadas. As principais desvantagens destes compósitos são o custo relativamente elevado e o processo de fabricação muito mais complicado que o dos materiais convencionais (IRC, 1994a).

Concretos e argamassas poliméricos são compósitos em que o ligante consiste inteiramente de um ou mais polímeros. São obtidos, de modo geral, pela mistura de material de preenchimento mineral (areia, pedra britada, calcário, granito, quartzo, etc), monômeros ou pré-polímeros termoplásticos ou termorrígidos, endurecedor (agente de ligações cruzadas), catalisador e aditivos. O uso do polímero em substituição completa ao cimento Portland resulta em um material de custo elevado (5% a 30% do peso total do material é representado pelo polímero) cujo uso deve ser justificado pela necessidade de propriedades superiores, pelo baixo custo de mão de obra e pelas baixas exigências de energia durante o processamento e manipulação (IRC, 1994b).

Um resumo dos tipos de compósitos de concreto-polímero pode ser visualizada na Figura 3.4.

Em função da facilidade de uso e custo, os concretos e argamassas modificados com polímeros são os compósitos de cimento-polímero mais difundidos e as argamassas em estudo neste trabalho se enquadram nesta classificação.

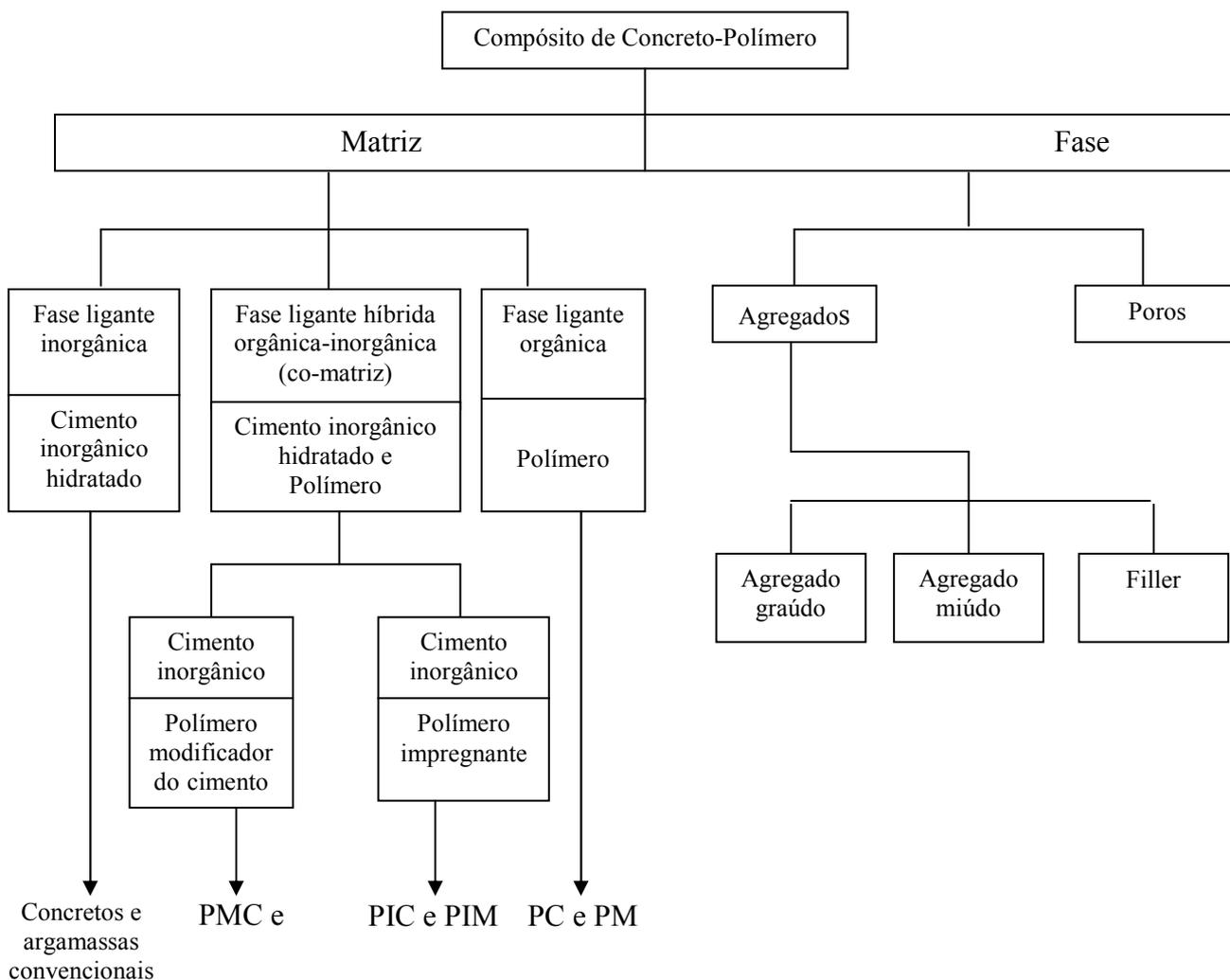


Figura 3.4 – Sistemas e classificações dos compósitos de concreto-polímero (adaptado de (OHAMA, 1997)).

### 3.2.1. Componentes das Argamassas

#### 3.2.1.1. Cimento

##### 3.2.1.1.1. Aspectos Gerais

O cimento Portland é produzido pelo aquecimento de uma mistura de calcário e argila, convenientemente dosada e homogeneizada, em temperaturas da ordem de 1450 °C. Durante a queima, ocorrem reações químicas, fusão parcial do material e a produção dos nódulos do clínquer. O cimento Portland é, então, obtido pela moagem deste clínquer ao qual é adicionado sulfato de cálcio (genericamente denominado gipsita ou gesso) para controle das propriedades de pega e

desenvolvimento das resistências. Em alguns tipos de cimentos, outros materiais podem ser adicionados ao clínquer no estágio de moagem (escória de alto-forno, pozolanas, materiais carbonáticos) (ABCP, 2002; TAYLOR, 2003).

O clínquer tipicamente tem composição na região de 67% de CaO, 22% de SiO<sub>2</sub>, 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3% de outros componentes (MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A cal provém da decomposição do carbonato de cálcio, a sílica, a alumina e o óxido de ferro são originados, sobretudo, da decomposição das argilas. A reação destes materiais durante a queima produz, normalmente, quatro fases principais, denominadas alita, belita, aluminato e ferrita (Tabela 3.2). Diversas outras fases, como os sulfatos alcalinos e o óxido de cálcio, estão também presentes em menores quantidades (TAYLOR, 2003).

A alita é um silicato tricálcico (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) modificado em sua composição e estrutura cristalina por substituições iônicas. É o mais importante constituinte dos cimentos Portland correspondendo a 40% a 70% do clínquer. Estes compostos são os principais responsáveis pelas resistências do cimento, principalmente até os 28 dias (NEVILLE, 1982; TAYLOR, 2003).

A belita representa de 15% a 35% do clínquer do cimento Portland. É um silicato dicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) modificado por substituições iônicas e normalmente encontra-se presente na forma polimórfica β. Apresenta grande contribuição para as resistências do cimento, mas o desenvolvimento dessa resistência se dá de forma mais lenta (NEVILLE, 1982; TAYLOR, 2003).

O aluminato constitui de 5% a 10% da composição do clínquer. É um aluminato tricálcico (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) bastante modificado na sua composição e algumas vezes na estrutura por substituições iônicas. Ele reage rapidamente com a água podendo causar uma indesejável pega rápida a menos que um agente de controle (usualmente gipsita) seja adicionado (TAYLOR, 2003).

A ferrita é um ferro aluminato tetracálcio (Ca<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub>), substancialmente modificado na sua composição pela variação na razão Al/Fe, formando soluções sólidas que variam do Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>15</sub>, que corresponde de 5% a 10% do clínquer. A taxa na qual ele reage com a água é variada dependendo da sua composição e de outras características, mas, em geral, é elevada inicialmente e baixa ou muito baixa em maiores idades (NEVILLE, 1982; TAYLOR, 2003).

Os aluminatos e o óxido férrico encontram-se liquefeitos nas temperaturas de clínquerização e, pelo resfriamento rápido do clínquer, resultam em fases aluminato e ferrita misturada em uma escala de poucos micrometros, com a ferrita formando dendritos ou agulhas em uma matriz de aluminato predominantemente amorfo (NEVILLE, 1982; TAYLOR, 2003).

Tabela 3.2 – Principais compostos do cimento Portland.

Nome	Composto	Fórmula Química		
		Soma dos Óxidos	Óxidos Separados	Fórmula Condensada <sup>a</sup>
Alita	Silicato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Belita	Silicato dicálcico	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato	Aluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferrita	Ferro aluminato tetracálcico	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

<sup>a</sup>C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.1.1.2. Tipos de cimentos existentes no Brasil

Existem no Brasil vários tipos de cimento Portland, diferentes entre si principalmente em função de sua composição. Os principais tipos oferecidos no mercado são (ABCP, 2002):

- Cimento Portland Comum;
- Cimento Portland Composto;
- Cimento Portland de Alto-forno e
- Cimento Portland Pozolânico.

O cimento Portland comum corresponde ao cimento sem qualquer adição ao clínquer além do gesso (CP I) ou com percentuais de adições de até 5% (CP I-S). Já os cimentos Portland compostos são cimentos com adições de escória (CP II-E), pozolana (CP II-Z) e materiais carbonáticos (CP II-F), com composição intermediária entre os comuns e os com adições, nos quais se observam elevados teores de substituição do clínquer por escória (CP III) e material pozolânico (CP IV).

O uso de elevados teores de adições nos cimentos Portland foi estimulado pela redução dos consumos de energia, da emissão de CO<sub>2</sub> e de matérias-primas durante o processo de fabricação do cimento, além disso, permitiria a utilização de rejeitos de outras indústrias (PUERTAS e JIMÉNEZ, 2003).

A Tabela 3.3 apresenta as composições dos cimentos comuns, compostos e com adições. As especificações para os cimentos, segundo as normas brasileiras, são baseadas em exigências químicas e físicas e mecânicas, conforme anotado na Tabela 3.4 e Tabela 3.5, respectivamente.

Tabela 3.3 – Composição de cimentos Portland normalizados no Brasil (ABCP, 2002).

Tipo de cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)				Norma Brasileira
		Clínquer + gesso	Escória Granulada de Alto-Forno (sigla E)	Material Pozolânico (sigla Z)	Material Carbonático (sigla F)	
Comum	CP I	100	-	-	-	NBR 5732
	CP I – S	99-95	1-5			
Composto	CP II – E	94-56	6-34	-	0-10	NBR 11578
	CP II – Z	94-76	-	6-14	0-10	
	CP II – F	94-90	-	-	6-10	
Alto-Forno	CP III	65-25	35-70	-	0-5	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	85-45	-	15-50	0-5	NBR 5736
Alta Resistência Inicial	CP V – ARI	100-95	-	-	0-5	NBR 5733

Tabela 3.4 – Exigências químicas de cimentos Portland normalizados no Brasil (ABCP, 2002).

Tipo de cimento Portland	Resíduo Insolúvel (%)	Perda ao Fogo (%)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	S (%)
CP I	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 1,0	-
CP I-S	≤ 5,0	≤ 4,5			≤ 3,0	
CP II-E	≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0	-
CP II-Z	≤ 16,0					
CP II-F	≤ 2,5					
CP III	≤ 1,5	≤ 4,5	-	≤ 4,0	≤ 3,0	≤ 1,0 <sup>a</sup>
CP IV <sup>b,c</sup>	<sup>d</sup>	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0	-
CP V – ARI	≤ 1,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 3,5	≤ 3,0	-
				≤ 4,5 <sup>e</sup>		

<sup>a</sup> Ensaio facultativo.

<sup>b</sup> A atividade pozolânica do cimento deve ser positiva, determinada conforme NBR 5753.

<sup>c</sup> A atividade do material pozolânico, determinada conforme a NBR 5752, deve ser maior que 75%.

<sup>d</sup> O teor de material pozolânico deve ser determinado pelo ensaio de resíduo insolúvel.

<sup>e</sup> O teor de SO<sub>3</sub> igual a 3,5% aplica-se quando C<sub>3</sub>A ≤ 8,0 e 4,5% quando C<sub>3</sub>A ≥ 8,0%.

Tabela 3.5 – Exigências físicas e mecânicas de cimentos Portland normalizados no Brasil (ABCP, 2002).

Tipo de cimento Portland	Classe	Finura		Tempos de Pega (h)		Expansabilidade (mm)		Resistência à Compressão (MPa)				
		Resíduo na peneira de 75 $\mu\text{m}$ (%)	Área específica ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	início	fim	A frio	A quente	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias <sup>a</sup>
CP I CP I-S	25	< 12,0	$\geq 240$	$\geq 1$	$\leq 10^a$	$\leq 5^a$	$\leq 5$	-	$\geq 8,0$	$\geq 15,0$	$\geq 25,0$	-
	32		$\geq 260$						$\geq 10,0$	$\geq 20,0$	$\geq 32,0$	
	40	< 10,0	$\geq 280$						$\geq 15,0$	$\geq 25,0$	$\geq 40,0$	
CP II-E	25	< 12,0	$\geq 240$	$\geq 1$	$\leq 10^a$	$\leq 5^a$	$\leq 5$	-	$\geq 8,0$	$\geq 15,0$	$\geq 25,0$	-
CP II-Z	32		$\geq 260$						$\geq 10,0$	$\geq 20,0$	$\geq 32,0$	
CP II-F	40		< 10,0						$\geq 280$	$\geq 15,0$	$\geq 25,0$	
CP III	25	$\leq 8,0$	-	$\geq 1$	$\leq 12^a$	$\leq 5^a$	$\leq 5$	-	$\geq 8,0$	$\geq 15,0$	$\geq 25,0$	$\geq 32,0$
	32								$\geq 10,0$	$\geq 20,0$	$\geq 32,0$	$\geq 40,0$
	40								$\geq 12,0$	$\geq 23,0$	$\geq 40,0$	$\geq 48,0$
CP IV	25	$\leq 8,0$		$\geq 1$	$\leq 12^a$	$\leq 5^a$	$\leq 5$	-	$\geq 8,0$	$\geq 15,0$	$\geq 25,0$	$\geq 32,0$
	32								$\geq 10,0$	$\geq 20,0$	$\geq 32,0$	$\geq 40,0$
CP V – ARI		$\leq 6,0$	$\geq 300$	$\geq 1$	$\leq 10^a$	$\leq 5^a$	$\leq 5$	$\geq 14,0$	$\geq 14,0$	$\geq 14,0$	-	-

<sup>a</sup> Ensaios facultativos.

### 3.2.1.1.3. Hidratação do Cimento

O termo hidratação, na química do cimento, indica a totalidade das mudanças que ocorrem quando o cimento anidro é misturado com água. Este cimento reagindo com a água atua como um ligante hidráulico uma vez que as reações ocorrem em extensão e taxas suficientes, os produtos sólidos formados apresentam baixa solubilidade e produzem uma microestrutura que atende a requisitos de resistências mecânicas, estabilidade volumétrica e outras propriedades (TAYLOR, 32).

As reações químicas que ocorrem são geralmente muito complexas não correspondendo simplesmente à conversão dos compostos em seus correspondentes hidratos. Os produtos de hidratação do cimento são os mesmos da hidratação dos componentes individuais em condições similares, com a ressalva que os produtos de reação podem interagir entre si ou com outros componentes do sistema. Os dois silicatos de cálcio são os componentes mais importantes e abundantes no cimento e o comportamento físico do cimento durante a hidratação é semelhante ao desses dois compostos isolados (NEVILLE, 1982).

Os produtos de hidratação dos silicatos de cálcio são silicatos de cálcio hidratados praticamente amorfos, denominados C-S-H, e hidróxido de cálcio. Este silicato de cálcio hidratado obtido apresenta a estrutura de um gel rígido e é uma variedade particular do C-S-H que é um nome genérico para qualquer silicato de cálcio hidratado, com nenhuma composição em particular, o que é indicado pelos traços. Geralmente é utilizado o nome “C-S-H gel” para diferenciar os silicatos hidratados do cimento dos demais. O hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou CH) apresenta uma estrutura em camadas com os átomos de cálcio em posições octaédricas e os oxigênios em posições tetraédricas. As forças de interação entre as camadas são fracas resultando no plano de clivagem (0001) da célula hexagonal. Sob condições ideais de cristalização, CH forma placas hexagonais que com o decorrer da reação formam maciços de forma indefinida, mas mantendo o plano de clivagem característico. CH é freqüentemente descrito através do seu nome mineral, portlandita, e corresponde ao único composto resultante da hidratação do cimento que é solúvel em água, sendo esta solubilidade uma causa de degradação do cimento (PETRUCCI, 1978; TAYLOR, 2003).

A hidratação dos silicatos de cálcio se processa em uma taxa crescente, podendo ter sua velocidade retardada durante um período, chamado de período de indução, o qual acredita-se estar associado à formação de uma fina camada de material depositado sobre a superfície dos grãos que é posteriormente dissolvida pela nucleação e crescimento do C-S-H. Segue-se a este estágio, cuja existência é controversa na ausência de aditivos retardadores, a reação principal que é caracterizada pela dissolução dos silicatos, seguida de precipitação dos produtos, capaz de promover a completa reação dos grãos de silicatos pequenos, e uma reação mais lenta que forma os produtos de hidratação dentro dos contornos dos grãos originais (*inner products*). Estes produtos são resultantes de uma “reação no estado sólido” *in situ* através da difusão de íons  $\text{H}^+$  para o interior dos grãos e de espécies  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Si}^{+4}$  no sentido contrário. Estas espécies ao entrar em solução e juntamente com os íons  $\text{OH}^-$  liberados pelas moléculas de água, precipitam CH e C-S-H nos espaços originalmente preenchidos com água (*outer products*) (NEVILLE, 1982; JENNINGS et al., 1999; TAYLOR, 2003).

Os produtos de hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  e do  $\text{C}_2\text{S}$  são bastante similares sendo as principais diferenças entre estes dois silicatos a velocidade de reação e as quantidades de portlandita formada. A hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  é controlada pela velocidade de difusão dos íons enquanto que o  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  apresenta uma baixa velocidade intrínseca de reação em relação ao silicato tricálcico. Isto se deve ao fato de nestes silicatos dicálcicos os átomos de oxigênio estarem todos ligados a átomos de Si enquanto que os silicatos tricálcicos apresentam os átomos de oxigênio ligados apenas a átomos de cálcio. A

menor eletronegatividade do Ca comparada com a do Si faz com que o C<sub>3</sub>S seja mais reativo que o β-C<sub>2</sub>S (NEVILLE, 1982; TAYLOR, 2003).

No que diz respeito à quantidade de portlandita resultante, supondo a formação de um composto hidratado com a fórmula C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>8</sub> (Ca/Si = 1,5: os valores usualmente obtidos estão entre 1,5 e 2,0), ter-se-iam as seguintes reações para a hidratação dos silicatos de cálcio:



A partir destas reações é possível verificar que a quantidade de hidróxido de cálcio formada na hidratação do C<sub>3</sub>S é maior que a obtida a partir do C<sub>2</sub>S (NEVILLE, 1982; TAYLOR, 2003).

A reação do C<sub>3</sub>A puro com a água é bem violenta e conduz ao imediato enrijecimento da pasta de cimento conhecida como pega instantânea. A adição do gesso visa solucionar este problema, retardando a reação do C<sub>3</sub>A. Este efeito do gesso tem sido atribuído, principalmente, à formação de uma camada protetora de etringita ou outros materiais. Em presença de sulfato de cálcio, estudos mostraram que a reação do C<sub>3</sub>A com a água ocorre em dois estágios ambos exotérmicos. Em um primeiro momento (30 primeiros minutos) forma-se etringita, fase do tipo AFt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tri) de fórmula [Ca<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>.(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O ou C<sub>3</sub>A.3CaSO<sub>4</sub>.32H<sub>2</sub>O. Em um segundo estágio, 24 a 48 horas após o contato da água com o C<sub>3</sub>A, a reação prossegue sendo formadas fases do tipo AFm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mono). As reações observadas podem ser representadas pelas seguintes equações:



Onde  $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$  e a fase C<sub>4</sub> $\bar{\text{A}}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$  é um tipo de monosulfato também denominados de monosulfoaluminatos ou cálcio sulfoaluminato de baixo sulfato (NEVILLE, 1982; TAYLOR, 2003).

Os produtos da hidratação da ferrita são similares aos do aluminato. Inicialmente são formados cristais de fases AFt, sendo estas mais tarde substituídas por fases de AFm, similar ao C<sub>3</sub>A. Ambos

produtos contêm íons  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$  que tendem a sofrer outras mudanças resultando em fases hidrogranada (fases com estrutura relacionada com a granada –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  – modificada pela omissão de um ou todos os silícios, sendo a carga final balanceada pela substituição de cada átomo de oxigênio ao qual ele estava ligado por hidroxila) (TAYLOR, 2003).

Na hidratação de uma pasta de cimento propriamente dita, estarão presentes grãos de cimento constituídos das diversas fases que compõem o clínquer. As reações de hidratação irão ocorrer de forma similar ao observado nos componentes separados com algumas pequenas modificações. A Figura 3.5 mostra a seqüência de transformações pelas quais um grão de cimento passa durante a hidratação segundo modelo proposto por TAYLOR (2003). É interessante considerar a hidratação em termos de três estágios: inicial (da mistura da água até 3 horas), intermediário (entre 3 e 24 horas após a mistura) e final (a partir de 24 horas), envolvendo as seguintes transformações/reações:

- Estágio Inicial: observa-se a formação de uma camada de gel ou membrana sobre as superfícies dos grãos logo após a mistura, menos visível em pastas de cimento com a/c normais. Esta camada é provavelmente amorfa, coloidal rica em alumina e sílica, mas também com significantes quantidades de cálcio e sulfato, variando em função da superfície na qual está depositada. Com aproximadamente 10 minutos, cilindros curtos e espessos de fase AFt são vistos na superfícies dos grãos e também mais afastados, nucleando na superfície externa do gel ou na solução, respectivamente. Com a secagem, a camada de gel retrai e os cristais de AFt retrocedem para a superfície dos grãos de cimento;
- Estágio Intermediário: nesta etapa cerca de 30% do cimento reage. Ele coincide com o período de elevado calor de hidratação e é caracterizado pela rápida formação do C-S-H e CH. O C-S-H formado forma uma camada em torno dos grãos de cimento e, possivelmente, nucleia sobre os bastões de AFt. Uma quantidade significativa é formada em 3 horas e os grãos estão completamente cobertos em 4 horas após o preparo da pasta. Esta casca cresce para fora e com cerca de 12 horas ela apresenta espessura de 0,5 a 1,0  $\mu\text{m}$  e começa a coalescer com os produtos de hidratação dos grãos adjacentes. Neste momento da hidratação, chamado ponto de coesão, a fratura através dos produtos de hidratação começa a suplantar a fratura entre os produtos, coincidindo com a máxima liberação de calor e caracterizando o fim da pega. Nesta etapa também é observada a ocorrência de um espaço vazio (“casca vazia”) entre os produtos de reação e a superfície do cimento não hidratado de espessura inferior a 1  $\mu\text{m}$  e preenchida com uma solução de concentração elevada, que pode migrar através da camada ainda porosa dos

produtos de hidratação já formados (*outer C-S-H*), indicando que nesta etapa os produtos são formados por mecanismos de dissolução e precipitação. Próximo ao fim deste período, ocorre um novo crescimento de cristais se AFt, mais aciculares que os anteriormente formados e com comprimento de até 10  $\mu\text{m}$ .

- Estágio Final: com a redução da permeabilidade da casca de produtos hidratados, C-S-H começa a se depositar dentro dos contornos originais dos grãos de cimento (*inner C-S-H*) avançando de forma mais rápida que a retração do grão o que favorece o preenchimento da casca vazia. Após o preenchimento desta região, as reações de hidratação prosseguem de forma mais lenta através de “reações no estado sólido”. Grãos menores que 5  $\mu\text{m}$  parecem reagir completamente antes do fim do período intermediário e antes que produto de hidratação tenha se depositado no interior da casca, gerando espaços vazios, denominados grãos de Hadley. Os produtos de hidratação destes grãos tendem a se fundir com o dos grãos maiores, nos quais as cascas vazias tendem a desaparecer após aproximadamente 7 dias. Neste momento, os produtos de hidratação apresentam da ordem de 8  $\mu\text{m}$  de espessura consistindo principalmente de material depositado no interior do grão. A queda na concentração do íon  $(\text{SO}_4)^{2-}$  dentro dos produtos de hidratação faz com que a reação do aluminato prossiga com a formação de fases AFm nas quais as fases AFt presentes também se convertem. Fases AFt podem persistir quando precipitados fora dos contornos dos produtos de hidratação.

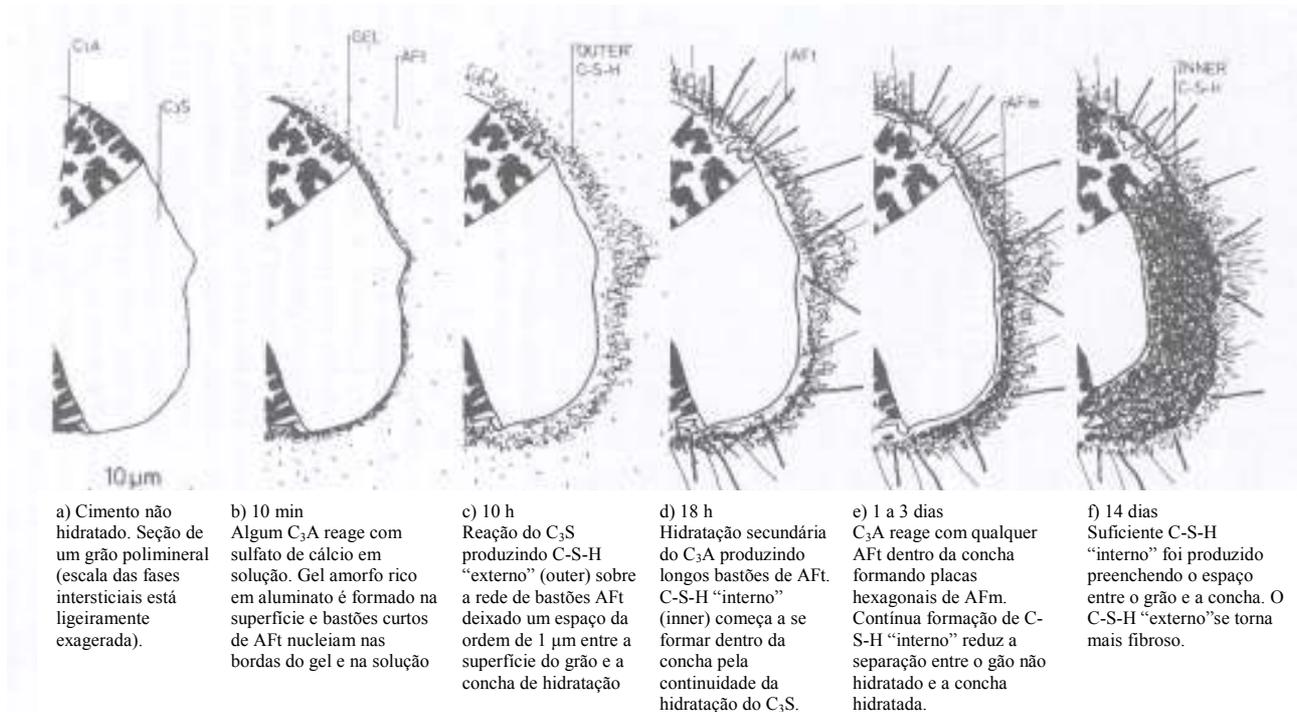


Figura 3.5 – Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland (TAYLOR, 2003).

A Figura 3.6 mostra graficamente a evolução na formação dos compostos e a redução na porosidade resultantes da hidratação do cimento enquanto que a Figura 3.7 mostra a composição da pasta de cimento em diversos estágios da hidratação.

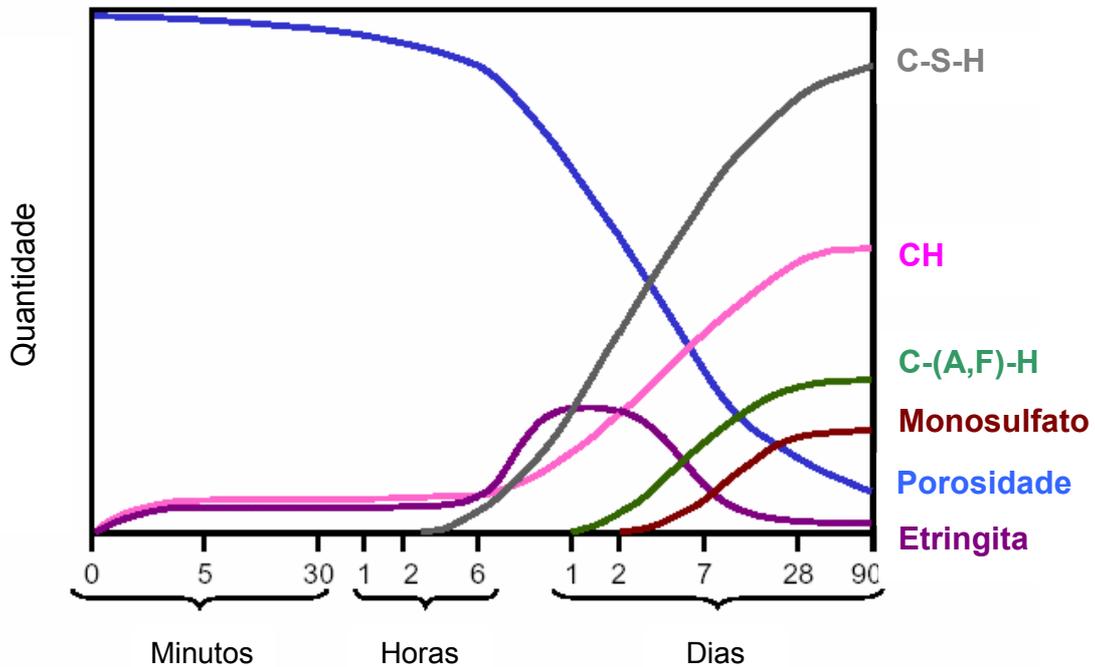


Figura 3.6 – Formação dos produtos de reação ao longo do tempo (KURTIS, 2004).

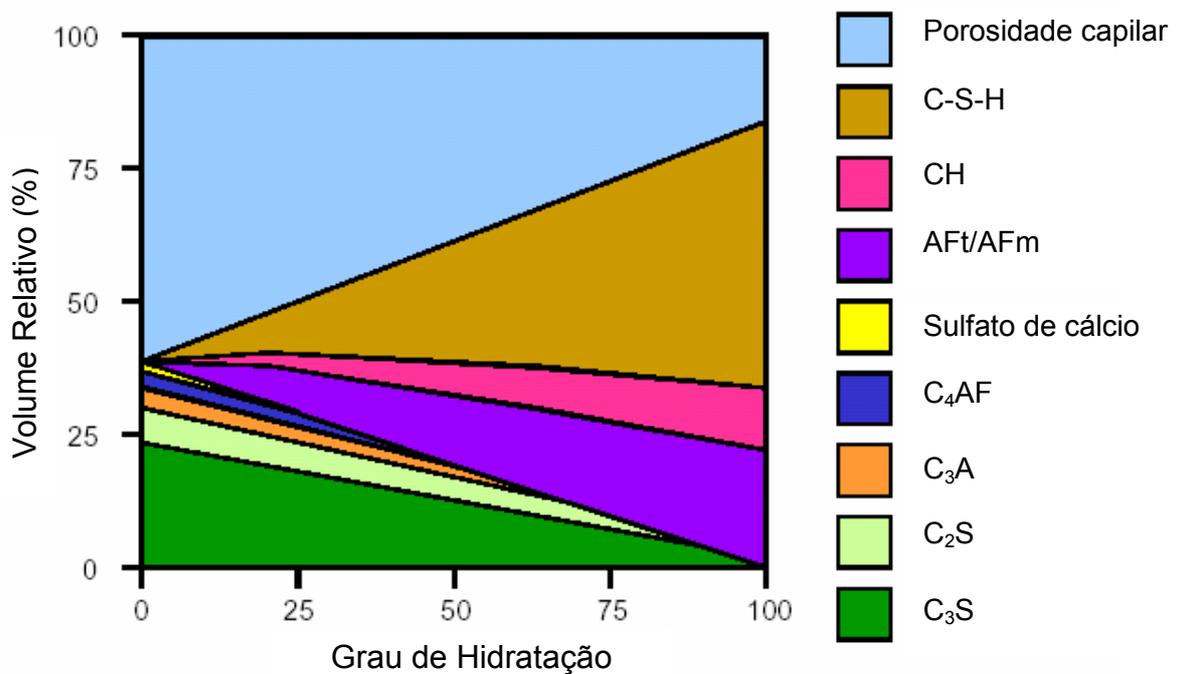


Figura 3.7 – Composição da pasta de cimento em diversos estágios de hidratação (KURTIS, 2004).

### **3.2.1.2. Agregados**

Os agregados utilizados em argamassas são os agregados miúdos. Agregado miúdo é todo o material que em função das suas dimensões é passante na peneira 4,8 mm (nº 4) e retido na peneira 0,15 mm (nº 100).

Estes agregados, genericamente denominados areias, podem ser de origem natural ou industrializados. Os agregados naturais são aqueles que já se encontram em forma particulada na natureza, pela ação do intemperismo e de abrasão, enquanto que os industrializados, também denominados artificiais, têm a sua composição particulada obtida por processos industriais (NEVILLE, 1982; BAUER, 1987).

A areia natural tem sido a principal fonte de agregados miúdos para a indústria da construção civil. Esta areia é uma rocha sedimentar não consolidada, de grãos, em geral, quartzosos ocorrendo naturalmente em diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2 mm (SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1987; BAUER, 1987).

A extração de areia em rios (areia de rio) e baixadas (areia de cava) chega a 320 milhões de metros cúbicos por ano. No entanto, atualmente, verificam-se dois importantes aspectos que estão dificultando a sua exploração e elevando os seus custos. Inicialmente, têm-se os impactos ambientais e de saúde pública desta atividade. A retirada de areia do fundo de um rio implica em agressão à sua calha natural, aumentando a sua vazão e acelerando o processo de erosão de suas margens. A extração em baixadas resulta em cavas que permitem o acúmulo de água favorecendo o desenvolvimento de mosquitos vetores de doenças. O segundo aspecto diz respeito à dificuldade de obtenção de areia natural de qualidade e à proibição de extração em algumas áreas. Estes fatores estão gerando a necessidade da extração da areia em lugares mais distantes dos principais centros de consumo, elevando os gastos com o seu transporte, que correspondem a cerca de 70% do custo final da areia (CETEM, 2004).

Os agregados miúdos de pedra britada (pó-de-pedra e areia de brita), rejeitos da exploração das pedreiras, são os agregados artificiais atualmente mais utilizados. Seu uso além de reduzir os problemas associados à extração da areia natural, soluciona o problema da disposição final destes

resíduos que chegam a 20% do material processado e cuja disposição acarreta danos ao meio ambiente, a saber, alteração da paisagem, inutilização do solo para a agricultura e o assoreamento de rios (CETEM, 2004).

Várias são as rochas aptas a serem exploradas para a produção de agregados industrializados, sendo, portanto, a matéria-prima destes função da rocha existente na região. Dentre as rochas mais comumente exploradas têm-se os granitos, os basaltos, os gnaisses, os calcários e os arenitos (BAUER, 1987).

Os agregados que durante muito tempo foram considerados materiais inertes de argamassas e concretos hoje são vistos com outros olhos em função da influência das suas propriedades nas propriedades do sistema em que são utilizados. Dentre as propriedades dos agregados que exercem mais influência nas argamassas, inclusive nas argamassas colantes, destacam-se a distribuição granulométrica e a forma e textura dos grãos.

#### *3.2.1.2.1. Distribuição Granulométrica*

A distribuição granulométrica corresponde à determinação da proporção percentual, em relação à massa total, dos diferentes tamanhos de grãos que se encontram constituindo o material em análise. A granulometria do agregado influencia a trabalhabilidade, a densidade, a segregação e as características de acabamento das argamassas, além dos teores de água e cimento necessários.

A avaliação da distribuição granulométrica é feita através da NBR 7217/82 (Agregados – Determinação da composição granulométrica (ABNT, 1982)) que utiliza uma série de peneiras e determina o percentual de material retido em cada uma das peneiras. Em função destas quantidades é possível determinar a curva de distribuição granulométrica (Abertura de Peneiras – escala logarítmica X Porcentagem Acumulada Passante) e classificar a areia dentro de quatro zonas: muito fina, fina, média e grossa, conforme limites fornecidos nesta mesma norma. Pode-se, ainda, calcular alguns parâmetros utilizados para a caracterização da argamassa (ABNT, 1982):

- Dimensão máxima característica: grandeza associada à distribuição granulométrica do agregado correspondente à abertura nominal (em mm) da malha da peneira da série normal ou intermediária, na qual o agregado apresenta uma porcentagem retida acumulada igual ou

imediatamente inferior a 5%. Como o próprio nome diz dá uma idéia do tamanho máximo do agregado (SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1987);

- Módulo de Finura: soma das porcentagens retidas acumuladas em massa de um agregado nas peneiras da série normal dividido por 100. Embora não represente a distribuição granulométrica como um todo é uma indicação do tamanho médio do agregado, sendo tanto maior quanto mais grosso é o agregado. Este parâmetro é muito utilizado para controlar variações nos agregados de uma mesma fonte (NEVILLE, 1982; SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1987).

### 3.2.1.2.2. Forma e Textura

A forma e a textura de um agregado influenciam diretamente na compactidade e na trabalhabilidade das argamassas, além de poderem influenciar na durabilidade e resistência. Estes parâmetros podem ser determinados através da NBR 7389/92 (Apreciação petrográfica de materiais naturais para utilização como agregado em concreto, (ABNT, 1992)) que compara os grãos com figura que contem formas padrões dos grãos (Figura 3.8). O resultado será obtido de acordo com os graus de esfericidade (alto ou baixo) e grau de arredondamento (SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1987; ARAUJO e TRISTÃO, 2001; ABNT, 1992).

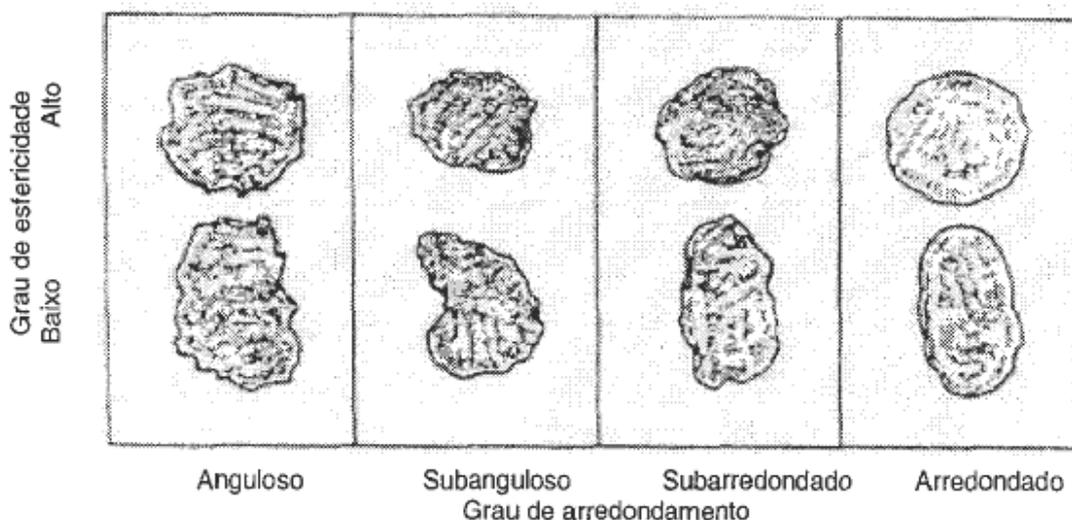


Figura 3.8 – Avaliação visual dos graus de esfericidade e arredondamento (ABNT, 1992).

A esfericidade é definida como função da relação entre a área da superfície da partícula e o seu volume. Elevados valores de esfericidade, encontrados, por exemplo, em partículas alongadas e lamelares, reduzem a trabalhabilidade. O arredondamento representa a agudeza ou angulosidade das arestas ou cantos de uma partícula, sendo adotada a classificação em anguloso (pouca evidência de

desgaste), subanguloso (algum desgaste, faces inalteradas), subarredondado (desgaste considerável, faces com área reduzida) e arredondado (quase nenhuma face original). Estes dois aspectos de forma dependem do tipo da rocha mãe e das ações de desgaste a que a partícula foi submetida, naturais ou artificiais (NEVILLE, 1982).

A textura superficial do grão pode ser classificada como polidos ou rugosos. A luz refletida é um indicativo da superfície lisa e polida enquanto a sua difusão indica superfície fosca. Esta textura superficial depende da dureza, tamanho das partículas e características dos poros da rocha mãe, bem como das ações sobre a superfície dos grãos no sentido de torná-las mais lisas ou ásperas (NEVILLE, 1982; ARAUJO e TRISTÃO, 2001).

Como conhecimento geral, consideram-se os agregados naturais de rio arredondados e lisos, devido ao atrito das partículas durante o transporte, enquanto os agregados artificiais apresentam grãos angulosos. Estudo recente indicou que os grãos de areia natural de rio apresentam superfície rugosa, formato mais alongado e arestas angulosas a subarredondadas. Grãos mais lisos e esféricos foram encontrados nas areias de praias e dunas (ARAUJO e TRISTÃO, 2001).

### ***3.2.1.3. Polímeros Modificadores de Argamassas***

Diversos são os tipos de aditivos poliméricos disponíveis utilizados para produção de compósitos baseados no cimento Portland (OHAMA, 1998). Para modificação de argamassas, no entanto, é verificado, principalmente, o uso dos polímeros poli(acetato de vinila) (PVAc), poli(álcool vinílico) (PVA), poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), poli(estireno-co-butadieno) (SBR), poli(estireno-co-acrílico) (PEA), poli(acetato de vinila-co-versatato de vinila) (VA/VeoA) e poli(etileno-teracetato de vinila-ter-cloreto de vinila) (EVAVC) (OHAMA, 1998; PAKUSCH et al., 2004; GOMES e FERREIRA, 2005; JENNI et al., 2005; ROTTSTEGE et al., 2005; UTIDA et al., 2005).

Estes polímeros são utilizados em argamassas na forma de latexes como dispersões poliméricas aquosas ou de polímeros em pó redispersíveis. Dentre os polímeros listados, apenas o PVA é um polímero solúvel em água.

As dispersões poliméricas aquosas ou látices poliméricos consistem de pequenas partículas de polímero (0,05 – 5  $\mu\text{m}$ ) dispersas em água, usualmente obtidas por polimerização por emulsão. O total de sólidos destes materiais, incluindo polímeros e aditivos, está compreendido entre 40-50%,

em peso. A maior parte destes látices são baseados em elastômeros e em polímeros termoplásticos que formam filmes contínuos após a sua secagem.

Os polímeros redispersíveis em pó são obtidos a partir de uma polimerização por emulsão seguida de um processo de secagem em um atomizador de partículas (spray-drier), que permite a remoção da água deixando o polímero na forma de um pó. Durante o processo podem ser adicionados agentes para correção de pH e viscosidade, bactericidas, anti-espumantes, agentes de secagem, agentes que impedem o empacotamento das partículas (argila, sílica ou carbonato de cálcio), dentre outros. Devido à ação dos surfactante utilizados no processo de emulsão e secagem (usualmente PVA), quando o polímero é colocado na água sob agitação ele se redispersa com a fragmentação das partículas, fazendo com que estas adquiram menores tamanhos da ordem de 1 – 10  $\mu\text{m}$ . Em seguida com a posterior saída da água, as partículas coalescem formando o filme polimérico (OHAMA, 1998; SILVA e ROMAN, 2001; PAKUSCH et al., 2004). Uma representação esquemática e uma imagem de microscopia de fluorescência (Figura 3.9) exemplificam os conceitos de tamanho de partícula do polímero em pó e do látex correspondente após redispersão.

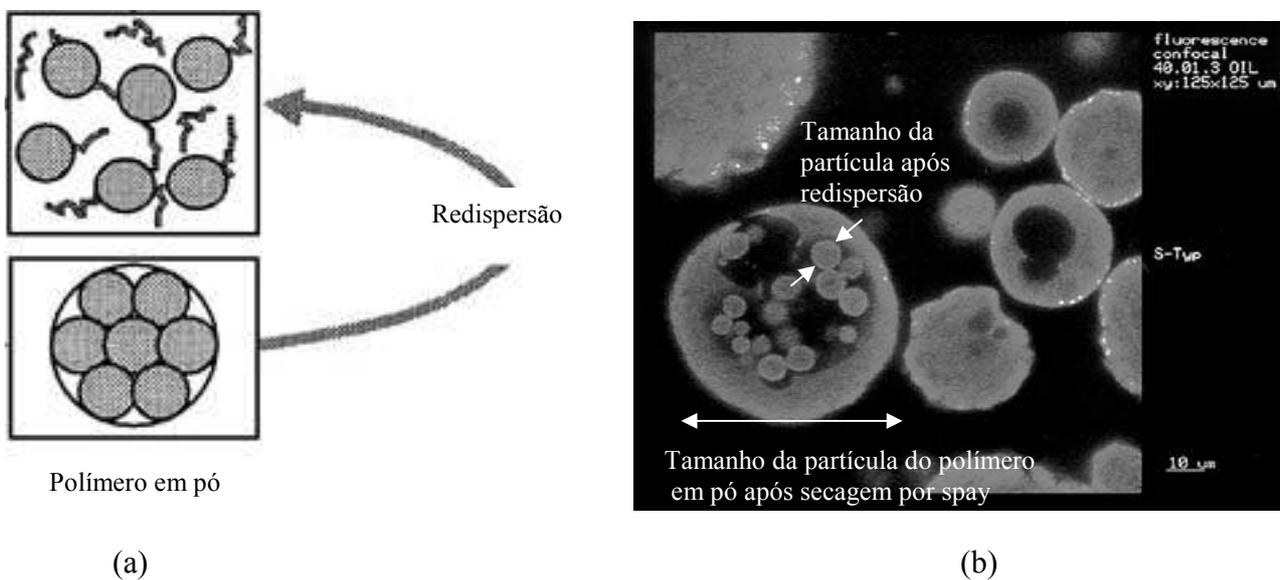


Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de redispersão (a) e imagem de microscopia de fluorescência para um polímero em pó redispersível (b) (PAKUSCH et al., 2004).

Polímeros solúveis em água são aditivos que são adicionados na forma de pó ou de soluções aos concretos e argamassas durante a mistura. Seu principal efeito é um aumento da trabalhabilidade devido à atividade superficial destes polímeros. Outro importante efeito é o aumento da retenção de água favorecida pelo aumento da viscosidade da fase que contém a água, bem como pela formação

de um filme fino impermeável sobre esta fase. De modo geral, os polímeros solúveis em água contribuem de forma pouco significativa para o aumento da resistência (OHAMA, 1998).

### **3.2.2. Propriedades das Argamassas e Efeito dos Aditivos Poliméricos nas Propriedades das Argamassas**

A adição de polímeros em sistemas cimentícios influencia diversos aspectos no estado fresco e endurecido das pastas, argamassas e concretos. Algumas das propriedades nas quais a adição polimérica tem maior influência estão anotadas a seguir.

#### **3.2.2.1. Propriedades no Estado Fresco**

##### *3.2.2.1.1. Consistência*

A consistência é a propriedade da argamassa pela qual esta tende a resistir à deformação. As argamassas são classificadas segundo a consistência em secas, plásticas e fluidas, dependendo da quantidade de pasta de aglomerante que envolve os agregados (CINCOTTO, 1995). A consistência das argamassas, no entanto, pode ser alterada sem variação nos teores de cimento e de água utilizados através da utilização de aditivos.

De modo geral, as argamassas modificadas com polímeros apresentam uma maior fluidez do que uma argamassa não modificada para um mesmo traço e fator água/cimento ( $a/c$ , razão entre o peso da água e o peso do cimento), sendo o aumento de fluidez tanto maior quanto a adição de polímero (medida através da razão em peso de teor polímero/cimento –  $p/c$ ). O aumento da consistência depende também do tipo de polímero utilizado, sendo que para alguns polímeros não é verificado este aumento de fluidez (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; BUREAU et al., 2001; WU et al., 2002).

Esta alteração da consistência é normalmente associada aos efeitos dispersantes promovidos pelos surfactantes utilizados nos latexes poliméricos ou mesmo pelos próprios polímeros apresentarem carga superficial. Outros fatores que favorecem o aumento de fluidez é o formato das partículas poliméricas e a incorporação de ar durante a mistura (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; KIM e ROBERTSON, 1998; OHAMA, 1998; BUREAU et al., 2001).

Em consequência disto, as argamassas utilizadas podem ter o teor de água dosado de duas diferentes formas: mantendo o fator  $a/c$  constante para obter hidratação similar da pasta de cimento ou fixando

uma consistência da pasta e ajustando o fator a/c (mais utilizado e capaz de reduzir a retração na secagem) (BUREAU et al. 2001).

#### 3.2.2.1.2. *Retenção de água*

A retenção de água é a capacidade da argamassa fresca de manter a sua consistência ou trabalhabilidade quando sujeita a solicitações que provocam a perda de água (evaporação, sucção, absorção pelo componente) (CINCOTTO, 1995).

As PMM apresentam um aumento de retenção de água quando comparado com argamassas convencionais, sendo o aumento da retenção de água tanto maior quanto o fator p/c e dependente do tipo de polímero. Dentre as razões que podem explicar este efeito, tem-se, inicialmente, as propriedades hidrofílicas dos látices e de alguns polímeros. Outro aspecto é a inibição da saída da água pelo efeito de selagem dos poros pela formação de filme polimérico e pelo aumento da viscosidade da fase líquida pela adição do polímero (CHANDRA e FLODIN, 1987; AFRIDI et al., 1995; OHAMA, 1998).

Esta maior retenção de água favorece a hidratação do cimento e inibe a saída da água da pasta quando em contato com substratos muito porosos.

#### 3.2.2.1.3. *Teor de ar incorporado*

O ar incorporado corresponde aos vazios formados pela entrada de ar observados no interior da argamassa.

Na maioria das argamassas modificadas com polímeros, o teor de ar incorporado é maior quando comparadas com argamassas sem adição de polímeros. O fenômeno de incorporação de ar é ocasionado principalmente pelo processo de mistura mecânica que introduz ar na argamassa, sendo o mesmo processo de mistura favorável à remoção deste ar incorporado na medida em que ele promove a fusão das pequenas bolhas, formando bolhas maiores que apresentam maior tendência à flutuação sendo, então, carregadas para a superfície da argamassa onde se rompem. Nas PMM, devido à presença dos surfactantes as bolhas formadas são pequenas e estáveis dificultando a sua remoção (KIM e ROBERTSON, 1997; OHAMA, 1998).

O teor de ar incorporado nas argamassas, apesar de favorecer a sua trabalhabilidade, atua de forma desfavorável em relação às resistências mecânicas. A utilização de agentes anti-espumantes é comum nas argamassas poliméricas no sentido de reduzir a estabilidade das bolhas, bem como foram desenvolvidos estudos que visam reduzir o ar incorporado através do modo de preparo de argamassa (AFRIDI et al., 1994; KIM e ROBERTSON, 1997; KIM e ROBERTSON, 1998; OHAMA, 1998; SCHULZE e KILLERMANN, 2001; WU et al., 2002)..

### **3.2.2.2. *Propriedades no Estado Endurecido***

#### **3.2.2.2.1. *Resistências à Compressão e à Tração***

A resistência mecânica das argamassas diz respeito à capacidade destas argamassas resistirem às tensões de tração, compressão ou cisalhamento às quais o material pode estar sujeito durante a sua utilização (CINCOTTO, 1995).

Em geral, argamassas modificadas com polímero apresentam uma melhoria das propriedades mecânicas de tração e flexão, quando comparadas com as argamassas tradicionais, e redução da resistência à compressão, considerando uma mesma razão água/cimento. (OHAMA, 1997; OHAMA, 1998).

A redução na resistência à compressão pode ser diretamente inferida a partir do aspecto de compósito das PMM, considerando-se que os polímeros são macios e de menor resistência à compressão que as argamassas e pelo teor de ar incorporado elevado das PMM. Uma melhoria nas propriedades de compressão pode ser observada quando se comparam argamassas de mesma consistência obtidas pela redução no teor água cimento na argamassa modificada com polímero, o que reduz a porosidade capilar do sistema e desloca a curva de distribuição de tamanho de poros para menores valores de diâmetro do poro. É importante observar também que quando se compara a resistência à compressão de uma PMM com a argamassa tradicional correspondente estarão sendo comparados produtos com diferentes graus de hidratação da parte cimentícia que é a responsável por esta resistência, podendo este fator também contribuir para menores valores (AFRIDI et al., 1994; BUREAU et al., 2001; SCHULZE e KILLERMANN, 2001).

Em relação às resistências à tração/flexão, pelo mecanismo paralelo de compósito, espera-se o aumento destas resistências muitas vezes observado, uma vez que a resistência do material

polimérico à tração é usualmente superior à argamassa. Além disso, o polímero aumenta a resistência entre a matriz de cimento e os agregados e tende a pontear e reforçar microfissuras e cavidades, além de reforçar os planos de clivagem do CH (ISEMBURG e VANDERHOFF, 1974; AFRIDI et al., 1974; SAKAI e SUGITA, 1995; AFRIDI et al., 2001; SCHULZE e KILLERMANN, 2001; SILVA e ROMAN, 2001; AFRIDI et al., 2003).

No entanto, o desenvolvimento desta propriedade é um pouco mais complicado dependendo de diversos aspectos. Inicialmente, principalmente para menores teores de adições de polímero (até 5% p/c), muitas vezes não é observado o aumento das resistências. Isto é justificado em termos do teor de ar incorporado das PMM, da quantidade de polímero não ser suficiente para conduzir à formação de um filme contínuo e do retardo das reações de hidratação do cimento (GODOY e BARROS, 1999; AFRIDI et al., 2003; BEELDENS et al., 2003). Para razões p/c maiores que 5% começa a ser observado um aumento da resistência à tração/flexão, obtendo-se os maiores valores de resistência com adições da ordem de 15% a 20%. O aumento das resistências é principalmente associado à formação de um filme contínuo de polímero reforçando a matriz cimentícia enquanto que a redução da resistência observada por alguns autores para valores mais elevados foi justificada como sendo possivelmente devida à percolação da fase polimérica conduzindo a um compósito menos resistente (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; OLIVEIRA e BAUER, 1999; ROSSIGNOLO e AGNESINI, 1999; BEELDENS et al., 2003). Uma outra justificativa para a redução das resistências é a consideração que o mecanismo de compósito nas PMM é do tipo de reforço de particulado, de modo que em maiores relações p/c o caminho médio livre seria reduzido complicando o curso da propagação da fissura na pasta endurecida (SAKAI e SUGITA, 1995). É importante observar que a formação do filme e o desenvolvimento da resistência à flexão/tração é extremamente dependente das condições de cura, do tipo de modificador, da forma em que ele foi introduzido (aquosa ou pó para os látices), homogeneidade de dispersão dos polímeros na matriz, podendo influenciar diretamente nos resultados obtidos nos experimentos e, além disso, os resultados também são muito influenciados pela fração de cada um dos polímeros nos co-polímeros (OHAMA, 1998; AFRIDI et al., 2003; BEELDENS, 2003).

#### 3.2.2.2.2. *Resistência de Aderência*

Resistência de aderência é a propriedade no estado endurecido de papel fundamental no desempenho do revestimento associada ao seu comportamento para resistir às tensões que surgem na interface do revestimento com os componentes da base (CINCOTTO, 1995). As argamassas

modificadas com polímeros, especialmente na forma de latexes, apresentam maior resistência à aderência que as argamassas convencionais (OHAMA, 1998; CESTARI e PAULON, 1999; OLIVEIRA e BAUER, 1999; ROSSIGNOLO e ACNESINI, 1999; BUREAU et al., 2001).

A resistência de aderência é função de diversos fatores externos às argamassas, a saber: porosidade, absorção de água, resistência mecânica e textura superficial da base, bem como da execução do revestimento, das condições de cura e do método de ensaio aplicado. Depende, ainda, de fatores internos, como teor de aglomerante, fator água/cimento e polímero/cimento, composição, retenção de água, consistência e teor de ar incorporado. O aumento da resistência observado nas PMM em relação às argamassas sem modificação é associado à melhoria de propriedades globais da argamassa e à maior adesão dos aditivos poliméricos (CHEW, 1992; AFRIDI et al., 1995; CINCOTTO, 1995; OHAMA, 1998; CESTARI e PAULON, 1999; OLIVEIRA e BAUER, 1999; ROSSIGNOLO e AGNEZINI, 1999; SCHULZE, 1999). Maiores detalhes sobre o mecanismo de aderência das argamassas modificadas com polímeros estão no item 3.3.

### **3.2.3. Formação do Filme Polimérico**

É bem conhecido que uma adequada formação do filme é crítica para a obtenção de uma boa performance final do filme obtido a partir de uma dispersão polimérica. O processo de formação de filme pode ser dividido em diversos estágios conforme ilustrado na Figura 3.10 (STEWART et al., 2000; BUCKMANN et al., 2001).

De forma resumida, pode-se dizer que a formação de um filme de látex resulta da coalescência das partículas de látex individuais, isto é resulta da compactação, deformação, coesão e interdifusão das cadeias poliméricas. As partículas são normalmente mantidas afastadas por forças estabilizadoras (eletrostáticas e/ou estéricas), resultantes de grupos terminais carregados ou surfactantes adsorvidos. A formação do filme se inicia quando duas partículas têm energia suficiente para superar estas forças de repulsão, o que ocorre quando a temperatura é elevada o bastante para promover suficiente movimento Browniano das partículas ou se forças adicionais estão trabalhando na fase líquida que envolve as gotas poliméricas, geralmente evaporação, ajudada no caso das PMM pela remoção da água para a hidratação do cimento (STEWART et al., 2000; BEELDENS et al., 2003).

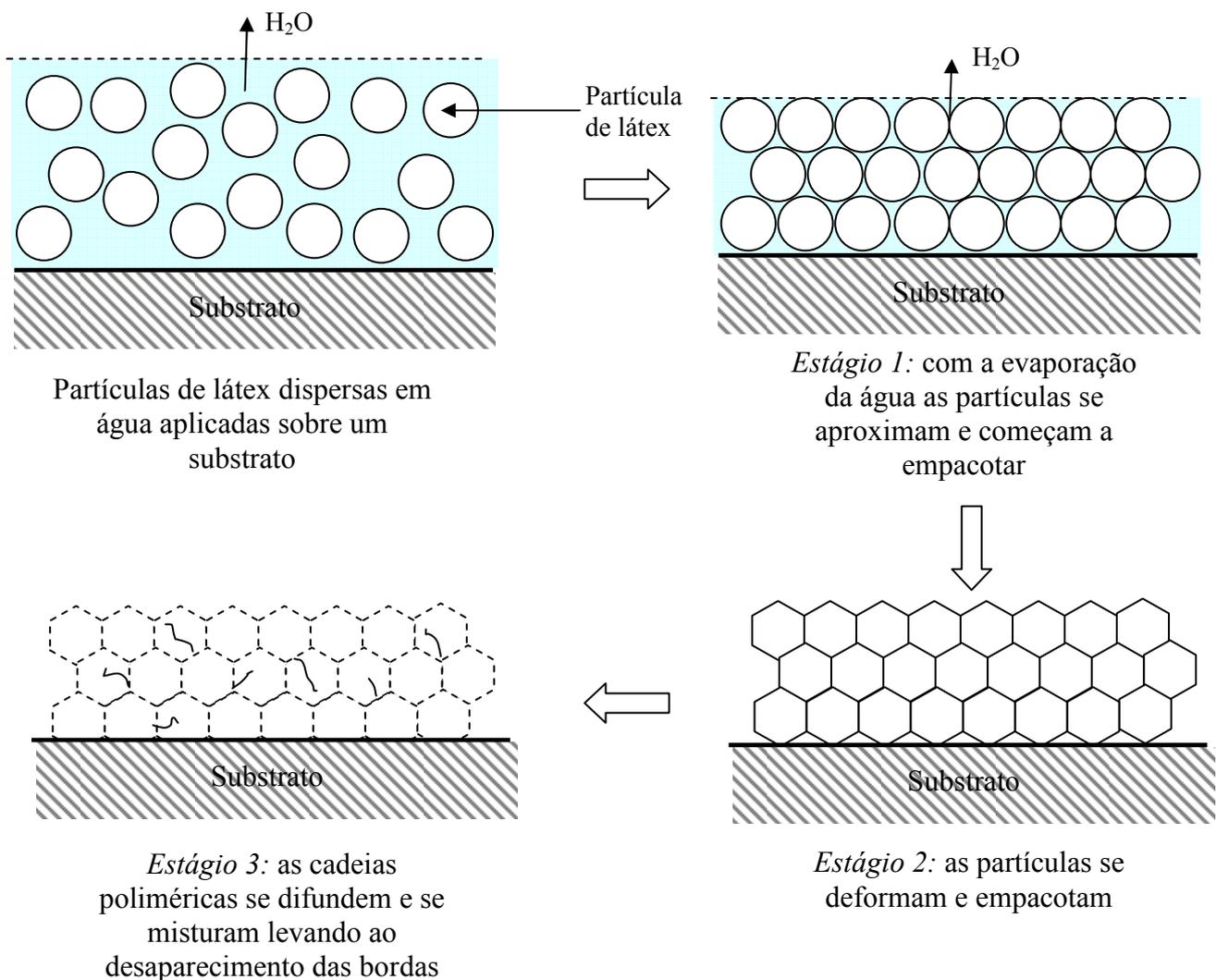


Figura 3.10 – Etapas da formação do filme polimérico em uma dispersão aquosa tipo látex acrílico (adaptado de (BUCKMANN et al., 2001).

A formação de um filme contínuo (transparente e sem fissuras) é dependente da Temperatura Mínima de Formação de Filme (MFFT – *Minimum Film Formation Temperature*) que por sua vez depende do módulo de elasticidade (resistência à deformação da partícula). Considerando estes aspectos pode-se concluir que a MFFT é próxima da temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ), que é a temperatura na qual a resistência à deformação do polímero cai de forma significativa, apesar de alguns polímeros apresentarem valores de MFFT acima e abaixo de  $T_g$  (STEWART et al., 2000).

Se o filme é aplicado em temperaturas acima da MFFT, então a deformação e coesão das partículas poliméricas podem ocorrer. Caso contrário, em temperaturas inferiores, forma-se um filme descontínuo e friável ou apenas a compactação do pó, geralmente opaco pelo espalhamento da luz

promovido nos vazios entre as partículas. Utilizando esta idéia, têm-se os látices poliméricos não formadores de filme que são aqueles obtidos abaixo da MFFT. É interessante observar que para temperaturas elevadas, as partículas podem apresentar energia suficiente para superar a natural repulsão e a formação de filme ocorrer sem que as partículas estejam completamente ordenadas (STEWART et al., 2000).

A formação do filme polimérico na presença de material cimentício foi recentemente reavaliada (BEELDENS et al., 2003). Alguns fatores importantes foram considerados na pesquisa, a saber: influência da umidade relativa (em função dos casos de cura úmida da PMM) e a influência da alcalinidade (água do poro). Os ensaios foram realizados com polímero poli(estireno-co-acrilato) em duas diluições e em diferentes condições de umidade sendo também realizadas observações em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Como era de se esperar o aumento da umidade relativa promoveu uma redução na taxa de evaporação (BEELDENS et al., 2003). É interessante observar que lentas taxas de evaporação podem conduzir a formação de filme em temperaturas inferiores a MFFT, pelo lento alívio de tensões dentro do filme (*creep*) (STEWART et al., 2000). A elevada alcalinidade que acontece no poro que poderia causar interação com os surfactantes (natureza não identificada) resultando em atraso ou até mesmo impedimento da formação do filme, não mostrou efeito significativo na formação do filme (BEELDENS, 2003). Imagens de MEV mostraram a formação de filme em temperatura ambiente inferior à MFFT (32° C) para uma argamassa modificada com SAE. Foram feitas avaliações da temperatura na região para identificar a possibilidade de temperaturas mais elevadas e próximas da MFFT causadas pela hidratação do cimento, mas os valores foram pouco significativos. Acredita-se que a remoção da água pela hidratação promoveu um maior empacotamento das partículas, permitindo a formação de filme em temperaturas inferiores (BEELDENS et al., 2003).

#### **3.2.4. Interação entre os Aditivos Poliméricos e o Cimento**

As interações entre os polímeros utilizados e o cimento podem ser de natureza física e/ou química. Alguns autores postulam a ocorrência unicamente de interações físicas enquanto outros também observaram a ocorrência de interações químicas (CHANDRA e FLODIN, 1987; SU et al., 1993; SAKAI e SUGITA, 1995; SILVA e ROMAN, 2001).

Um primeiro aspecto a ser avaliado é o efeito do polímero ou de seu surfactante no estado de dispersão/floculação do cimento. A presença do polímero (e do surfactante) pode alterar o estado de

floculação do cimento e de outras suspensões. Em geral, quatro principais situações são observadas quando da presença de aditivos poliméricos em uma suspensão.

Inicialmente, a presença de polímeros (ou surfactantes) aniônicos pode conduzir à dispersão do sistema cimentício pela ocorrência de estabilização eletrostática. Os polímeros aniônicos são adsorvidos na superfície do cimento tornando-os de carga negativa e conseqüentemente gerando repulsão eletrostática. O resultado é a individualização das partículas com a diminuição do atrito interno e a maior facilidade de movimentação dos grãos no fluido (HOPPE et al., 2005).

Em um outro caso, quando se tem um polímero não-iônico, em baixas concentrações, ele não é capaz de envolver todas as partículas em suspensão. Neste caso, verifica-se que diferentes pontos da cadeia polimérica interligam diferentes partículas formando o mecanismo de floculação pelo efeito de ponte (FARDIM, 2002; SO et al., 2001; RACHAS et al., 2000). Com um aumento da concentração do polímero, em quantidades suficientes para garantir o envolvimento de praticamente todas as superfícies dos sólidos, é possível a ocorrência de dispersão da suspensão por impedimento estérico. Neste caso, se duas partículas com camadas de polímeros adsorvidos se aproximam uma das outras, a concentração de polímero nesta região entre as partículas aumenta sendo que o aumento da pressão osmótica na região resulta em repulsão das partículas. Para que isto ocorra é necessário que a camada de polímero tenha espessura suficiente para que forças de atração do tipo Van der Waals sejam fracas, mas dentro de um limite em que as forças de repulsão são eficientes, uma vez que se observa um decaimento logarítmico destas forças de repulsão com a espessura do filme (SO et al., 2001; RACHAS et al., 2000; SJOBERG et al., 1999; MONDAIN-MONVAL et al., 1998; LAAT, 1995).

A quarta forma de floculação é a obtida por mecanismo de depleção. Este fenômeno foi descrito pela primeira vez por ASAKURA e OOSAWA (1954). Neste tipo a floculação ocorre quando um polímero não adsorvível ou fracamente adsorvível é adicionado e se observa a aproximação de duas partículas em uma distância de separação menor que a estrutura de espiral do polímero livre. Isto leva a expulsão deste polímero da zona entre partículas e a criação de uma região sem polímero. Esta adsorção negativa resulta em uma força atrativa entre os sólidos. Este efeito é mais significativo acima de uma determinada concentração crítica do polímero que por sua vez é bastante dependente do tamanho da cadeia polimérica (concentração crítica diminui com o aumento do tamanho da cadeia) (UNIQUEMA, 2005 E FARDIM, 2002).

Um outro aspecto diz respeito à estabilidade deste polímero no ambiente alcalino da pasta do cimento. Os cimentos Portland contêm grande quantidade de compostos alcalinos solúveis. Como resultados, o pH e a força iônica permanecem elevados praticamente durante todo o tempo. O pH de pastas de cimento Portland aumenta rapidamente de valores da ordem de 12,8 para 13,4 de 0 a 12 horas e se mantém praticamente inalterado após este tempo (ROTHSTEIN et al., 2002).

Os cátions ácido-base geralmente ocorrem nos cimentos na forma de sulfatos alcalinos ou nas principais fases componentes do cimento. Em ambos os casos, mais cedo ou mais tarde, o ânion balanceador entra na formação de um produto de hidratação de baixa solubilidade e uma quantidade equivalente de íons OH<sup>-</sup> é liberada. Estudos de concentração de elementos químicos nas soluções do poro durante as primeiras 24 horas demonstram que elevadas concentrações de Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e OH<sup>-</sup> são rapidamente alcançadas (TAYLOR, 2003).

Alguns polímeros usualmente utilizados como modificadores de argamassas podem sofrer hidrólise alcalina. A hidrólise alcalina, também denominada saponificação é uma reação em que uma molécula de éster é rompida para formar um álcool e um sal de ácido carboxílico.

Os polímeros que contêm grupos acetato de vinila (PVA com grau de hidrólise < 100%, PVAc, EVA) sofrem hidrólise no ambiente da água do poro do cimento, conforme mostrado na Figura 3.11 para um PVA com grau de hidrólise inferior a 100%.

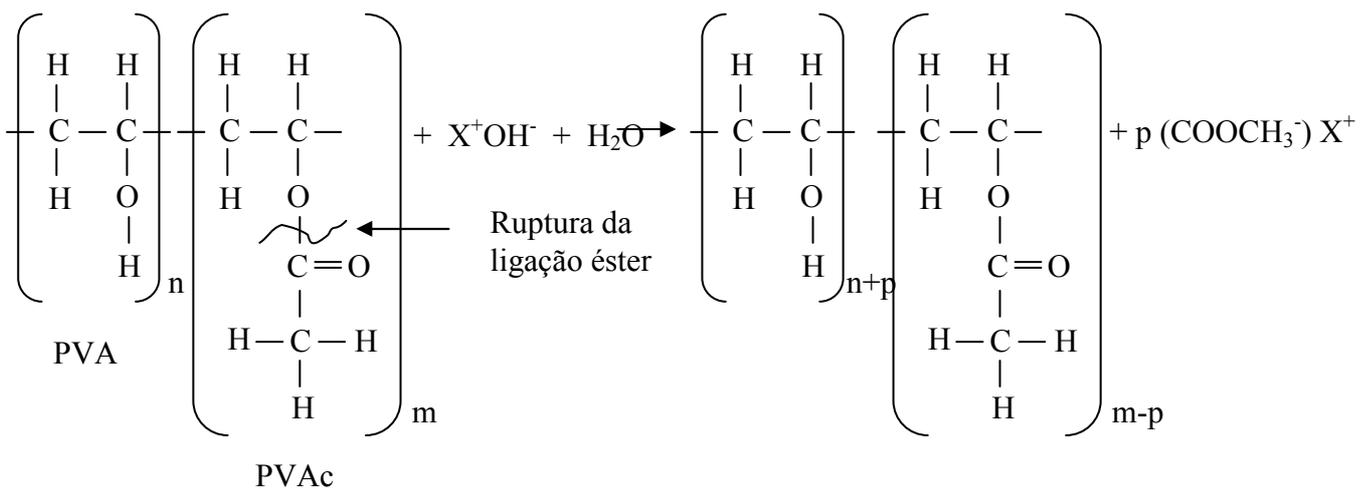


Figura 3.11 - Reação de hidrólise dos grupos acetato de vinila das seqüências de PVAc do poli(álcool vinílico) em meio alcalino.

Para o polímero poli(estireno-co-acrilato), a possibilidade de quebra da ligação éster também existe com a formação de íons carboxilato. É interessante observar que diversos polímeros deste tipo já

são fornecidos na forma aniônica, não sendo esperada, nestes casos, a ocorrência da hidrólise, apenas a dissociação do cátion balanceador no contato com a água.

Com a hidratação da argamassa e evaporação da água novos tipos de interações vão se desenvolver. Em polímeros na forma de látices, a formação do compósito, considerando apenas as interações físicas, será obtida a partir da hidratação do cimento e do coalescimento das partículas de látex formando um filme, conduzindo a uma co-matriz cimento-polímero monolítica. Um modelo básico proposto por OHAMA (1998) foi refinado resultando em um modelo integrado que tenta incorporar as influências recíprocas entre o polímero e o cimento (BEELDENS et al., 2003). Segundo este modelo, a hidratação pode ser dividida em 4 etapas (Figura 3.12):

- 1º Etapa: imediatamente após a mistura, as partículas de cimento e as partículas poliméricas estão dispersas na água. Inicia-se a hidratação do cimento, resultando em uma solução alcalina nos poros ;
- 2º Etapa: Uma porção das partículas poliméricas é depositada na superfície dos grãos de cimento e agregados. A razão p/c determina a quantidade de polímero presente na solução do poro e na superfície dos agregados. Parte dos polímeros podem coalescer formando um filme contínuo, preferencialmente os depositados sobre a superfície dos grãos de cimento onde forças extras são exercidas nas partículas poliméricas devido à extração da água para a hidratação do cimento. O filme polimérico pode parcialmente ou completamente envelopar os grãos de cimento o que resulta em retardo ou até mesmo interrupção da hidratação do grão de cimento;
- 3º Etapa: Esta etapa engloba a hidratação do cimento, a floculação do polímero e a coalescência do polímero formando filme. Os processos que ocorrem nesta etapa dependem das condições de cura. Se não houver período de cura seca, a formação global do filme é retardada e a sua influência nas propriedades da mistura é limitada. Se a cura seca ocorre, a formação do filme polimérico acontece influenciando a hidratação do cimento e o desenvolvimento das resistências nas primeiras idades. Na fase líquida do *bulk* precipitações de produtos hidratados estão presentes, formando uma combinação de produtos orgânicos e inorgânicos. As frações dos diferentes tipos de produtos formados dependem da razão p/c. As frações de polímero incluídas nestes produtos de hidratação podem não contribuir para o desenvolvimento da resistência do material;

- 4ª Etapa: Esta etapa final inclui a continuação da hidratação e a formação final do filme. Através dos compostos hidratados, um contínuo filme é formado enquanto a água vai sendo removida dos poros capilares. A parte dos polímeros que ainda está presente na dispersão fica restringida aos poros capilares e na interface entre os agregados e a fase inorgânica-orgânica precipitada. É esta parte que contribui para a maior parte do desenvolvimento das propriedades elásticas e de resistências finais. A continuidade da fase polimérica através da matriz cimentícia é mais pronunciada no caso de maiores p/c. No caso da MFFT da dispersão polimérica ser muito mais elevada que a temperatura de cura, o coalescimento das partículas para a formação de um filme contínuo pode não ocorrer, ficando as partículas apenas densamente empacotadas.

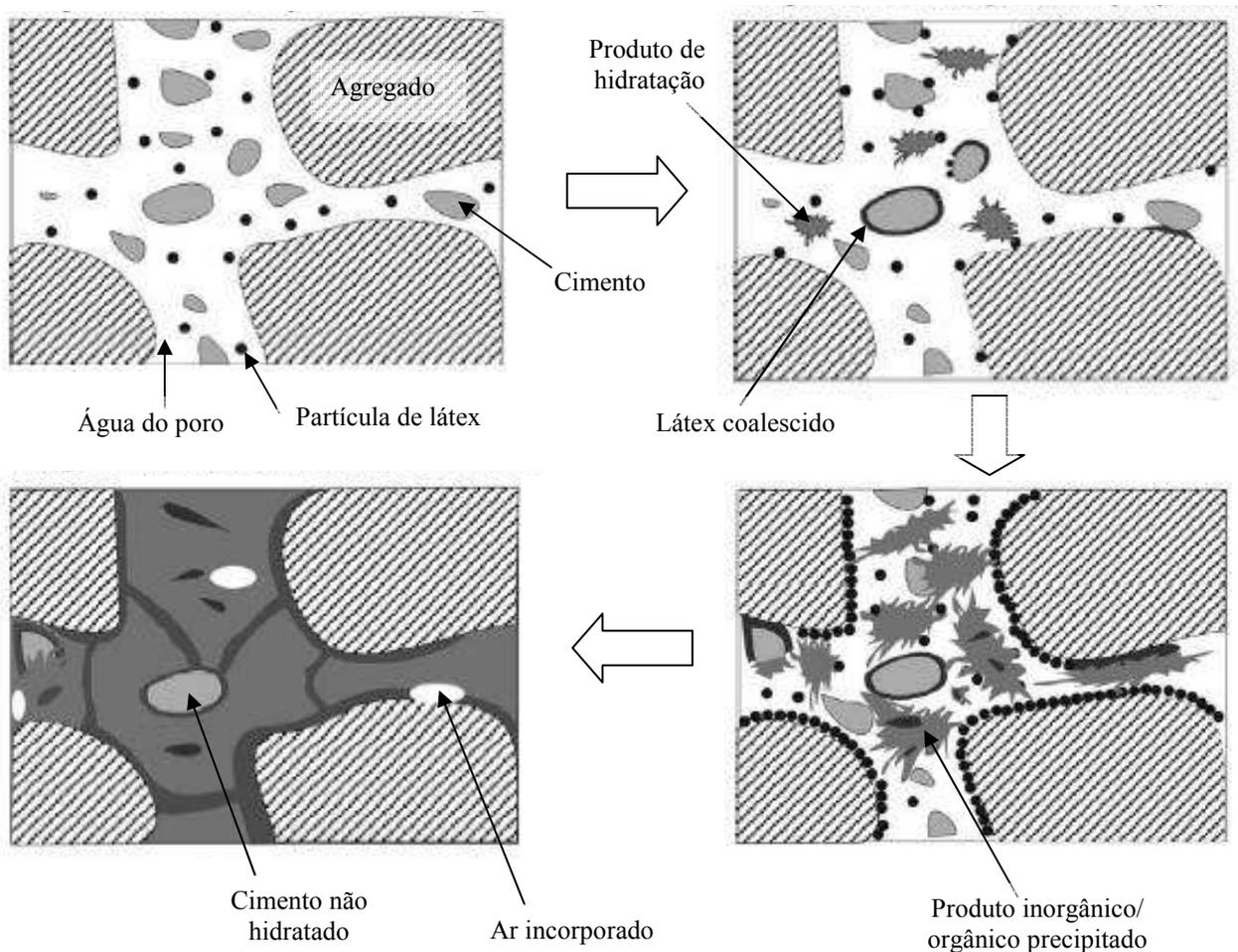


Figura 3.12 – Etapas do modelo de hidratação do cimento em argamassa modificada com látex (adaptado de (BEELDENS et al., (2003))).

Este modelo pode ser utilizado para avaliação do efeito das diferentes condições de cura. A partir dos resultados, pode-se concluir que as condições ótimas para o desenvolvimento das resistências é a adoção de um período de cura úmida seguida de cura seca. Quanto maior o período de cura úmida ou submersa inicial, maior será a resistência à flexão (impedimento da retração) seguida por um período de cura em baixas umidades relativas. Isto significa que inicialmente a hidratação do

cimento ocorre com limitada formação de filme. Portanto, as partículas poliméricas permanecem na solução do poro e uma maior quantidade de partículas poliméricas serão incorporadas no filme contínuo que será formado no estágio final. Se um período de cura seca é introduzido mais cedo no processo, a formação do filme contínuo começará mais cedo, isto é, antes e simultaneamente com a hidratação do cimento, resultando em uma maior envelopamento dos produtos da hidratação, bem como a incorporação da fase polimérica nos produtos precipitados a partir da solução do poro (BEELDENS et al., 2003).

Este modelo tem alguns aspectos em comum com a evolução da microestrutura observada por SU et al. (1996) para o estágio inicial da hidratação do cimento (mistura até 3 horas), utilizando uma pasta de cimento modificada por um copolímero SAE. Imediatamente após a mistura, a microestrutura de controle apresentava a formação de cristais de gesso secundários enquanto que a pasta modificada (p/c=15%) apresentava formação limitada destes cristais, associado à adsorção de partículas poliméricas na superfície do  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  retardando a sua conversão para  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Após 4 horas de hidratação, C-S-H gel é observado na superfície dos grãos do cimento na pasta de controle já na pasta modificada (p/c=15%) os grãos de cimento estavam cobertos com uma fina camada de uma fase polimérica amorfa com alguns produtos de hidratação. Após 1 dia, na amostra não modificada, o C-S-H gel cobre completamente os grãos de cimento e as regiões entre os grãos e cristais bem desenvolvidos de CH precipitaram da solução. Na pasta com SA, os produtos de reação agora são abundantes para adições de polímero de 8% (p/c), apresentando-se de forma similar à pasta não modificada sugerindo que o polímero estaria incorporado nos produtos de hidratação. Para p/c igual a 15% os produtos de hidratação apresentavam estrutura modificada: paralelos e na forma de placas e fibras e para esta razão igual a 25%, não foram observados produtos de hidratação, estando as partículas de cimento recobertas pelo polímero que também preenche os vazios entre os grãos de cimento e liga poros capilares. Após 3 dias, a amostra com teor de polímeros de 8% apresenta-se mais densa que a amostra de controle e com a estrutura típica do gel de C-S-H. A adição de 15% apresenta produtos de hidratação com forma de placas e agulhas, com alguns traços de polímero visíveis, enquanto que na amostra com 25% de adição, os produtos de hidratação estão cobertos com um filme polimérico através da pasta. O ataque químico da amostra para remoção da fase inorgânica indicou que os produtos em forma de placas continham tanto fases orgânicas quanto inorgânicas e o tratamento térmico a 400°C para a decomposição dos polímeros promoveu a decomposição do filme e o desaparecimento das estruturas em forma de agulha, que podem, então ser associadas às fases AFt e AFm que se decompõem em temperaturas inferiores a 200°C. Baseado nestes resultados, conclui-se que algumas partículas de polímeros formam filmes

que retardam a reação de hidratação e confinam os produtos de hidratação formados próximo ou na superfície do cimento e que os polímeros que permanecem dispersos influenciam a morfologia dos produtos formados a partir de solução nos espaços capilares, que após 3 dias são na forma de agulha e placas, sendo parcialmente orgânicos e parcialmente inorgânicos (SU et al., 1993).

Um outro modelo de formação de compósito (Figura 3.13), obtido a partir do desenvolvimento da microestrutura em pastas e argamassas e de ensaios mecânicos, foi apresentado por SAKAI e SUGITA (1995) em trabalho no qual ele aproveita para comparar o efeito da adição do polímero na forma de emulsão e na forma de pó redispersível. Imediatamente após a mistura, partículas de polímero envolvem os grãos de cimento, independente da forma de adição do polímero. Após 3 dias, as partículas que haviam sido depositadas na superfície do cimento permaneciam intocadas com a hidratação do cimento, sendo também observadas partículas dispersas nos produtos de hidratação formados. Na observação das argamassas modificadas com polímeros na forma de emulsão, foi observada a presença de partículas de polímero circundadas por produtos de hidratação próximos à superfície dos agregados. Entre os grãos de cimento foi observada uma mistura de produtos de hidratação e partículas poliméricas. No caso dos polímeros adicionados na forma de pó, não foi verificada a camada de polímeros circundada com produtos de hidratação, o que os autores acreditam que deve reduzir as resistências à tração e flexão obtidas com estas adições (SAKAI e SUGITA, 1995). Este resultado foi obtido por AFRIDI et al. (1994) anteriormente que concluiu que os modificadores de cimento na forma de pó forma filmes de pior qualidade apresentando menor adesão agregado-matriz ou menor aumento global da ligação cimento-hidratos-agregado (AFRID et al., 1994).

A principal diferença deste modelo em relação aos demais propostos é a formação do filme polimérico apenas na interface e na superfície de evaporação das argamassas, sendo o reforço promovido na argamassa pelas partículas poliméricas ser na forma de particulado, uma vez que as partículas permanecem intocadas durante a hidratação (SAKAI e SUGITA, 1995; SILVA e ROMAN, 2001).

No desenvolvimento da microestrutura final, alguns autores observaram a ocorrência de interações químicas entre o cimento e/ou seus íons dissolvidos e as partículas poliméricas, especialmente pela formação de compostos complexos (LARBI e BIJEN, 1990; ATKINS et al., 1991; HILL e SYTTLES, 1992; OHAMA, 1998; RHA et al., 1999; BONAPASTA, 2001; BONAPASTA, 2002; GOMES e FERREIRA, 2005). Conforme mostrado na Figura 3.14, as superfícies reativas

poliméricas interagem entre si ou com as superfícies sólidas dos agregados ou dos compostos do cimento hidratado, através dos íons presentes na solução do poro (principalmente  $\text{Ca}^{+2}$ ).

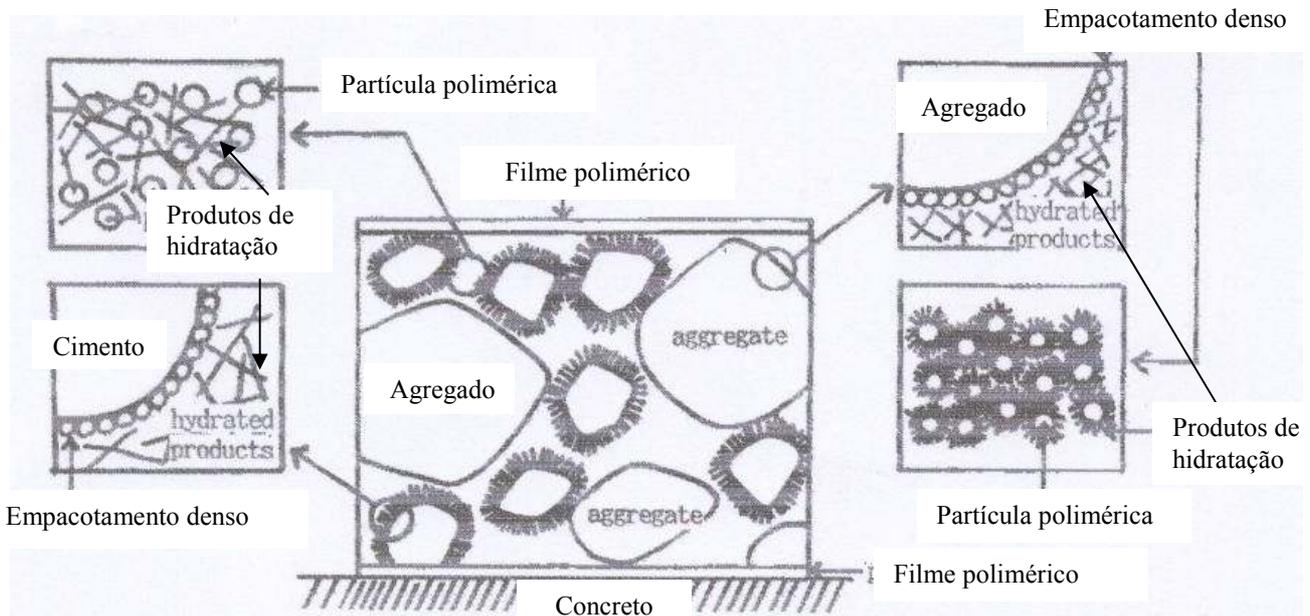


Figura 3.13 – Modelo de mecanismo de compósito de PMM (SAKAI e SUGITA, 1995).

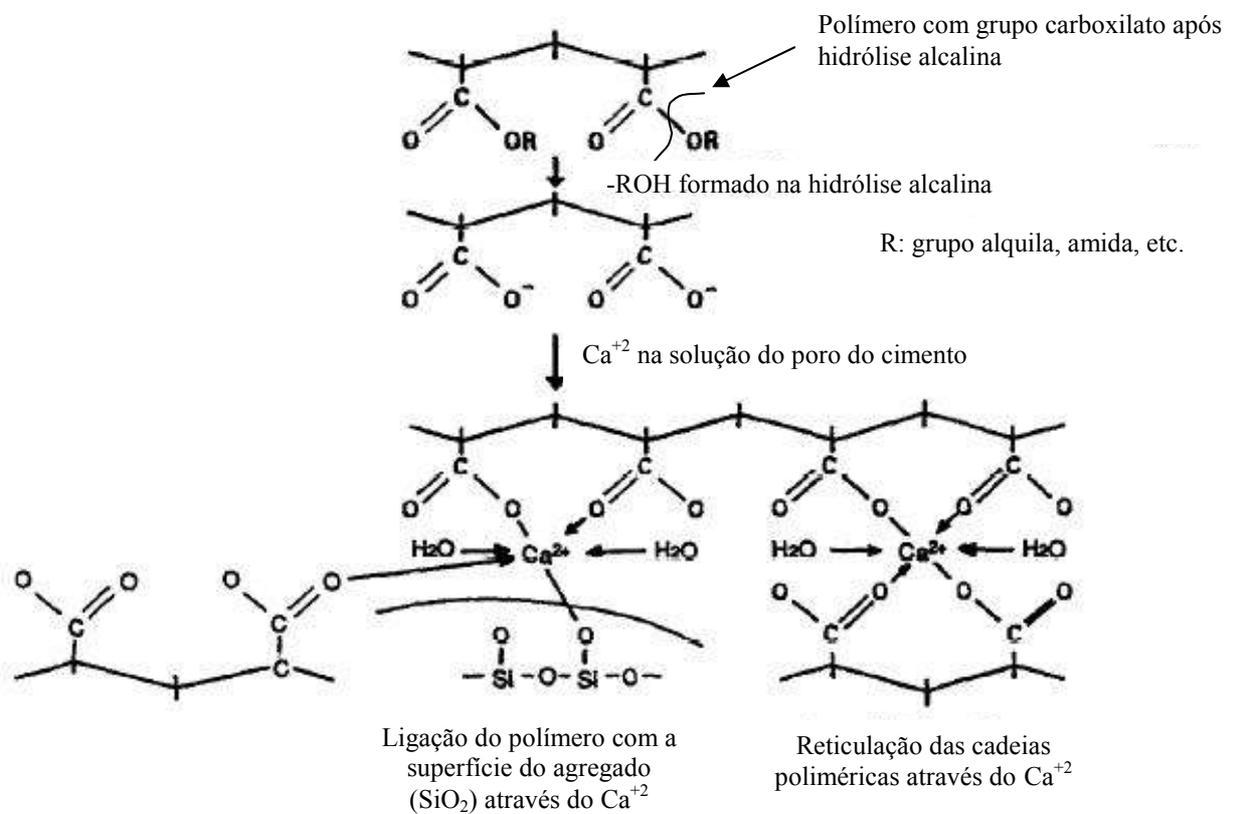


Figura 3.14 – Ilustração esquemática da interação entre polímero com grupo carboxilato, íons  $\text{Ca}^{+2}$  liberados na hidratação do cimento e a superfície do agregado (OHAMA, 1998).

Alguns autores observaram alteração da cinética da hidratação e composição e da morfologia das fases formadas em função da presença de polímero. SILVA e ROMAN (2001) identificaram que as fases hidratadas foram formadas mais lentamente devido à retirada dos íons cálcio da solução decorrente da formação de acetato de cálcio como consequência da hidrólise alcalina do EVA. Um outro efeito foi o aumento da concentração dos íons sulfato em solução, resultando na formação de cristais bem formados de etringita. Existe também um consenso (AFRIDI et al., 1990; SU et al., 1991; AFRIDI et al., 1993; JANOTKA et al., 1996; AFRIDI et al., 2001; SILVA e ROMAN, 2001) de que os polímeros podem obstruir a nucleação e crescimento de cristais de hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento, alterando a morfologia, a cristalinidade e a quantidade da fase presente. Já a influência dos polímeros nas fases aluminatos foi estudada por AFRIDI e seus colaboradores (1994, 1995a e 1997) que observaram a morfologia obtida é função do tipo e da quantidade de polímero na argamassa, sendo observados cristais inalterados e outros alterados quando comparados com os obtidos em as pastas não modificadas e na literatura.

### 3.2.5. Formulações das Argamassas Colantes

Pós redispersíveis de copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA (Figura 3.15) são os polímeros mais usualmente empregados para fabricação de argamassas colantes destinadas ao assentamento de revestimentos externos (SILVA e MONTEIRO, 2006; SCHULZE e KILLERMANN, 2001). São normalmente utilizados em conjunto com aditivos retentores de água à base de éteres de celulose (CE), em pequenas proporções (geralmente menores que 1% em relação ao peso do cimento), para garantia da retenção de água necessária à aplicação em fina camada.

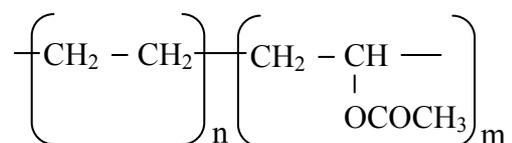


Figura 3.15 – Estrutura molecular do EVA.

Os EVAs disponíveis comercialmente para modificação de argamassas apresentam temperatura de transição vítrea variando entre -20 °C e 16 °C. A partir destes valores, é possível estimar o teor de cada um dos monômeros no polímero em pó. O percentual de cada um dos copolímeros juntamente com o tamanho da cadeia do EVA e com o surfactante utilizado serão responsáveis pelas características finais do filme polimérico.

Considerando as temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros obtidas na literatura, a saber, Tg do poli(acetato de vinila) compreendido entre 28-31°C (LINDEMAN, 1975) e do etileno igual a -80°C (valor verificado em estudos de EVA, de acordo com SPERLING, 1992), e que se trata de um copolímero aleatório com componentes puros apresentando incrementos de capacidade térmica similares, pode-se estimar a fração em peso de cada um dos polímeros (Mi) aplicando-se a Equação 3.6 que prevê uma relação linear para a Tg do copolímero (SPERLING, 1992).

$$T_g = M_1 T_{g1} + M_2 T_{g2} \quad (3.6)$$

Resolvendo esta equação para as Tgs limites (-20 °C e 16 °C), obtém-se polímeros com valores de acetato variando entre 62% e 87% em peso.

O uso do EVA na forma de pó redispersível também resulta na presença do polímero poli(álcool vinílico) na medida em que este é um dos polímeros mais utilizados como surfactante nas etapas de polimerização por emulsão e atomização para a obtenção do polímero em pó (PAKUSCH et al., 2004; JINGANG et al., 2005; ROTTSTEGGE et al., 2005). Os teores do PVA correspondem a cerca de 5% a 15%, em peso, do polímero em pó (JINGANG et al., 2005; ROTTSTEGGE et al., 2005) permanecendo parcialmente enxertado na cadeia principal do EVA (GAVAT et al., 1978; GONZALEZ et al., 1996).

O polímero poli(álcool vinílico) ou poli (1-hidroxietileno) (PVA ou PVOH) apresenta uma estrutura química relativamente simples, pertencendo à classe dos vinílicos com uma hidroxila como grupo lateral (Figura 3.16).

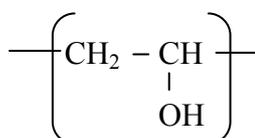


Figura 3.16 – Unidade básica do poli(álcool vinílico).

Este monômero, no entanto, é instável. O PVA é, então, produzido a partir de polimerização por poliadição via radical livre do monômero acetato de vinila formando poli(acetato de vinila) (PVAc) (Figura 3.17). O número de unidades (n) de VAc unidas representa o grau de polimerização, sendo diretamente relacionada com massa molar do polímero (HASSAN e PEPPAS, 2000).

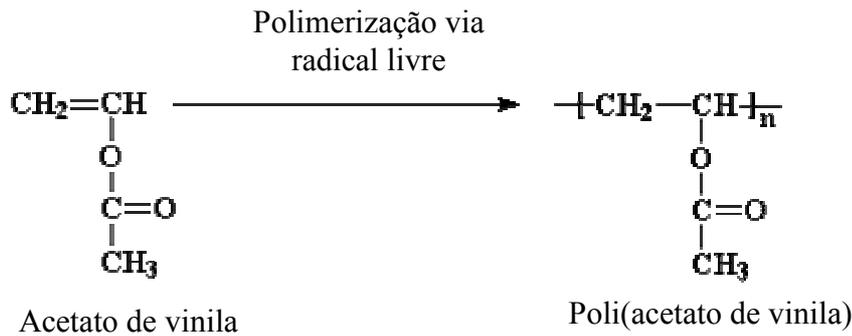


Figura 3.17 – Polimerização do PVAc.

Após a polimerização do poli(acetato de vinila) segue-se a reação de saponificação ou hidrólise deste polímero utilizando hidróxido de sódio (Figura 3.18). Nesta etapa, os grupos acetato do PVAc são substituídos pelas hidroxilas formando o copolímero poli (álcool vinílico-co-acetato de vinila). O percentual molar de hidroxilas em relação ao número total inicial de grupos acetato representa o grau de hidrólise do polímero (HASSAN e PEPPAS, 2000).

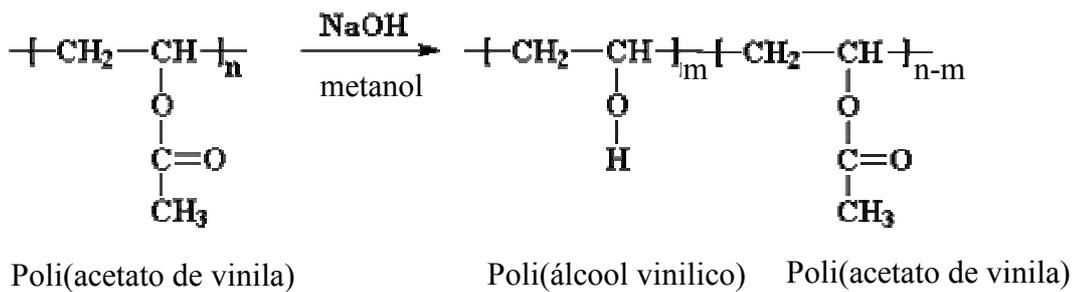


Figura 3.18 – Síntese do PVA através da hidrólise do PVAc.

Estes parâmetros, massa molar e grau de hidrólise, influenciam diretamente as propriedades do PVA. Na Figura 3.19 pode-se observar esquematicamente seus efeitos em algumas propriedades do poli(álcool vinílico). Baseado nestas propriedades, para garantia da qualidade da redispersão do EVA, geralmente são utilizados PVAs com grau de hidrólise da ordem de 88% e tamanho de cadeia em torno de 26000 g/mol como surfactantes (PAKUSCH et al., 2004).

No que diz respeito às dosagens das argamassas, foram pesquisadas referências fornecidas por fabricantes de polímeros e em recentes trabalhos de pós-graduação realizados no Brasil.

Baseado nos fabricantes, obtém-se proporcionamentos de cimento: areia, variando entre 1:1 a 1:3. Dentre os cimentos, foram identificados o cimentos sem adições ou com adições calcárias. A areia utilizada foi predominantemente de quartzo com tamanho de grãos menores que 0,50 mm. Os teores

de éter de celulose em relação ao cimento (celulose/cimento) observados foram da ordem de 0,5 a 1,6% e de EVA em relação ao cimento (p/c) estiveram entre 2,5 e 15% (ZWEIFEL, BAUMANN e TRIBELHORN, 2001; WACKER, 2005; AKZO NOBEL, 2006).

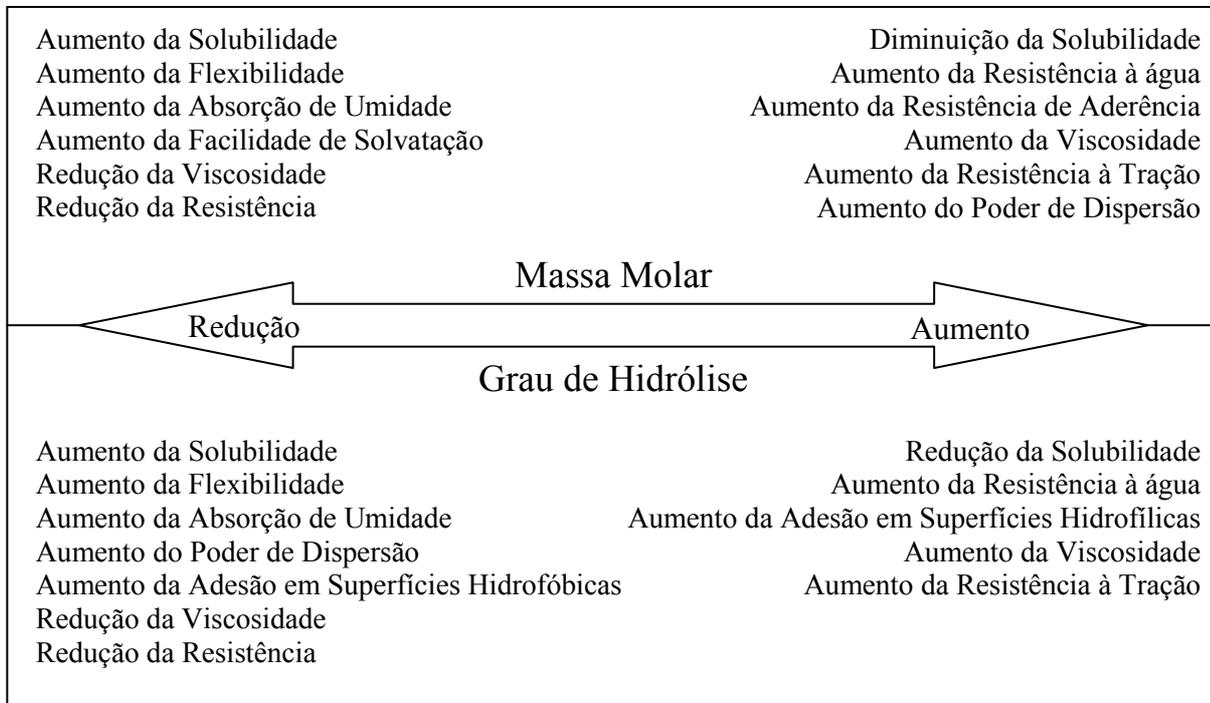


Figura 3.19 – Variações ocorrendo nas propriedades do poli(álcool vinílico) com a variação do grau de hidrólise (GH) e o massa molar (MM) (adaptado de (CELANESE CHEMICALS, 2005)).

Em alguns trabalhos de pós-graduação que estavam sendo realizados nas universidades brasileiras no período de 2003-2005 voltados para o estudo de argamassas modificadas com polímeros, observou-se o uso dos seguintes materiais e proporções:

- Linha do Trabalho: Estudo da influência dos aditivos poliméricos na aderência após a imersão em água (UFSC, Florianópolis) (OLIVEIRA e SILVA, 2006).
  - ♦ Cimento: CP II-F 32;
  - ♦ Areia de origem aeólica com dimensão máxima característica igual a 0,3 mm e módulo de finura 0,74;
  - ♦ Proporção cimento: areia = 1:3;
  - ♦ Proporção a/c = 0,76;
  - ♦ Celulose/cimento = 0%, 0,5% e 1%;
  - ♦ Polímero (EVA)/cimento = 0%, 10% e 20%.

- Linha do Trabalho: Estudo da influência das adições de sílica ativa e copolímero estireno acrílico nas propriedades de argamassas para o assentamento de porcelanato (São Carlos) (ALMEIDA e SICHIERI, 2005).
  - ♦ Cimento: CP V – Ari Plus;
  - ♦ Areia de quartzo muito fina com dimensão máxima característica igual a 0,6 mm e módulo de finura 1,37;
  - ♦ Proporção cimento: areia = 1:1,5;
  - ♦ Proporção a/c = 0,4 (usou aditivo superplastificante);
  - ♦ Polímero (Acrílico)/cimento = 0%, 5%, 10%, 15% e 20%.
  
- Linha do Trabalho: Avaliação da formação de película na argamassa colante e sua influência na adesão (USP) (PÓVOAS, PILEGGI e JOHN, 2005).
  - ♦ Cimento: CP II E;
  - ♦ Areia com dimensão máxima 0,477 mm e dimensão média 0,140 mm;
  - ♦ Proporção cimento: areia = 1:3;
  - ♦ Proporção a/c = 0,66 a 0,76.
  - ♦ Celulose/cimento = 0% e 0,5%;
  - ♦ Polímero (EVA)/cimento = 0% e 10%;

### **3.3. INTERFACE ARGAMASSAS / SUBSTRATO OU PLACAS CERÂMICAS**

Adesão é a condição na qual duas superfícies são mantidas unidas por forças de atração ou ancoramento mecânico. As forças podem ser secundárias, eletrostáticas ou covalentes. Ela é resultado de vários fatores como formação de ligações químicas na superfície, área efetiva de contato entre as camadas, a presença de reações interfaciais, propriedades físicas e químicas do material interfacial, atuação de mecanismos de degradação do filme, dentre outros (MANSUR, 2001).

Nas argamassas convencionais é um consenso entre os autores que a aderência da argamassa endurecida ao substrato/cerâmica é um fenômeno essencialmente mecânico devido, basicamente, à penetração da pasta de aglomerante ou da própria argamassa nos poros ou entre as rugosidades da base de aplicação. Quando a argamassa no estado plástico entra em contato com a superfície absorvente do substrato/cerâmica, parte da água de amassamento, que contem em dissolução ou no estado coloidal os componentes dos aglomerantes, penetra pelos poros e cavidades desse material.

No interior destes ocorrem fenômenos de precipitação dos produtos de hidratação dos aglomerantes e, transcorrido algum tempo, com a cura, esses precipitados intracapilares exercem ação de ancoragem da argamassa à base/cerâmica (CARASECK et al., 2001).

Através de estudos microestruturais, foi observado que a aderência decorre do intertravamento principalmente da etringita nos poros de blocos cerâmicos. A etringita aparece em maiores concentrações porque os íons sulfato e cálcio provenientes do gesso são os primeiros a entrar em solução, seguidos dos íons aluminato e cálcio proveniente da dissolução do  $C_3A$ . Pelo efeito de sucção ou absorção capilar causado pela base porosa, tais íons em solução são transportados para regiões mais internas do substrato formando no interior dos poros a etringita. Com menos espaço para precipitação, outros produtos de hidratação do cimento, como o C-S-H e o CH, aparecem em menor quantidade (CARASECK et al., 2001). Um modelo que representa esquematicamente o mecanismo de aderência entre blocos cerâmicos e argamassa de cimento está mostrado na Figura 3.20.

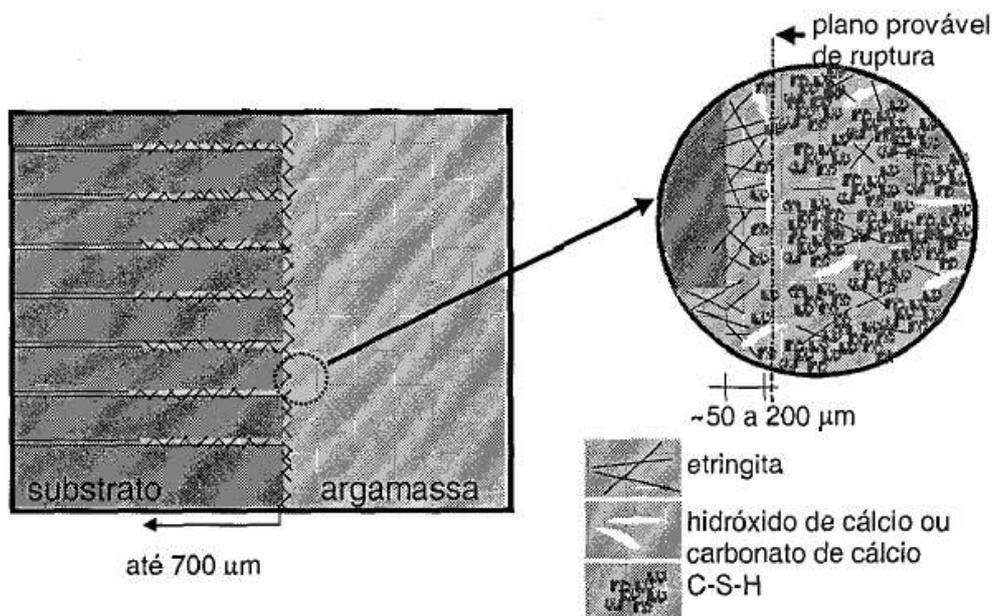


Figura 3.20 – Representação esquemática do mecanismo de aderência entre argamassas de cimento e blocos cerâmicos (CARASECK et al., 2001).

Dentre os principais fatores que afetam o desenvolvimento desta ancoragem mecânica em sistemas cimentícios podem ser citados os seguintes (SELMO, 1996; CANDIA e FRANCO, 1998; CARASECK et al., 2001; SCARTEZINI et al., 2002):

- Trabalhabilidade da argamassa, de modo a favorecer o seu espalhamento no lançamento;

- Técnica de execução do revestimento, uma vez que toda a operação de compactação e prensagem tende a ampliar a extensão de contato e, portanto, a ancoragem do revestimento. A força de espalhamento da argamassa recém-lançada é decisiva sobre a extensão da aderência;
- Textura superficial da base/cerâmica que pode ampliar a extensão da aderência pelo aumento da superfície;
- Porosidade, absorção de água e taxa inicial de sucção influenciam diretamente a resistência de aderência por serem parâmetros associados à sucção da pasta de aglomerante. É importante observar que taxas muito elevadas de sucção podem comprometer a adesão pela remoção excessiva da água da argamassa, sendo recomendada uma pré-molhagem da base/cerâmica, antes da aplicação da argamassa ou utilização de aditivos retentores de água;
- Condições de limpeza da superfície de aplicação, uma vez que a aderência é comprometida pela existência de camada de fraca aderência como partículas soltas, poeiras, fungos, sais, eflorescências, camadas superficiais de desmoldantes, graxas e engobes pulverulentos que se constituem barreiras para a ancoragem das argamassas;
- Tipo de cimento, uma vez que os diferentes cimentos apresentam diferentes características físicas sendo, no entanto, a finura um dos parâmetros mais significantivos: quanto maior a finura do cimento maior a resistência de aderência;
- Teor e características do agregado influenciam na capacidade de aderência de diversas formas. Inicialmente, um aumento do teor de areia reduz as resistências globais e diminui a trabalhabilidade, reduzindo resistência de aderência, por outro lado, a areia é imprescindível para constituir o esqueleto indeformável da massa, reduzindo a sua retração. Areias muito grossas que produzem argamassas pouco trabalháveis comprometem a extensão da aderência, o contrário é verificado para argamassas com granulometria contínua. Agregados com elevados teores de finos podem prejudicar a aderência pelo fato de poderem preencher os poros das bases/cerâmicas, ocupando espaços que seriam preenchidos com produtos de hidratação, e também por produzirem argamassas com menor porosidade, comprometendo a migração da pasta para os poros da base/cerâmica, segundo a teoria dos poros ativos do substrato. Grãos angulosos favorecem a resistência de aderência ao cisalhamento, por aumentar o coeficiente de atrito da interface;

- Técnicas de preparo da base (aplicação de chapisco) dependendo das características desta base;
- Teor de ar incorporado elevado, em geral, compromete a resistência de aderência pela redução da superfície de contato na interface pela presença de bolhas;
- Teor de água adequado é fundamental para garantir a trabalhabilidade da argamassa e para garantir a hidratação dos componentes do cimento, após a sucção pelo substrato/cerâmica.

Na presença de polímeros, devido à maior retenção de água, a sucção da nata de cimento para a cerâmica e para o substrato ocorre de forma mais lenta e contínua, gerando uma maior extensão do contato físico e conseqüentemente melhor ancoragem mecânica (SILVA, 2001). A incorporação dos polímeros implica também em redução da retração e do módulo de elasticidade o que também favorece a estabilização da interface. Em se tratando destes materiais porosos, verifica-se, ainda, a formação de um filme polimérico na interface. Este comportamento resulta do fato de a maior parte dos poros superficiais destes materiais serem inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , com muitos sendo menores que 0,2  $\mu\text{m}$ , de modo que as partículas poliméricas são impedidas de penetrar nesta porosidade, quando dos efeitos de sucção da base/cerâmica. A partir do coalescimento das partículas de látex forma-se uma camada contínua nesta interface (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; SAKAI e SUGITA, 1995; OHAMA, 1998; JENNI et al., 2003) favorecendo a ligação entre os materiais através de forças intermoleculares decorrentes de ligações secundárias de van der Waals e ligações de hidrogênio (VAN VLACK, 1994; GALLEGOS, 1995; CALLISTER JR, 1997).

Em se tratando de materiais com baixa porosidade, como o porcelanato, a sucção da nata de cimento para o interior dos poros não existe, havendo um acúmulo de água na interface e a formação de uma fina película com elevada relação água/cimento (MASO apud SAVASTANO JR, 1992). Como os polímeros estão dissolvidos ou dispersos na fase aquosa, após a secagem verifica-se a formação de um filme polimérico na interface o que favorecer a aderência do sistema (HEROLD, 2000).

A presença de domínios poliméricos na interface argamassa/cerâmica pode ser visualizada através de um microscópio de varredura por laser para uma argamassa modificada com polímero EVAVC que indica esta formação de filme no contato da argamassa colante com o substrato e com a cerâmica permitindo a quantificação das diferentes fases presentes. Os gráficos de distribuição das

fases mostrados na Figura 3.21 indicam a presença de polímero na interface com o substrato e com a cerâmica, onde também é observado um elevado teor de vazios.

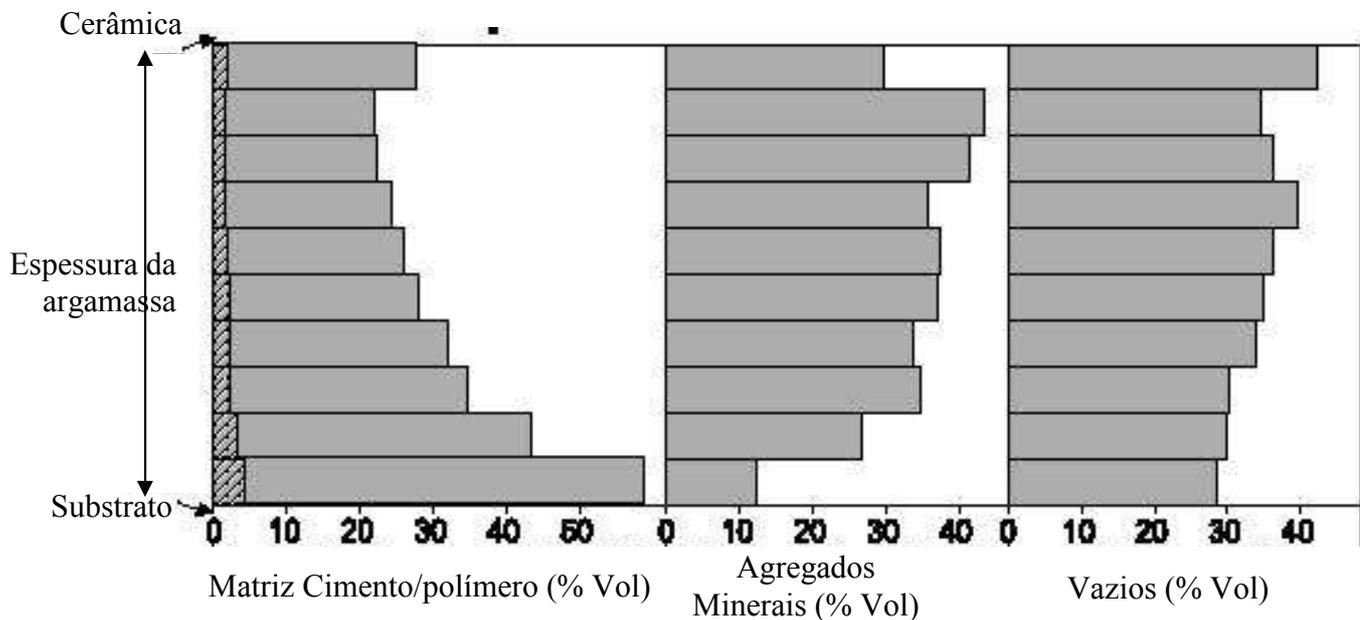


Figura 3.21 – Gráficos de distribuição das fases ao longo da espessura da argamassa colante (polímero representado pela região hachurada) (JENNI et al., 2003).

### 3.4. TRATAMENTO PARA MELHORIA DA ADERÊNCIA – MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA PLACA CERÂMICA

Melhoria da ligação entre materiais orgânicos e inorgânicos pode ser obtida através da utilização de silanos (organosilanos) (DOW CORNING, 2005; GELEST, 2006) que são denominados agentes de ligação, agentes de ligação multi-funcionais, agentes de acoplamento, dentre outros (*Silane Coupling Agents*).

Para obter este efeito, a estrutura dos silanos apresenta os dois tipos de funcionalidade do Si em uma mesma molécula, uma inorgânica e outra orgânica, conforme representado esquematicamente na Figura 3.22.

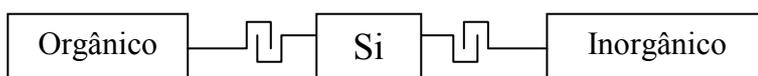


Figura 3.22 – Representação esquemática de um agente de ligação.

A fórmula típica dos silanos está mostrada na Figura 3.23. X é um grupo hidrolisável, tipicamente um alcóxido, acilóxi, acetóxi, halogênio ou amina, capaz de formar ligações covalentes com

materiais inorgânicos através de reações de hidrólise e condensação. O R representa um grupo orgânico não-hidrolisável dotado da funcionalidade de irá promover as propriedades desejadas.

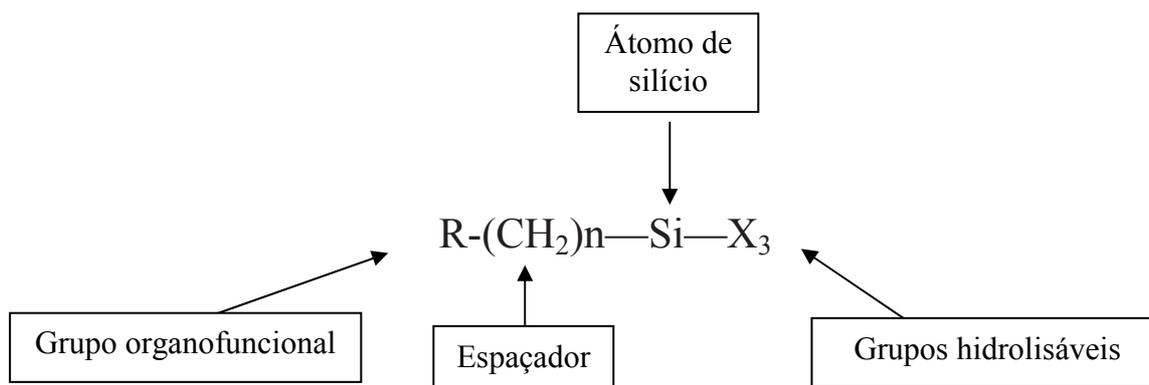


Figura 3.23 – Fórmula típica dos silanos.

De acordo com a fórmula da Figura 3.23, a grande maioria dos organosilanos apresenta um substituinte orgânico (R) e três grupos hidrolizáveis. Na grande maioria dos tratamentos de superfícies com estes materiais, o grupo X é representado por um alcóxido, especialmente metoxi (OMe) e etoxi (OEt) para maiores cinéticas de hidrólise.

A formação da ligação entre o silano e o substrato inorgânico pode ser dividida em quatro etapas conforme mostrado na Figura 3.24. Inicialmente é verificada a hidrólise (1) dos três grupos lábeis, seguida da condensação (2), formando oligômeros. Estes oligômeros se ligam através de ligações de hidrogênio (3) aos grupos OH dos substratos e finalmente ocorre a secagem ou cura quando ligações de hidrogênio são convertidas em ligações covalentes (4) com a liberação de moléculas de água. Na interface, usualmente, apenas uma ligação covalente é formada para cada molécula de silano ficando os dois demais grupos condensados (entre si) ou livres. O grupo orgânico R permanece disponível para interações físicas ou químicas com outras fases (WITUCKI, 1993; DOW CORNING, 2005; GELEST, 2006).

A partir deste diagrama pode-se verificar a importância das características do substrato para a obtenção da estabilidade de ligações desejadas. Substratos baseados na estrutura tetraédrica dos silicatos (sílica, quartzo e vidro) são os mais adequados naturalmente para as ligações dos silanos aos materiais inorgânicos, uma vez que grupos silanóis estão disponíveis levando a formações das estáveis ligações siloxano (Si-O-Si) (GELEST, 2006).

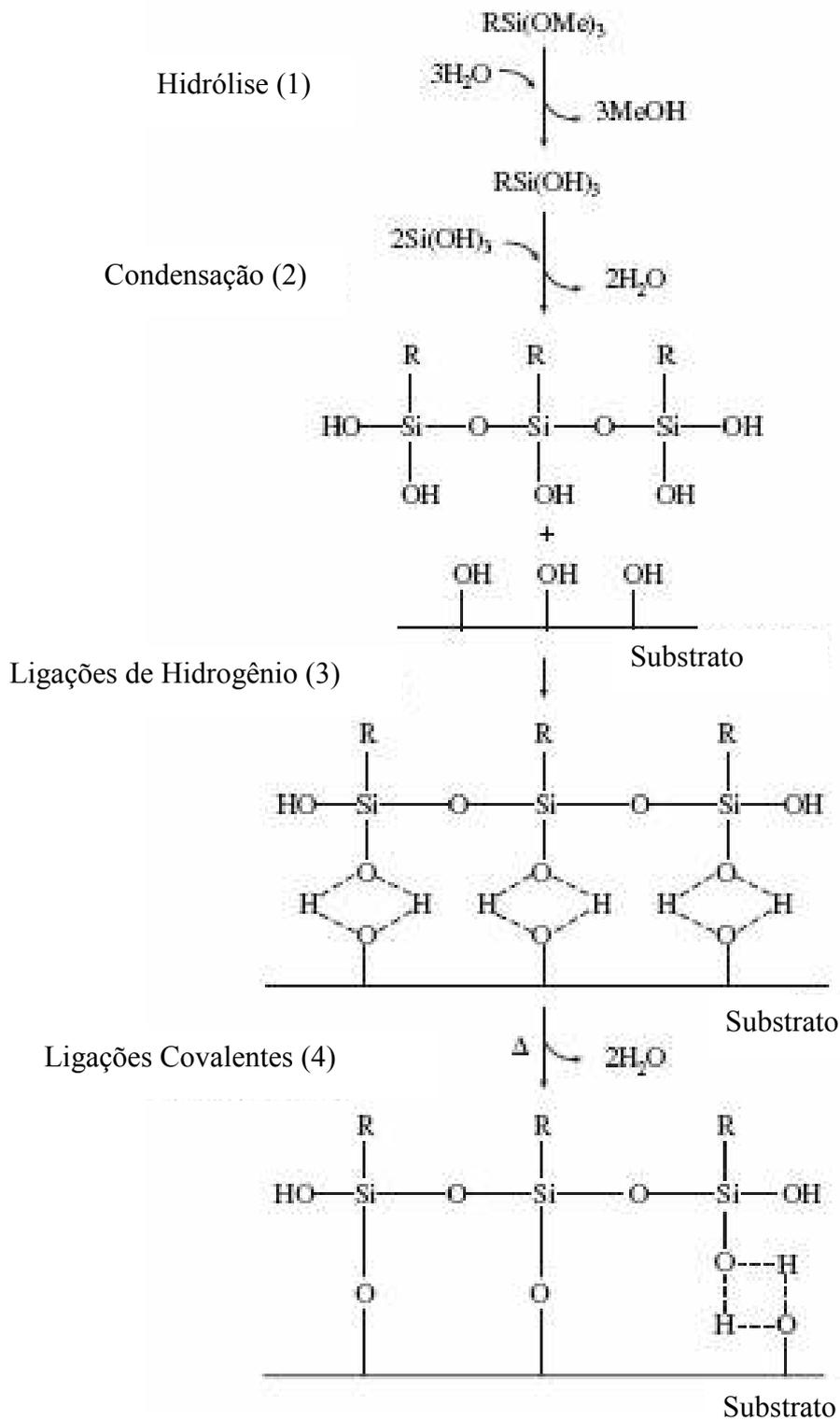


Figura 3.24 – Etapas da formação da ligação entre o silano e o substrato inorgânico (adaptado WITUCKI, 1993).

As interações / ligações entre os grupos orgânicos (R) e o polímero envolvido no sistema que se deseja aumentar a aderência ao substrato inorgânico é mais complexa e dependente das características de ambos. As interações podem ser resultantes de ligações covalentes, da superposição das cadeias poliméricas (*polymer chain entanglement*), de interações secundárias fortes (por exemplo, ligações de hidrogênio) ou fracas (por exemplo, forças hidrofóbicas) (DALVÄG et al., 1985). Para polímeros termorrígidos, ligações químicas entre os grupos reativos e os polímeros estão geralmente presentes, dependendo apenas da seleção adequada do sistema. Por outro lado, os polímeros termoplásticos, como os utilizados neste estudo, não necessariamente reagem com o grupo funcional, sendo observada a formação de uma interfase onde coexistem grupos funcionais reativos e polímero (Figura 3.25), sendo o resultado global das interações dependente da compatibilidade entre estes dois elementos (DOW CORNING CORPORATION, 1990; DOW CORNING, 2005).

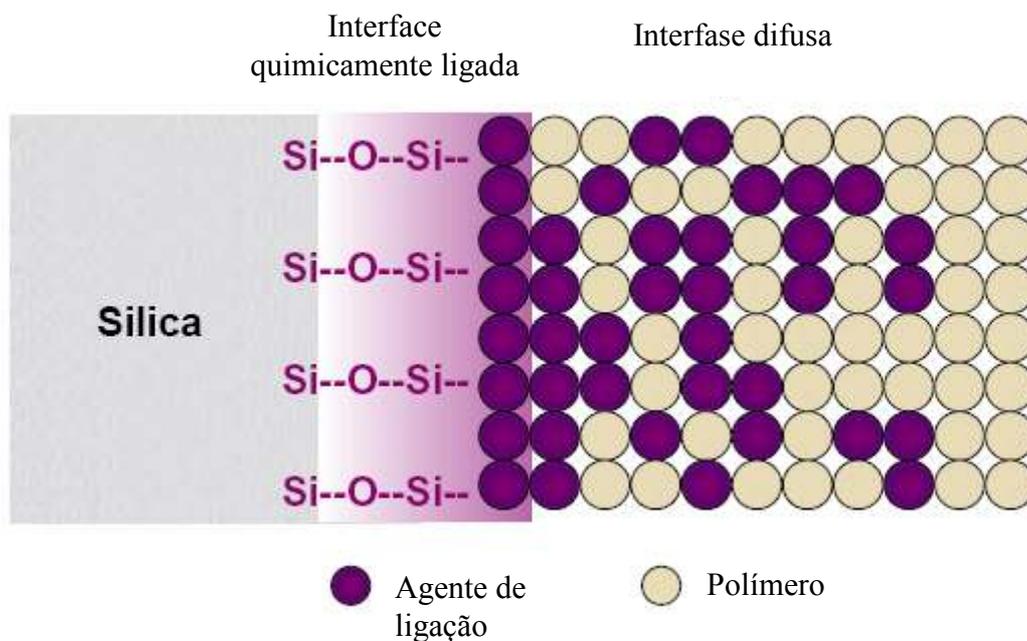


Figura 3.25 – Formação da interfase em polímeros termoplásticos ligados a um substrato inorgânico através de agentes de ligação (adaptado de DOW CORNING, 2005).

Na literatura não foi encontrada qualquer referência que proponha a modificação de superfícies de cerâmicas de revestimento com organossilanos para alteração do mecanismo na interface PMM e as placas de revestimento. Considerando os polímeros mais utilizados em sistemas cimentícios (EVA e PVA como surfactante) foram verificadas algumas poucas iniciativas de uso de silanos como promotores de melhoria de adesividade.

Mercaptosilanos foram adicionados em emulsões à base de EVA visando o uso como adesivo, sendo observado um aumento da resistência de aderência através de peeling para plásticos, metais, têxteis e papéis (HERCULES INC, 1973). Em outra patente, referente à incorporação de diferentes silanos ao PVA e outros polímeros, durante a etapa de polimerização destes, foi feita referência a uma publicação em que poli(vinil acetal) foi produzido pela polimerização de EVA em conjunto com monômeros de silanos, seguida de hidrólise e acetilação, com a finalidade de uso com ligante para cimento e para outras fibras minerais (BACHER et al., 2006).

O efeito da adição de silanos na estabilidade à água de compósitos de cimento MDF baseados no PVA foi investigada utilizando modificações no PVA e diferentes silanos. Os resultados mostraram que para o PVA sem qualquer modificação, o grupo funcional vinil ( $H_2C=CH-$ ) foi o mais efetivo dentre os silanos utilizados (NHO et al., 1998).

Em outro trabalho foi mostrada a possibilidade de reação entre o PVA e o grupo funcional isocianato ( $-N=C=O$ ) com a formação da ligação uretano ( $-HN-COO-$ ) com e sem a utilização de catalisadores, mas com extensão dependente da concentração do trietilenodiamina utilizado como catalisador (ARRANZ et al., 1987). A mesma reação, mas catalisada por estanho-dibutil dilaurato, foi adotada para modificar as características do copolímero poli [etileno-co-(álcool vinílico)] a partir da reação com isocianato-propil-trietoxissilano resultando na funcionalidade do trietoxissilano disponível para reação com substratos inorgânicos (WEN e WILKES, 1996). Reações covalentes ou ligações de hidrogênio entre o grupo funcional do isocianato (e também do anidrido maleico ( $-(CO)_2 O-$ ) e dos derivados do diclorotriazina ( $-Cl-$ ) com grupos polares (OH,  $NH_2$ , SH), são observadas em diversos sistemas (ZADORECKI e FLODIN, 1985; RAJ e KOKTA, 1991; HUANG et al., 2003).

Modificações com silanos nas cadeias de polímeros termoplásticos antes da sua aplicação são utilizadas como as descritas nos parágrafos anteriores. Os silanos podem ser incorporados em sistemas poliméricos de diferentes formas, como a polimerização por radical livre ou enxertia a partir de vinilsilanos para polietileno ou silanos com funcionalidade metacrilato para copolímeros de metacrilato e acrilato. Outros métodos dependem de outros mecanismos (iônicos e não-radical) que incluem reações de silanos baseadas no hidrogênio ativo, tal como grupos amino ou mercapto, com polímeros que apresentam grupos funcionais receptivos para estes tipos de silanos como os grupos isocianatos e epóxi. Ésters carboxilatos também são reativos por este método (HUANG, 2003; DOW CORNING, 2005).

Apesar de ser distinto, um sistema que pode ser utilizado como referência ou parâmetro comparativo à modificação da superfície da placa cerâmica de revestimento para melhoria da aderência com a PMM, é o uso dos silanos como modificadores de superfície das cargas minerais em sistemas poliméricos. A superfície hidrofílica dos minerais, como a dos porcelanatos, é incompatível com a característica hidrofóbica das cadeias carbônicas dos polímeros e de alguns grupos funcionais. A incorporação dos silanos nestes materiais favorece a dispersão do polímero e a compatibilidade na medida em que torna a superfície organo-reativa (Figura 3.26).

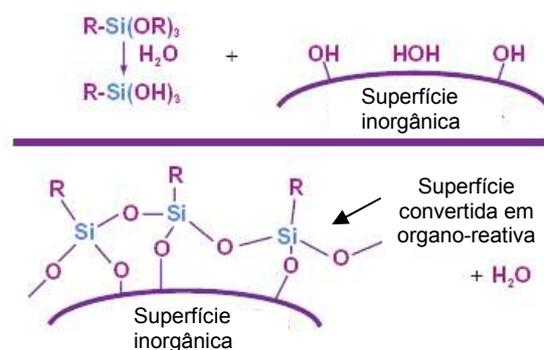


Figura 3.26 – Conversão da superfície hidrofílica do mineral para uma superfície organoreativa (adaptado de DOW CORNING, 2005).

Além da interação dos organosilanos aplicados nas placas cerâmicas com os polímeros utilizados na modificação das argamassas, deve também ser identificada a possibilidade de interação dos silanos com o cimento Portland. MINET et al. (2004) mostrou formação de estruturas lamelares híbridas de cálcio/ organosilicatos (Figura 3.27), obtidas em meio básico e em temperatura ambiente, a partir da reação de sais de cálcio e trialcóxissilanos com funcionalidades alquila (do metil ao octadecil) e baseado nestes resultados sugeriu uma nova metodologia para ligação de entidades orgânicas a silicatos inorgânicos, sendo uma poderosa ferramenta no design de novos materiais baseados na estrutura do cimento.

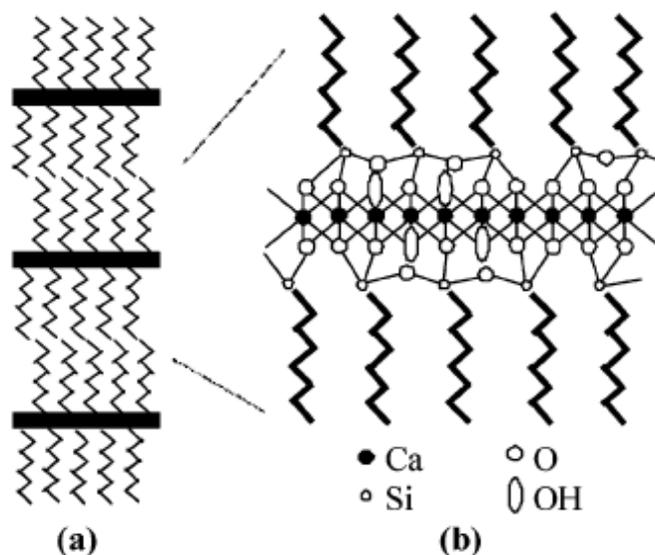


Figura 3.27 – (a) Representação esquemática das camadas do silicato de cálcio alquil silicato. (b) Camadas de tetraedros de silicatos parcialmente condensados em uma camada central de cálcio octaédrico. As cadeias de alquilas estão organizadas em bi-camadas lamelares (MINET et al., 2004).

MINET et al. (2006), dando continuidade ao trabalho de 2004, confirmou que organotrialcóxissilanos podem ser integrados na cadeia de silicatos do C-S-H, a partir de TEOS (tetraetoxissilano), trialcóxissilanos e sais de cálcio nas mesmas condições do trabalho anterior (meio básico e temperatura ambiente). Neste estudo, foi mostrado que este resultado depende das características dos grupos funcionais. A integração foi obtida apenas para grupos pequenos e hidrofílicos (etil-trietoxissilano e 3-aminopropil-trietoxissilano), permanecendo estes grupos orgânicos na intercamada que contém moléculas de água e íons  $\text{Ca}^{+2}$  que balanceiam a carga negativa da camada de silicato de cálcio principal (Figura 3.28). Para grupos orgânicos de grandes tamanhos e elevada hidrofobicidade (n-butil-trietóxissilano), foi verificada separação de fases, com a formação de uma mistura de C-S-H inorgânico e uma outra fase híbrida de cálcio e organossilano.

FRANCESCHINI et al. (2007) mostrou a possibilidade de integração de C-S-H e uma matriz polimérica através da presença de trialcóxissilanos enxertados em uma cadeia polimérica principal. A interação química entre os polímeros e o C-S-H foi decorrente da presença dos trialcóxissilanos pela presença de ligações covalentes entre as cadeias inorgânicas dos cristalitos de C-S-H com os alcóxidos, ficando o polímero ligado à superfície externa dos cristalitos, não sendo observada a presença do polímero entre as camadas inorgânicas do C-S-H (Figura 3.29).

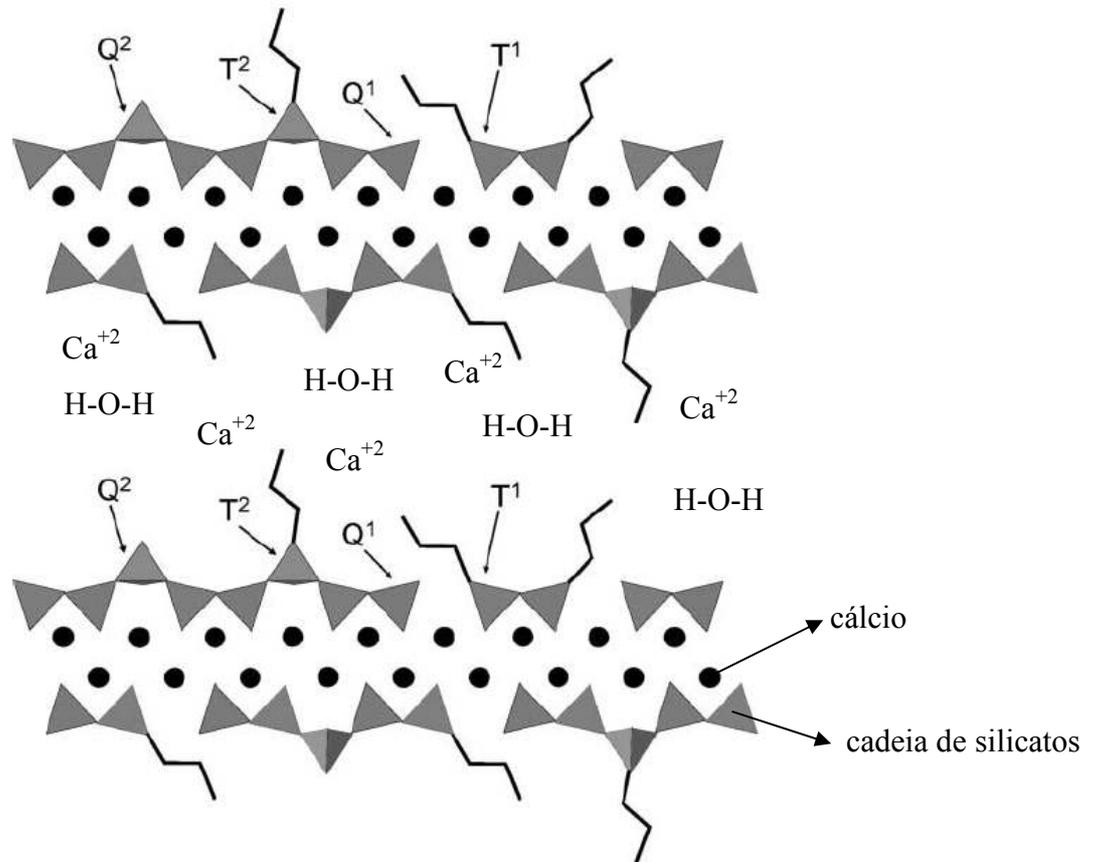


Figura 3.28 – Modelo esquemático das camadas de silicatos de cálcio híbridos mostrando a incorporação de organotrietóxisilanos (T) no fim e no meio das cadeias do C-S-H (Q) (adaptado de MINET et al. (2006)).

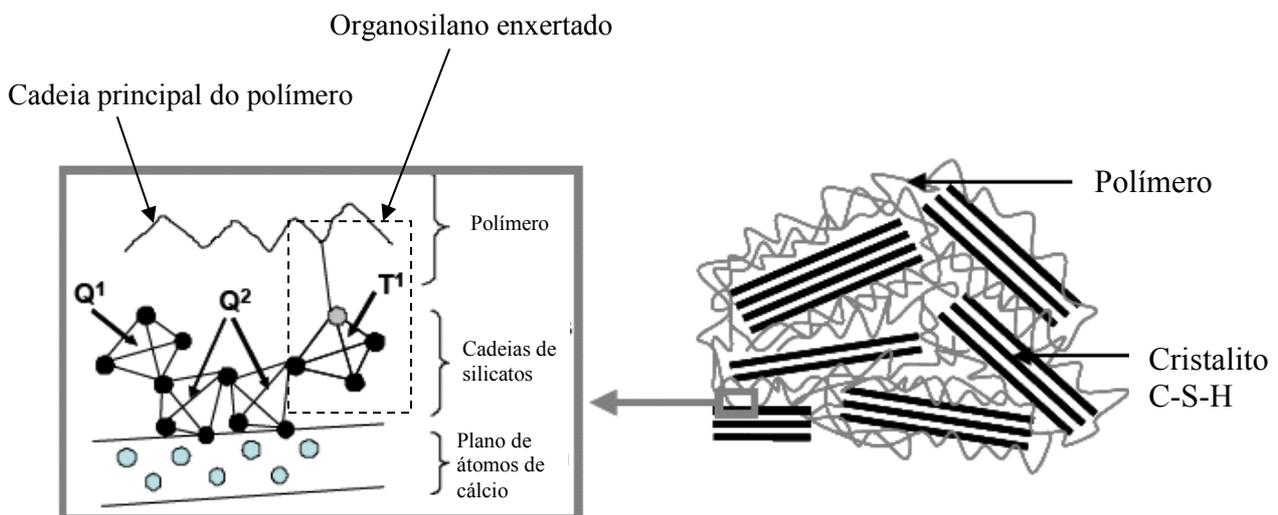


Figura 3.29 – Representação esquemática da estrutura proposta explicando a formação de ligações covalentes entre os trialcóxisilanos e os cristaltos de C-S-H. Círculo azul = átomo de cálcio; Círculo cinza = átomo de carbono; Círculo preto = átomo de oxigênio (adaptado de FRANCESCHINI et al. (2007)).

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Um resumo do sistema cerâmico (revestimento de fachadas) e patologias observadas na região da argamassa colante são mostrados na Figura 4.1.

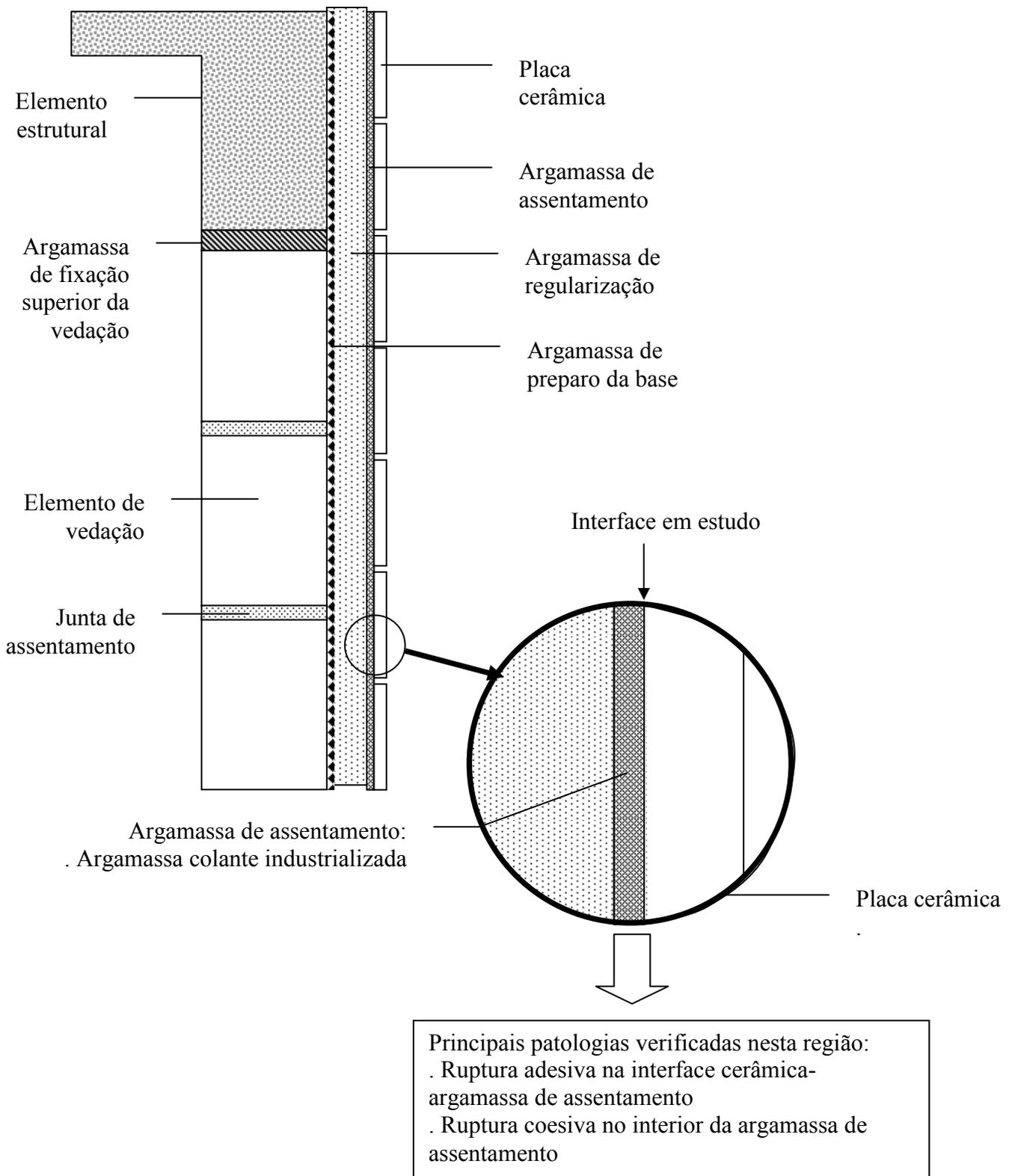


Figura 4.1 – Sistema de revestimento cerâmico com identificação da interface em estudo (sem escala).

A partir do objetivo deste trabalho propõe-se o seguinte fluxograma para o estudo da interface argamassa modificada por polímeros/placa cerâmica de revestimento (Figura 4.2).

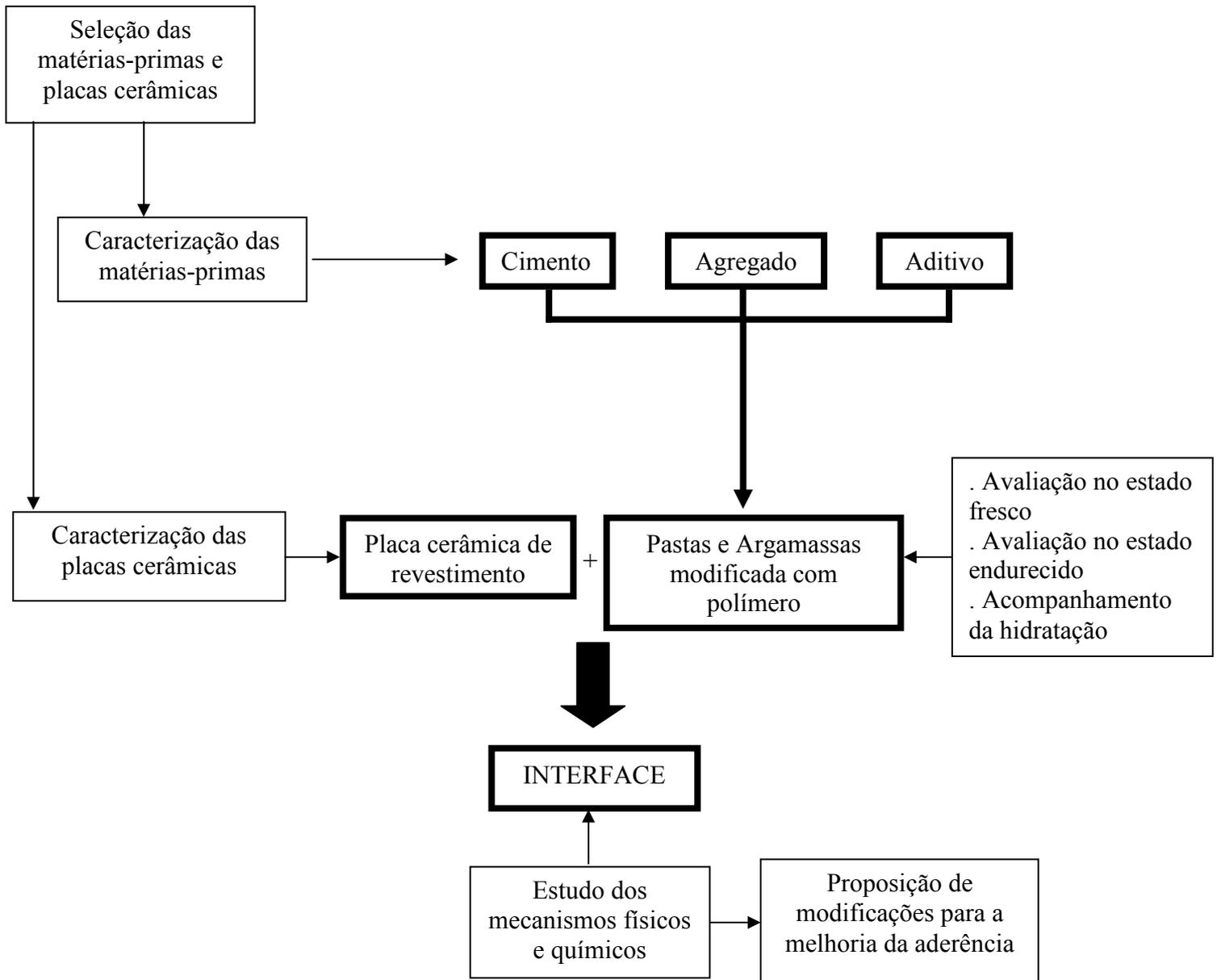


Figura 4.2 – Fluxograma do procedimento experimental.

## 4.1. SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS

### 4.1.1. Cimento

A partir da avaliação da revisão da literatura sobre formulações das argamassas colantes (item 3.2.5), foi feita a seleção do cimento, que também levou em conta os produtos disponíveis comercialmente. Foi selecionado o cimento Portland CP II-F32, conforme NBR 11578/91 (Cimento

Portland composto). Conforme Tabela 3.5 (item 3.2.1), trata-se de um cimento com adição de 6 a 10% de material carbonático.

Um aspecto que pesou para a escolha deste cimento foi, além de sua recomendação por fabricantes de aditivos (ZWEEFEL et al., 2001; WACKER, 2005; AKZO NOBEL, 2006) e o uso em trabalho de pós-graduação recente (SILVA e OLIVEIRA, 2006), o fato de sua adição (carbonatos) ser a mais inerte entre as demais disponíveis (escória e pozolanas), simplificando algumas análises, favorecendo a utilização em modelos de mecanismos. Além disso, o material carbonático (usualmente denominado filler calcário) presente seria utilizado para completar a granulometria na faixa de tamanho inferior a 0,075 mm, comumente encontrada em argamassas para assentamento de placas cerâmicas, conforme reportado por (PÓVOAS e JOHN, 1999).

Considerando o tempo de desenvolvimento do trabalho, bastante superior à validade dos cimentos, foram utilizados cimentos de dois lotes e fabricantes no trabalho<sup>2</sup>:

- Cimento 1 (CT):
  - ♦ Tipo: CP II-F32
  - ♦ Fabricante: Tupi/Klabin;
  - ♦ Data de Fabricação: 01/09/05.
  
- Cimento 2 (CC):
  - ♦ Tipo: CP II-F32
  - ♦ Fabricante: Cauê;
  - ♦ Data de Fabricação 09/06/06;

#### **4.1.2. Agregado miúdo**

Foi utilizado como agregado miúdo artificial ou de pedra britada à base de quartzo fornecido pela Minerações Gerais Ltda. em diferentes frações granulométricas, a saber:

- Material passante na peneira de abertura 0,60 mm e retido na peneira de 0,30 mm (identificada como Fração 600/300);

---

<sup>2</sup> Disponibilidade do produto no mercado estadual e nacional.

- Material passante na peneira de 0,30 mm e retido na peneira de 0,15 mm (identificada como Fração 300/150);
- Material passante na peneira de 0,15 mm e retido na peneira de 0,075 mm (identificada como Fração 150/75).

#### **4.1.3. Placas Cerâmicas**

As placas cerâmicas escolhidas para o estudo são do tipo grês porcelanato e foram adquiridas no mercado (2005/2006) apresentando as seguintes características, conforme informado na embalagem do produto:

- Tipo: Porcellanato Bianco Polido;
- Fabricante: Cerâmica Gytoku Ltda;
- Dimensões: 400 mm x 400 mm x 8,8 mm;
- Grupo de absorção de água: BIa;
- Acabamento da superfície: UGL .

De acordo com estas características, utilizando a norma NBR 13817/97 (Placas cerâmicas para revestimento – Classificação), trata-se de uma placa cerâmica de revestimento produzida por prensagem (B), com absorção de água inferior a 0,5% (Ia) e acabamento da superfície não esmaltada (UGL).

A seleção deste produto, além de ter sido influenciada pelo seu uso crescente (ABADIR et al. 2002; LEONELLI et al., 2001; ALMEIDA e SICHIERI, 2005), também está relacionada com as suas características técnicas. A característica de absorção de água praticamente nula deste produto faz com que o efeito da ancoragem mecânica na adesão final seja praticamente inexistente, sendo a aderência final verificada especialmente decorrente de interações químicas.

#### **4.1.4. Aditivos**

##### ***4.1.4.1. Poli (álcool vinílico) - PVA***

Para a realização dos estudos foram utilizados diferentes tipos de PVA fornecidos por 3 fabricantes. Os materiais adotados possuíam diferentes graus de hidrólise e massas molares como pode ser observado na Tabela 4.1.

As faixas de grau de hidrólise ou valores individuais anotados na Tabela 4.1 foram fornecidas pelos fabricantes dos produtos e os eventuais valores entre parênteses correspondem aos valores obtidos na ficha de ensaio dos produtos fornecidos. No que diz respeito às massas molares, os produtos da Celanese Chemicals apresentavam indicação das faixas de Massa Molar Ponderal Média (Mw) relacionadas com as viscosidades, conforme anotado na Tabela 4.2. Para todos os produtos fornecidos foram apresentados os valores de viscosidade, permitindo a estimativa dos valores das massas molares.

Tabela 4.1 – Nomes comerciais, graus de hidrólises, massas molares, fabricantes e identificação das amostras de PVA.

Nome Comercial	Grau de Hidrólise (%)	Viscosidade <sup>a</sup> (cps ou mPa.s)	Massa Molar Mw (g/mol)	Fabricante	Identificação da Amostra
Celvol 603	79,0-82,0 (81,0)	3,2	13.000-23.000	Celanese Chemicals	C81-13/23
Celvol 530	87,0-89,0 (88,0)	29,1	85.000-124.000	Celanese Chemicals	C88-85/124
Celvol 205	87,0-89,0 (88,7)	5,4	31.000-50.000	Celanese Chemicals	C88.7-31/50
Celvol 425	95,5-96,5 (95,7)	29,1	85.000-124.000	Celanese Chemicals	C95.7-85/124
Celvol 325	98,0-98,8 (98,2)	30,1	85.000-124.000	Celanese Chemicals	C98.2-85/124
Celvol 107	98,0-98,8 (98,5)	6,4	31.000-50.000	Celanese Chemicals	C98.5-31/50
Celvol 103	98,0-98,8 (98,5)	4,0	13.000-23.000	Celanese Chemicals	C98.5-13/23
Celvol 165SF	99,3 (99,4)	68,9	146.000-186.000	Celanese Chemicals	C99.4-146/186
Poly(vinyl alcohol) 360627	80,0	2,5-3,5	9.000-10.000	Sigma Aldrich	S80-9/10
Poly(vinyl alcohol)	99,7	28-32	78.000	Polysciences Inc.	P99.7-78
Poly(vinyl alcohol)	99,7	55-65	108.000	Polysciences Inc.	P99.7-108

<sup>a</sup> Solução 4% em água (20°C), viscosímetro Brookfield, exceto 360627 que foi medido através de queda de bola.

A indicação de faixas de massa molar e a ocorrência nos produtos de uma larga faixa de distribuição de massas molares são esperadas devido ao processo de obtenção do PVA: através de

polimerização via radical livre e subsequente hidrólise. Um índice de polidispersidade (IP)<sup>3</sup> da ordem de 2 a 2,5 é comum em grande parte dos produtos comerciais, mas índices da ordem de 5 não são incomuns (HASSAN e PEPPAS, 2000).

Tabela 4.2 – Faixas de Massa Molar Ponderal Média em função da viscosidade Brookfield da solução 4%, a 20°C, do PVA para os produtos da Celanese Chemicals (CELANESE CHEMICALS, 2005).

Viscosidade (cps ou mPa.s)	Tipo de Viscosidade	Grau de Polimerização	Faixas de Massa Molar Ponderal Média (g/mol)
3 – 4	Ultrabaixa	150 – 300	13.000 - 23.000
5 – 6	Baixa	350 – 650	31.000 - 50.000
22 – 30	Média	1000 - 1500	85.000 - 124.000
45 – 72	Alta	1600 – 2200	146.000 - 186.000

Para os produtos da Polysciences Inc., as massas molares ponderais médias foram indicadas nas embalagens como aproximadamente 78.000 e 108.000 g/mol. Para o produto P99.7-78 e P99.7-108, foram obtidos no site da Polysciences Inc. os dados de viscosidade (4% em solução) na faixa entre 28 e 32 cps e 55 e 65 cps, respectivamente, e índice de polidispersidade 1,7 (POLYSCIENCE, 2005).

O PVA foi selecionado para este estudo por se tratar de um polímero solúvel em água que apresenta os grupos funcionais verificados no látex do copolímero (poli (etileno-co-acetato de vinila), EVA, item 4.1.4.2. próximo) mais utilizado na produção de argamassas colantes. O fato de o polímero ser solúvel em água favorece as análises pela ausência de aditivos dispersantes, estabilizantes e anti-empolamento, dentre outros. No que tange as características do polímero, o PVA contém os grupos acetato e hidroxila. O primeiro é um dos copolímeros que compõem o EVA e o segundo é verificado no EVA após a sua hidrólise no meio alcalino do cimento (SILVA et al. 2004; ROTTSTEGGE et al., 2005). Lembra-se, ainda, que o PVA geralmente está presente nos EVAs na forma de pó redispersível (os utilizado em argamassas colantes industrializadas) uma vez que é utilizado no processo de emulsão por polimerização e secagem por *spray-drier* para obtenção do polímero em pó (PAKUSCH et al., 2004, ROTTSTEGGE et al., 2005; JINGANG et al., 2005).

$$^3 \text{IP} = \frac{M_w}{M_n}; M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}; M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \text{ onde } M_w = \text{massa molar ponderal média; } M_n = \text{massa molar}$$

numérica média; N = número de moléculas e M = massa molar.

Foi também utilizado o PVA modificado KM-118 fornecido pela Kuraray Co. Ltd.. De acordo com o fornecedor, neste PVA, íons carboxilatos são incorporados na cadeia do polímero durante a polimerização dos monômeros de acetato de vinila (VAc). Na Tabela 4.3 são fornecidas algumas propriedades deste polímero fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.3 – Características do PVA modificado (KURARAY, 2005).

Nome Comercial	Grau de Hidrólise (%)	Viscosidade <sup>a</sup> (cps)	Massa Molar – Mw (g/mol)	Identificação da Amostra
KM-118	96,7	30,9	Não identificada	K96.7

<sup>a</sup> Viscosímetro Brookfield, solução 4%, a 20°C

A escolha deste polímero modificado está relacionada com a possibilidade de agregar às melhorias propiciadas pelo PVA à ocorrência de interações químicas na interface argamassa/cerâmica conforme proposto para os polímeros acrílicos aniônicos (LARBI e BIJEN, 1990; ATKINS et al., 1991; HILL e SYTTLES, 1992; OHAMA, 1998; RHA et al., 1999; BONAPASTA, 2001; BONAPASTA, 2002; GOMES e FERREIRA, 2005).

#### **4.1.4.2. Poli (etileno-co-acetato de vinila) - EVA**

O EVA foi escolhido por se tratar do polímero mais utilizado comercialmente na modificação de argamassas colante para o assentamento de placas cerâmicas (SCHULZE e KILLERMANN, 2001).

Para os estudos foram escolhidos 2 tipos de EVA, indicados pelos fabricantes como adequados para a elaboração de argamassas colantes, fornecidos pela Wacker Chemie e Rom and Haas Química. Os produtos foram selecionados de modo a permitir variação nos teores de etileno e acetato no copolímero (estimados a partir da temperatura de transição vítrea utilizando a Equação 3.6, item 3.2.5). Os produtos selecionados, com algumas características importantes, estão anotados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Nomes comerciais, temperaturas de transição vítrea, teores de etileno e acetato, fabricantes e identificação das amostras de EVA (WACKER, 2005, ROHM AND HAAS QUÍMICA, 2006).

Nome Comercial		DP 88	Vinnapas <sup>®</sup> RE 5010 N
Temperatura de Transição Vítrea – Tg (°C)		-12	16
Fração em Massa de Acetato <sup>a</sup>		62%	87%
Fração em Massa do Etileno <sup>a</sup>		38%	13%
MFFT da Redispersão (°C)		NF <sup>b</sup>	4
Colóide Protetor		PVA	PVA
Tamanho de Partícula	Antes redispersão	Tamanho médio = 90 µm	Máximo de 4% > 400 µm
	Após redispersão	NF <sup>b</sup>	0,5-8 µm
% Sólidos		99±1 (99,7)	99±1 (99,4)
% Cinzas		10±2 (10)	11±2 (10,1)
Fabricante		Rohm and Haas Química	Wacker Chemie
Identificação da Amostra		DP88	RE5010

<sup>a</sup> Calculado a partir da equação 5.1.

<sup>b</sup> NF = não fornecido pelo fabricante

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 4.2.1. Cimento

Os cimentos Portland CII F 32 (NBR 11578/91) foram caracterizados quanto à sua composição química e mineralógica através de Fluorescência de Raios-X (XRF – X Ray Fluorescence), análise química por via úmida, Difração de Raios-X (XRD – X Ray Diffraction) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy). A distribuição de tamanho dos grãos dos cimentos foi determinada através de granulometria a laser nos laboratórios da Holcim.

A Fluorescência de Raios-X foi realizada a partir do material em pó conforme fornecido no equipamento PW 9710 mpd, da Philips (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Os experimentos de XRD foram conduzidos no material em pó no equipamento PW 1710, da Philips. Foi varrida a faixa de  $2\theta$  compreendida entre  $3^\circ$  e  $90^\circ$  com passo de  $0,06^\circ$ . A avaliação através de FTIR foi realizada no cimento conforme fornecido misturado com KBr (1%, em peso, de cimento em relação ao KBr) empregando a técnica de reflectância difusa. Foi utilizado o equipamento Spectrum 1000, da Perkin Elmer, sendo feitas 32 varreduras entre  $400$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e intervalo de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

A determinação da composição do cimento em óxidos equivalentes (análise química via úmida) foi solicitada junto ao fabricante, mas também foi realizada na Fábrica da Holcim (especialmente através de XRF) e no laboratório de Análises Químicas da UFMG. Para o cimento CC, análise também foi executada no laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland). A partir destes resultados foi feita a quantificação das fases do cimento presentes através de tratamento teórico dos dados, conforme descrito em TAYLOR (2003).

Os ensaios relacionados às exigências físicas e mecânicas do cimento escolhido, de acordo com a NBR 11578/91, foram obtidos junto ao fabricante.

#### **4.2.2. Agregado Miúdo**

O agregado miúdo foi avaliado quanto a sua composição química e mineralógica através de Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

Como as amostras foram fornecidas em diferentes frações, para a avaliação de XRF quantidades iguais das diferentes frações foram misturadas e cominuídas até que 100% do material fosse passante na peneira de 200 mesh. As análises de XRD e FTIR foram realizadas nas diferentes frações encaminhadas pelo fornecedor após cominuição (200 mesh). Análise de XRD foi realizada na faixa de  $2\theta$  compreendida entre 3 a  $90^\circ$  com passo de  $0,06^\circ$  (PW 1710, Philips,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) e a de FTIR foi realizada através de reflectância difusa na região de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (32 varreduras, resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$  e intervalo de  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) utilizando KBr (1% em peso de amostra) como dispersante (Spectrum 1000, Perkin Elmer).

A forma e a textura dos agregados foram avaliadas através imagens de microscopia ótica (MO) de luz transmitida utilizando o microscópio Olympus 30 utilizando a classificação proposta pela NBR 7389/92 (Apreciação petrográfica de materiais naturais para utilização como agregado em concreto).

#### **4.2.3. Placas Cerâmicas**

A placa cerâmica foi caracterizada através de XRF para identificação dos principais elementos químicos presentes. Para a realização das análises (PW 9710 mpd, Philips) a placa cerâmica foi, inicialmente, quebrada e, em seguida, cominuída (200 mesh). Para quantificação dos elementos foi realizada análise química por via úmida no material após cominuição.

As técnicas de XRD e FTIR foram utilizadas para avaliação mineralógica realizadas no porcelanato em pó (após cominuição). O difratograma foi obtido na região  $3^\circ < 2\theta < 90^\circ$  com passo de  $0,06^\circ$  (PW 1710, Philips,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). O espectro de infravermelho foi obtido através de reflectância difusa após mistura do porcelanato com KBr na proporção de 1% em peso (Spectrum 1000, Perkin Elmer, 32 varreduras, resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$  e intervalo de  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). A estimativa de percentual de materiais cristalino e amorfo presentes foi realizada utilizando o difratograma obtido. Para tal, as regiões consideradas amorfas e cristalinas foram separadas através de uma linha que conecta os mínimos entre os picos correspondentes às reflexões cristalinas e foram determinadas as áreas associadas a cada uma destas frações ( $A_a$  = área da fração amorfa e  $A_c$  = área da fração cristalina). Foi utilizado o programa Microcal Origin<sup>®</sup> 6.1 para elaboração das curvas e cálculo das integrais, para obtenção das áreas, que permitem o cálculo da fração amorfa através da Equação 4.1.

$$\text{Fração Amorfa} = \frac{A_a}{(A_c + A_a)} * 100 \quad (4.1)$$

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com microsonda para Espectroscopia de Energia de Raios-X Característicos (EDS – Electrons Dispersive Spectrometry) foi realizada para a avaliação da morfologia e porosidade, além de análise química elementar (EDS), utilizando o equipamento JSM 6360LV, Jeol/ThermoNoran. Foram avaliados pedaços de amostras obtidas a partir de fratura do porcelanato sendo capturadas amostras correspondentes ao tarsoz e à seção transversal do porcelanato. Antes da análise, o material foi recoberto com ouro para tornar a amostra condutora.

Inspeção visual a olho nu e avaliação indireta da porosidade obtida através de ensaio de determinação da absorção de água, conforme NBR 13818/97 (Placas cerâmicas para revestimento – Especificações e métodos de ensaio) também foram realizadas.

#### 4.2.4. Aditivos

A caracterização dos polímeros utilizados como aditivos foi conduzida através de Difração de Raios-X, Espectroscopia na região do Infravermelho, Espalhamento de Baixo Ângulo (SAXS – Small Angle X Ray Scattering), Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-VIS – Ultraviolet-Visible Spectroscopy), Microscopia Eletrônica de Varredura, Grau de Inchamento (GI) e ensaio mecânico de tração.

#### 4.2.4.1. Poli (álcool vinílico)

O PVA foi fornecido na forma de pó e os difratogramas foram obtidos a partir do material nesta forma. As curvas foram obtidas na região de  $2\theta$  compreendida entre  $3^\circ$  e  $70^\circ$  com passo de  $0,06^\circ$  utilizando o equipamento PW1700, da Philips que usa a radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

A partir dos difratogramas obtidos, a avaliação quantitativa da cristalinidade do PVA foi realizada utilizando a partir da consideração do modelo de duas fases (polímero PVA é composto de cristais e regiões amorfas) que envolve a separação da curva de difração em três regiões: cristalina, amorfa e *background*. Inicialmente, selecionou-se a região dos difratogramas que contem a maior partes dos picos e traçou-se uma linha reta entre os ângulos limites escolhidos, definindo o *background*. Em seguida, as regiões consideradas amorfas e cristalinas foram separadas através de uma linha que conecta os mínimos entre os picos correspondentes às reflexões cristalinas e que apresenta a forma que seria esperada se o material fosse completamente amorfo, conforme mostrado na Figura 4.3. A partir das áreas dos difratogramas associadas às frações cristalina ( $A_c$ ) e amorfa ( $A_a$ ), calculadas através do programa Microcal Origin<sup>®</sup> 6.1, foi estimado o grau de cristalinidade (GC) através da Equação 4.2.

$$GC = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} * 100 \quad (4.2)$$

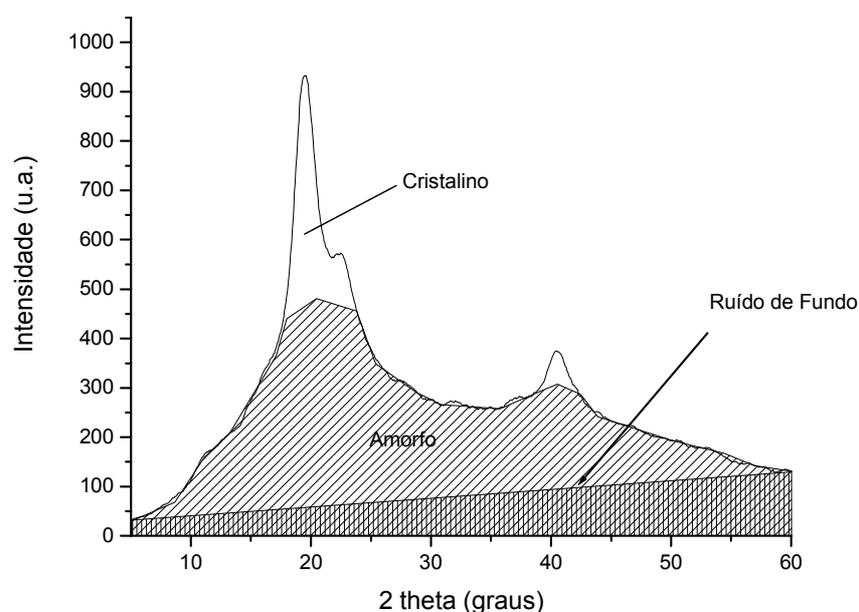


Figura 4.3 – Exemplo da separação do difratograma nas três regiões: background, amorfo e cristalino.

Para realização das demais caracterizações o PVA foi inicialmente solubilizado. As soluções de PVA foram preparadas em concentração de 5% (p/v), utilizando água deionizada. O PVA foi inicialmente disperso em água fria por cinco min com agitação magnética intensa para garantir o molhamento de todas as partículas com água. Em seguida, o béquer contendo a água e o PVA foi colocado em banho-maria sob aquecimento até que a temperatura do banho atingisse faixa da ordem de 85-90°C na qual permanecia até que a dissolução completa do PVA fosse observada. Durante todo o processo de dissolução foi utilizada agitação magnética lenta para limitar a entrada de ar e formação de bolhas na solução. Após a completa dissolução e resfriamento da solução o volume da solução foi corrigido utilizando balão volumétrico para reposição da água perdida por evaporação durante o aquecimento.

Espectros de FTIR foram obtidos a partir da solução de PVA através de reflectância difusa. As amostras foram preparadas gotejando as soluções de PVA sobre o KBr seguida de secagem em estufa em temperatura de (40±5)°C. Antes da análise, o dispersante com o polímero foram cominuídos em grau de ágata. Foi utilizado o equipamento Spectrum 1000, Perkin Elmer, varrendo 32 vezes na faixa de número de onda compreendida entre 400-4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e em intervalos de 2 cm<sup>-1</sup>.

As avaliações de SAXS foram realizadas em filmes utilizando a linha SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). Esta linha de feixe é equipada com um monocromador ( $\lambda = 1.608 \text{ \AA}$ ) de silício que resulta em um feixe de raio-X horizontalmente focado sendo possível determinar a intensidade do espalhamento,  $I(q)$ , em função do módulo do vetor de espalhamento  $q$  (Equação 4.3), sendo  $\theta$  metade do ângulo de espalhamento.

$$q = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right) * \text{seno} (\theta) \quad (4.3)$$

Os dados obtidos foram corrigidos pela intensidade de espalhamento parasita e por parâmetros associados à variação da intensidade com o tempo e com a espessura da amostra, permitindo a comparação de amostras diferentes (CHIAVACCI et al., 2003; ORTHABER, BERGMANN e GLATTER, 2000).

Espectros na região do ultravioleta e visível foram coletados para o PVA em solução 5% e após diluição 1:10 em água deionizada. Foi utilizado o espectrômetro Lambda EZ210, Perkin-Elmer, na faixa de comprimentos de onda de 190 nm a 600 nm e velocidade de 100 nm/min. Cubetas de quartzo de 10 mm com corte em 180 nm foram adotadas.

O grau de inchamento (GI) dos filmes de PVA foi caracterizado monitorando a variação de peso durante imersão em água. Os filmes poliméricos obtidos após a secagem da solução de PVA vertida em moldes plásticos em temperatura ambiente foram pesados ( $M_i$ ) e imersos em 50 ml de água deionizada a  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$  por 15 min. Em seguida, o excesso de líquido foi cuidadosamente removido e a massa final ( $M_f$ ) das amostras inchadas foi medida. O Grau de Inchamento foi calculado de acordo com a Equação 4.4.

$$GI = \left( \frac{M_f - M_i}{M_i} \right) * 100 \quad (4.4)$$

Propriedades mecânicas dos PVAs de menor e maior graus de hidrólise (S80-9/10 e P99.7-78) foram obtidas a partir de filmes preparados a partir da secagem de uma solução 10%, em peso, sob condições ambientais. Os filmes foram moldados em placas de Petri de plástico sendo após 3-4 semanas desformados e cortados utilizando molde-faca metálico apropriada para obtenção de corpos-de-prova de acordo com a ASTM D-638-03 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics), com espessura média de 0,8 mm. Os corpos-de-prova foram, então ensaiados à tração direta, utilizando como referência a mesma norma ASTM, na máquina universal de ensaios EMIC DL 3000 com velocidade de ensaio de 50 mm/min.

#### 4.2.4.2. Poli (etileno-co-acetato de vinila)

O EVA foi fornecido na forma de um pó redispersível em água. Os padrões de difração foram obtidos a partir deste pó utilizando o aparelho PW1710, da Philips ( $K\alpha$  do cobre,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). As curvas foram obtidas na região de  $2\theta$  compreendida na faixa  $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$  com passo de  $0,06^\circ$ .

Para algumas avaliações, como, por exemplo, para estimativa do teor de vinil e acetato e para a determinação das características mecânicas do polímero puro, julgou-se necessário estudar o EVA reduzindo ou eliminando o efeito do colóide protetor e dos minerais usualmente adicionados. Para isto foi feita a solubilização do EVA através dos procedimentos descritos no fluxograma mostrado na Figura 4.4.

Espectros de FTIR foram obtidos para os EVAs na forma de pó através de reflectância difusa utilizando KBr como dispersante. As avaliações foram realizadas através de 32 varreduras na faixa de número de onda compreendida entre  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e em intervalos de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Esta mesma técnica e parâmetros foram utilizados para avaliação da fase líquida gerada na obtenção do polímero puro. Neste caso, o líquido com pó suspenso foi gotejado sobre o KBr e seco

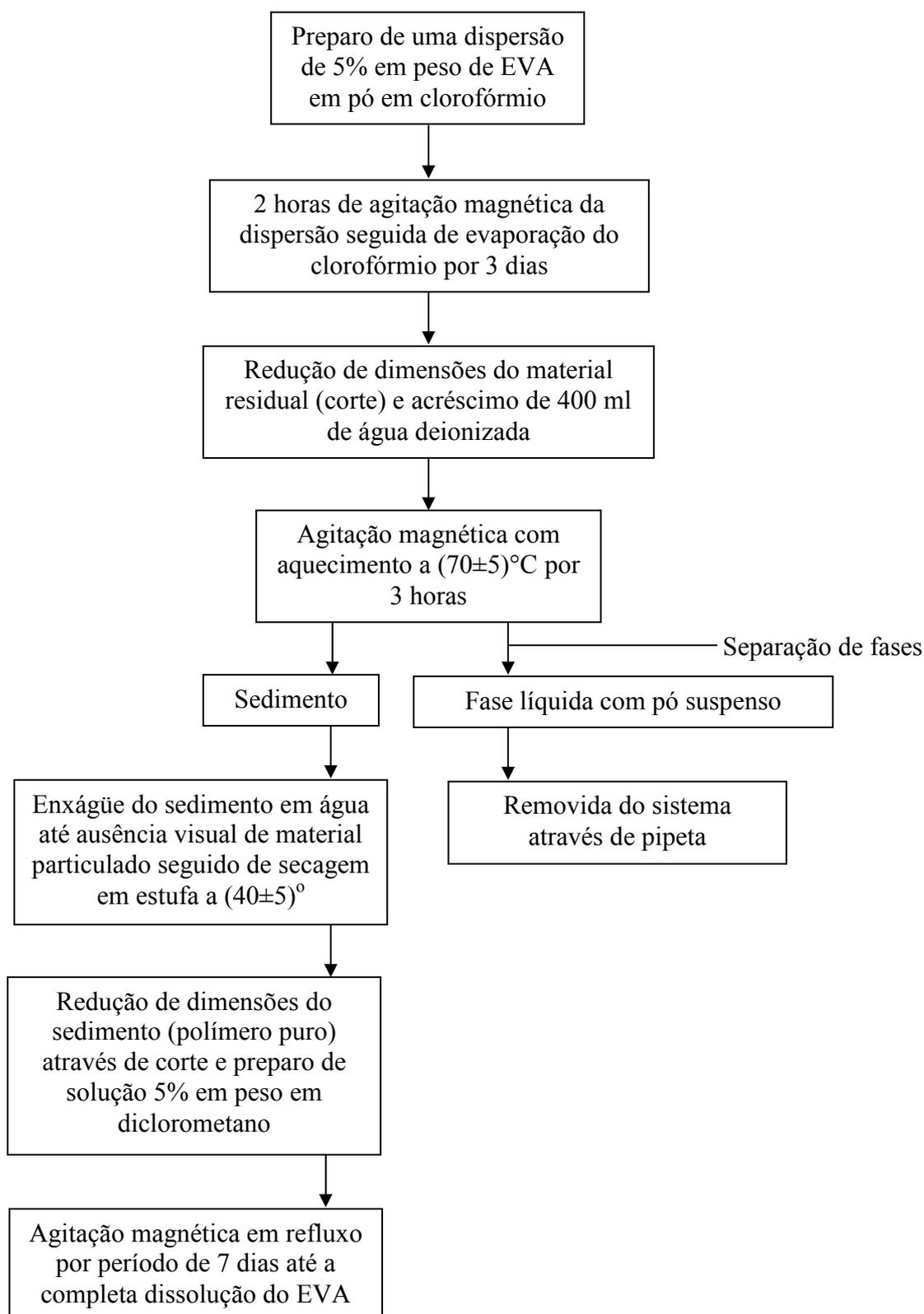


Figura 4.4 – Fluxograma do processo de dissolução do EVA.

em estufa a  $(40\pm 5)^\circ$  e cominuído em grau de ágata antes da análise. Espectros dos polímeros puros foram coletados a partir de filmes moldados em placas de petri de vidro através da técnica de ATR (Attenuated Total Reflectance) por 32 varreduras na faixa entre  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e em intervalos de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Em todas as análises foi utilizado o equipamento Spectrum 1000 da Perkin Elmer.

Padrões de espalhamento de baixo ângulo (SAXS) foram obtidos no LNLS a partir de filmes moldados a partir de dispersão do polímero em pó.

O grau de inchamento dos polímeros puros foi calculado utilizando a Equação 4.4 após ensaio realizado em filmes conforme procedimentos descritos no item 4.3.4.1.

A análise microestrutural utilizando MEV foi realizada no equipamento JSM 6360LV, Jeol/Noran, para filmes obtidos a partir do polímero na forma de látex e de solução. Imagens foram obtidas utilizando elétrons secundários (SE – Secondary Electrons) e retroespalhados (BSE – Backscattered Electrons) e energia do feixe de 15 kV. Em função do caráter não condutor da amostra em avaliação, esta foi previamente metalizada pela deposição de uma fina camada de ouro.

Ensaio mecânicos foram realizados em filmes obtidos a partir do látex e do polímero puro. Os filmes foram moldados em placas de petri de plástico para o látex e de vidro para o EVA solubilizado, sendo após 3-4 semanas desformados e cortados utilizando molde-faca metálico para a obtenção de corpos-de-prova de acordo com a ASTM D-638-03 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics), com espessura média de 0,8 mm. Os corpos-de-prova foram, então ensaiados à tração direta na máquina universal de ensaios EMIC DL 3000 com velocidade de ensaio de 50 mm/min, em duas condições: seca e após imersão em água deionizada por 20 min.

### **4.3. ESTABILIDADE DOS POLÍMEROS EM MEIO ALCALINO**

As soluções de PVA utilizadas neste estudo foram preparadas na concentração 5% em peso conforme descrito no item 4.3.4.1. Foram utilizados os PVAs S80-9/10, C81-13/23, C88.7-31/50, C88-84/125, C98.5-31/50, C98.2-85/124, C99.4-186 e P99.7-108 identificados na Tabela 4.1 (item 4.1.4.1). Para os ensaios também foram preparadas soluções de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich) nas concentrações de 0,01 M, 0,1 M e 1 M e de acetato de sódio (Merck) nas concentrações de 0,1 mM, 1 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM, 30 mM e 40 mM.

Para o acompanhamento da reação de saponificação do PVA através da avaliação de pH foi montada uma estrutura utilizando um balão tritubulado no qual foi acoplado o eletrodo e o fluxo de nitrogênio. Foi utilizado, ainda, agitador magnético para manutenção de agitação lenta da solução durante toda o período de medida. A temperatura durante os ensaios permaneceu compreendida entre  $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ . No balão foram introduzidos 100 ml de solução de PVA seguido de 100 ml de solução de NaOH na concentração de 0,01M. A partir deste instante, leituras de pH foram realizadas a cada 30 s até atingir 90 min.

Os estudos da reação de hidrólise em função do tempo e do pH da solução de NaOH foram realizados utilizando espectroscopia na região do ultravioleta e visível. Foi utilizado o espectrômetro Lambda EZ210, Perkim-Elmer, na faixa de comprimentos de onda de 190 nm a 600 nm e velocidade de 100 nm/min. Cubetas de quartzo de 10 mm com corte em 180 nm foram adotadas. Espectros de UV-VIS foram coletados 5min, 30 min, 60 min, 90 min e 24 horas após a mistura de 30 ml de solução de PVA com 30 mL de solução de NaOH da concentração em avaliação. Durante os primeiros 90 min a solução de PVA e NaOH foi mantida sob agitação magnética lenta e após este intervalo a agitação foi interrompida e o recipiente fechado até a leitura após 24 horas. No momento da avaliação, nos tempos pré-definidos, alíquota de 3 mL da solução era coletada com seringa e transferida para a cubeta.

A avaliação da hidrólise do PVA no ambiente alcalino proporcionado pela pasta de cimento foi realizada utilizando o cimento CC, fatores água/cimento iguais a 0,5 (PVA S80-9/10) e a 1 (PVA 81-13/23) e razão polímero/cimento igual a 2%. No preparo da pasta o cimento foi vertido lentamente sobre a água (pasta de referência) ou solução de PVA e misturada manualmente com auxílio de espátula por 5 min quando foi feita a primeira extração do fluido do poro (fase aquosa, com ou sem aditivos, que contém os íons dissolvidos do cimento) para avaliação através de espectroscopia de UV-VIS. Para extração do fluido do poro foi feita por filtração a vácuo de 200 mL da pasta utilizando funil de porcelana de Buchner e papel de filtro de tamanho médio de poros de 2  $\mu\text{m}$ , em atmosfera de nitrogênio. Antes da análise, este extrato foi novamente filtrado utilizando seringa com unidade filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro acoplada. A pasta preparada foi deixada em repouso durante todo o tempo do ensaio coberta com pano úmido. Extratos foram obtidos nos tempos de 5 min, 60 min, 90 min, 120 min e 180 min, após prévia homogeneização da pasta em repouso por 1 min.

Para avaliação do pH nas pastas de cimento com e sem PVA, foi feita a extração do fluido do poro e o pH foi medido. Foi utilizado o método de título, pela diluição do material em 1:10, 1:100 e 1:1000, para determinação do pH com garantia de precisão. A partir do valor de pH a concentração de íons  $\text{OH}^-$  em solução foi calculada.

Todas as medidas de pH realizadas utilizando peagâmetro de bancada da marca Analion utilizando eletrodo capaz da atuar na faixa de 0 a 14, de acordo com catálogo do fabricante.

#### 4.4. ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES DE CIMENTO MODIFICADAS COM PVA

Inicialmente foi realizada a avaliação do estado de flocação das suspensões de cimento, com e sem aditivo PVA, através de testes de sedimentação, usualmente utilizados para observar a estrutura de suspensões de cimento (YANG et al., 1997; NEUBAUER et al., 1998). Isto é possível uma vez que suspensões floculadas e dispersas apresentam comportamentos na sedimentação bastante diferenciados, conforme mostrado na Figura 4.5 (REED, 1995).

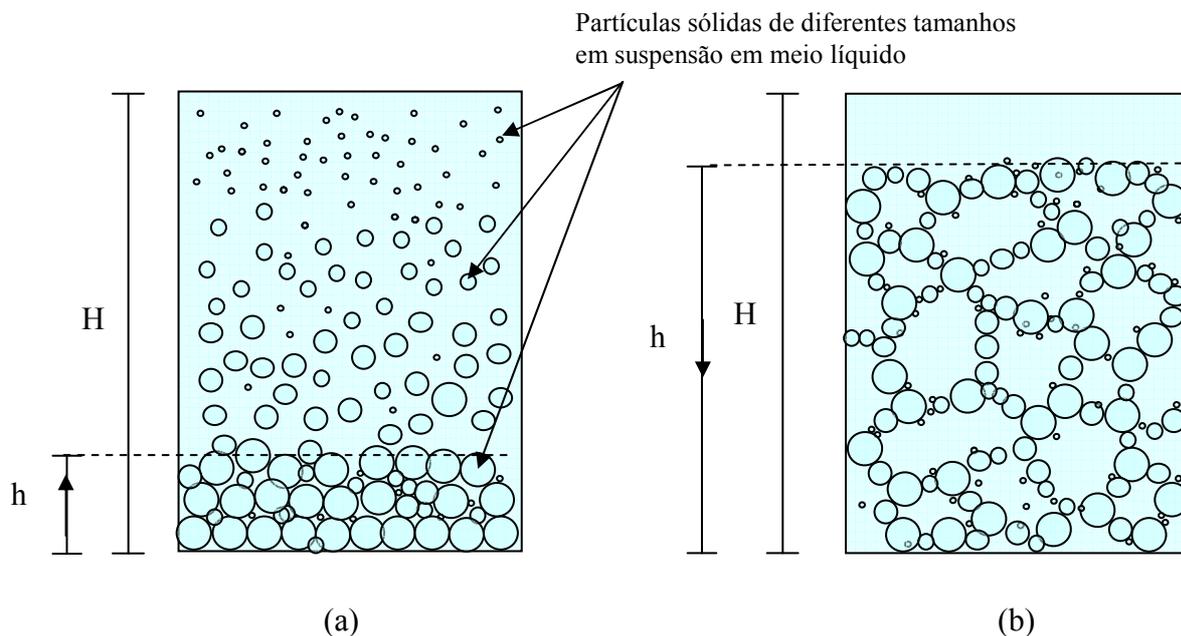


Figura 4.5 – Desenho esquemático do comportamento de sedimentação de (a) suspensões estáveis e (b) suspensões floculadas/coaguladas, onde H é a altura total do líquido e h é a altura da frente de sedimentação.

Nesta avaliação, os cimentos Portland CT e CC foram utilizados conforme fornecidos pelo fabricante. Os ensaios também foram realizados com o cimento CT após 1 ano de seu armazenamento no laboratório e identificado a partir deste ponto como CT1A (Cimento Tupi 1

Ano). O uso deste cimento (conforme previamente utilizado por NEUBAUER et al., 1998) visou simular tamanho de partícula de cimento mais grosseira, de maior tamanho médio.

Suspensões de cimento com fração de sólidos (massa de sólidos/volume de líquido) constante e igual a 1 foram produzidas a partir de mistura manual de 30 g de cimento com 30 mL de água deionizada em uma proveta de 100 mL (27 mm de diâmetro) por 3 min utilizando um bastão de vidro. A sedimentação ocorrida, avaliada através da Equação 4.5 definida por YANG et al. (1997) foi determinada ao longo do tempo até que nenhuma variação fosse observada por 30 min.

$$\text{Sedimentação} = \frac{(H - h)}{H} \quad (4.5)$$

As suspensões foram produzidas sem a introdução de qualquer aditivo e com o uso dos PVAs identificados como C81-13/23, C88-85/124, C88.7-31/50, C95.7/85/124, C99.4-146-186 e P99.7-108 em proporções p/c = 0,5%, 1% e 2%. Estes polímeros foram adicionados em solução aquosa após sua dissolução prévia, conforme descrito em seção anterior. A partir das soluções previamente produzidas foram retiradas as alíquotas de PVA correspondentes à massa do polímero prevista completando o volume de água necessário para manter a fração de polímeros estabelecida.

As pastas de cimento foram preparadas na proporção de uma parte de cimento para uma parte de água deionizada em peso. O polímero foi adicionado na proporção de 0%, 0,5%, 1,0 e 2,0% em relação ao peso de cimento (p/c) utilizando soluções previamente diluídas destes polímeros. O preparo das pastas foi realizado através de mistura manual, sendo que nos primeiros 30 s o cimento foi colocado sobre a água e nos 4,5 min seguintes foi feita mistura utilizando espátula plástica de seção retangular. Avaliações de propriedades reológicas foram realizadas imediatamente após a mistura (5 min).

Aos estudos de sedimentação seguiram-se avaliações de viscosidade das pastas de cimento com ou sem adição de polímero poli(álcool vinílico). As avaliações foram realizadas em viscosímetro digital Brookfield modelo DV-II utilizando-se o acessório para pequenas amostras (SSA – Small Sample Adaptor) SC4-18. Este acessório é um reômetro coaxial recomendado para estudo de suspensões fluidas no qual o cilindro interno apresenta movimento de rotação em velocidade constante (*rate-controlled*) (HACKLEY et al., 2001). Foram utilizadas velocidades de rotação de

40, 50, 60 rpm e 100 rpm e um tempo de permanência na rotação para leitura de 20 s. Nestes estudos foram utilizados os PVAs S80-9/10, C98.2-85/124 e C99.4-186.

Medidas de viscosidade também foram realizadas para as soluções de PVA utilizadas como água de amassamento das pastas. Nesta situação foi adotado o acessório para pequenas amostras com o sistema UL/Y Adapter e velocidades de rotação de 60 e 100 RPM.

## 4.5. PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS MODIFICADAS COM POLÍMEROS

### 4.5.1. Preparo das Argamassas

#### 4.5.1.1. Poli (álcool vinílico)

As argamassas foram preparadas e utilizadas em ambiente de laboratório, com temperatura e umidade relativa do ar de  $(23\pm 3)^{\circ}\text{C}$  e  $(60\pm 10)\%$ , respectivamente. A proporção cimento:areia empregada nas argamassas foi 1:1,7, em peso, em duas situações:

- *Fator a/c = constante*: mantendo-se constante a relação água/cimento em 0,60;
- *Faixa de Consistência*: modificando-se o fator água/cimento para obter uma consistência no intervalo  $(298\pm 15)$  mm.

Para as argamassas modificadas com PVA foi utilizado o cimento CT. A areia adotada foi obtida através da mistura das diferentes frações anotadas no item 4.1.2 anterior, nas proporções anotadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Proporções das diferentes frações de areia utilizadas para compor a areia para produção das argamassas.

Fração	Percentual em Peso (%)
Fração 600/300	10%
Fração 300/150	70%
Fração 150/75	20%

Foram utilizados teores de polímero/cimento (p/c), em peso, de 0% (controle) e 0,5%, 1,0% e 2,0%. O polímero foi introduzido nas pastas e argamassas em solução na água de amassamento da mistura. Para tal, inicialmente, foi preparada a solução de PVA, em concentrações (p/v) de 5%, 7% ou 10% de polímero em água deionizada, conforme item 4.3.4. Antes do preparo das misturas, foi feita a diluição da solução de PVA em água na quantidade necessária para garantir os fatores a/c estipulados.

A mistura foi realizada em misturador mecânico, conforme NBR 7215, em velocidade de baixa rotação. Inicialmente foi feita a mistura a seco do cimento e da areia. Em seguida, esta mistura seca foi colocada sobre a água de modo contínuo, durante 30 s. Foi feita então mistura mecânica, seguida de mistura manual com espátula e novamente mistura mecânica, cada uma destas etapas consumindo 60 s. Após este procedimento, a argamassa foi deixada em repouso por 15 min coberta com pano úmido, sendo remisturada por 15 s antes do uso.

#### **4.5.1.2. Poli (etileno-co-acetato de vinila) - EVA**

As argamassas modificadas com poli(etileno-co-acetato de vinila) foram produzidas no mesmo traço das argamassas com PVA (1:1,7, em peso, cimento: areia), mas dosadas apenas para a situação com água/cimento constante e igual a 0,60.

Foi utilizado o cimento CC e a areia foi preparada utilizando as mesmas frações e proporções anotadas na Tabela 4.5.

Foram utilizados teores de polímero/cimento (p/c), em peso, de 0% (controle) e 5%, 10% e 15% dosados a partir do teor de sólidos e de cinzas fornecidos pelos fabricantes. No preparo das argamassas o polímero em pó foi pesado e misturado a seco com o cimento e a areia em velocidade baixa de rotação no misturador mecânico (NBR 7215). Em seguida, o preparo da argamassa seguiu o mesmo protocolo adotado para as argamassas modificadas com PVA.

#### **4.5.2. Ensaio de Caracterização**

As argamassas foram caracterizadas quanto ao índice de consistência, retenção de água, densidade de massa e teor de ar incorporado e resistência à flexão.

O índice de consistência (Ic) foi realizado conforme proposto pela NBR 13276/2002 (Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência) A retenção de água (Ra) foi determinada seguindo os procedimentos da NBR 13277/1995 (Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água). A densidade de massa (A) e o teor de ar incorporado (AI) foram obtidos a partir da NBR 13278/1995 (Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água).

Na determinação do teor de ar incorporado é necessário o valor da densidade de massa teórica da argamassa anidra de referência e com os diferentes teores de EVA adicionados, que foram determinados conforme os procedimentos da NM 23 (Cimento portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica).

Para a determinação da resistência à flexão foram moldados corpos-de-prova de seção transversal quadrada de 25 mm x 25 mm e comprimento 300 mm. Os corpos-de-prova foram moldados conforme os procedimentos da NBR 14992/03 (ABNT, 2003). Os corpos-de-prova foram desmoldados após 48 horas da moldagem sendo armazenados em ambiente de câmara úmida desde a moldagem até a data da ruptura (28 dias). O ensaio foi realizado nas amostras sob carregamento em três pontos, sendo a carga aplicada na metade da distância entre dois apoios fixos (L) conforme mostrado na Figura 4.6.

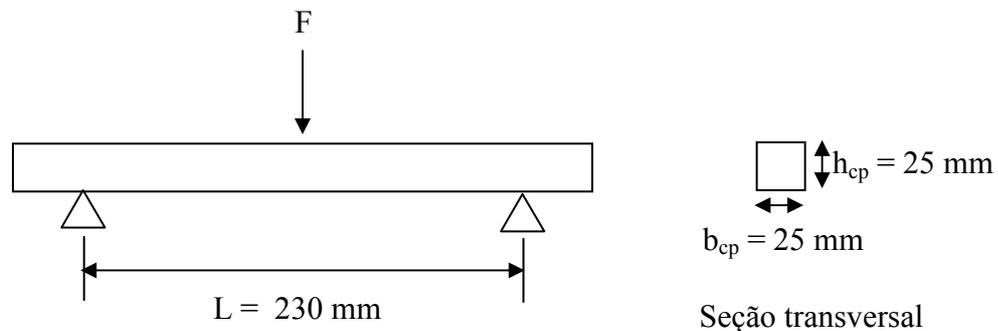


Figura 4.6 – Desenho esquemático do ensaio de ruptura à flexão.

O valor da resistência à flexão foi determinado conforme a Equação 4.6:

$$\sigma_R = \frac{3F_R L}{2b_{cp} h_{cp}^2} \quad (4.6)$$

onde:  $\sigma_R$  = tensão de ruptura, em megapascal

$F_R$  = força na ruptura, em newton

$L$  = distância entre os apoios, em milímetros

$b_{cp}$  = largura do corpo-de-prova, em milímetros

$h_{cp}$  = altura do corpo-de-prova, em milímetros.

## **4.6. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA E FORMAÇÃO DA INTERFACE ARGAMASSA/PORCELANATO**

### **4.6.1. Avaliação da Resistência de Aderência à Tração**

Para a determinação da resistência de aderência à tração, as argamassas preparadas conforme descrito em 4.6.1. foram aplicadas sobre placas de porcelanato, segundo os procedimentos anotados a seguir e mostrado na Figura 4.7.

- A placa de porcelanato foi limpa com escova de cerdas de plástico macias sob água corrente para remoção de sujeiras e engobe pulverulento, sendo esperadas 48 horas antes da aplicação da argamassa;
- Fita adesiva de empacotamento com espessura de 5 mm foi aplicada no verso da placa ao longo de todo o seu perímetro (Figura 4.7a);
- Placas de vidro comum de espessura 15 mm foram posicionadas nas bordas do porcelanato. Estas peças de vidro foram utilizadas como guia para definição de uma espessura de argamassa da ordem de 6 mm e para o apoio da régua metálica durante o sarrafeamento (Figura 4.7a);
- Espalhamento da argamassa preparada, após o repouso de 10 min com colher de pedreiro de modo a preencher todo o verso da placa (Figura 4.7b);
- Sarrafeamento da argamassa utilizando régua metálica através de movimentos de vai e vem em duas direções perpendiculares (Figura 4.7c);
- Remoção das placas de vidro e da fita adesiva juntamente com a argamassa aplicada sobre ela (Figura 4.7d);
- Colocação de um plástico sobre a placa (Figura 4.7e) para posterior posicionamento da placa de distribuição de cargas e da carga propriamente dita, totalizando  $0,03 \text{ kgf/cm}^2$  por 45 s de modo a garantir o espalhamento da argamassa;
- Após a remoção da carga, as placas foram armazenadas durante 23 dias em ambiente com umidade relativa superior a 90% e temperatura controlada em  $(25\pm 3)^\circ\text{C}$  sendo retiradas e deixadas em ambiente de laboratório por 5 dias até que se completassem 28 dias.

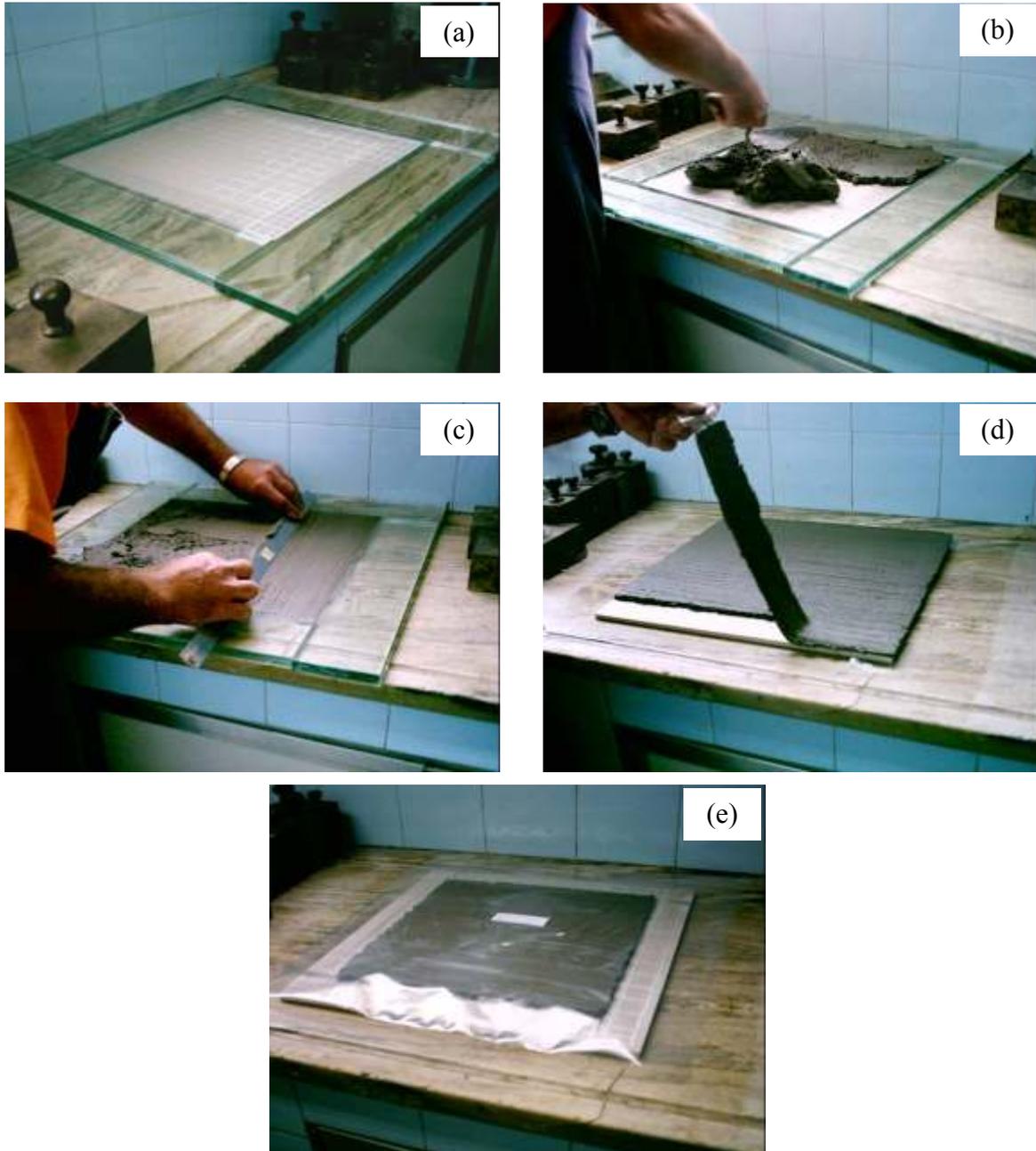


Figura 4.7 – Aplicação da argamassa no verso da placa de porcelanato para realização dos ensaios de resistência de aderência à tração.

Aos 27 dias de aplicação da argamassa, placas metálicas quadradas de 50 mm de lado foram coladas sobre a argamassa com adesivo epóxi bi-componente (Sikadur ou similar). No dia seguinte (28º dia) foi realizado corte com ferramenta de corte tipo Makita a seco utilizando as bordas das placas metálicas como guia e garantindo que toda a espessura da argamassa e 1 mm do porcelanato fossem cortados (Figura 4.8).

Em seguida aparelho de arrancamento por tração direta foi acoplado a cada uma das placas sendo aplicada força até que a ruptura fosse observada (Figura 4.9).

No ensaio de arrancamento a carga necessária para promover a ruptura ( $F_a$ ) é anotada e, após o ensaio, a área da placa arrancada é determinada ( $A_p$ ) permitindo o cálculo da resistência de aderência à tração ( $R_{ad}$ ), conforme Equação 4.7. Para cada situação de ensaio foram obtidas entre 7 e 9 medidas de aderência.

$$R_{ad} = \frac{F_a}{A_p} \quad (4.7)$$

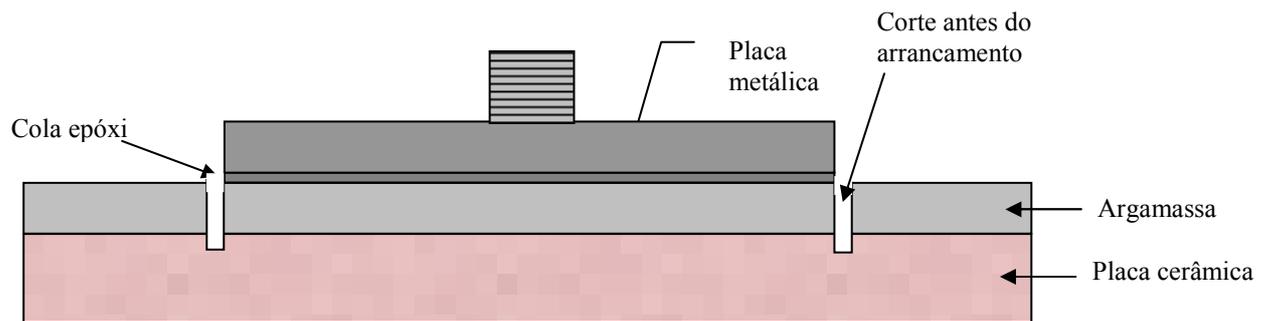


Figura 4.8 – Detalhe do corte nos contornos da placa metálica antes do ensaio de arrancamento.



Figura 4.9 – Equipamento para determinação da resistência de aderência à tração acoplado à placa metálica quadrada colada na argamassa.

Após o arrancamento é feita a leitura das formas de ruptura identificadas, conforme notação indicada na Figura 4.10.

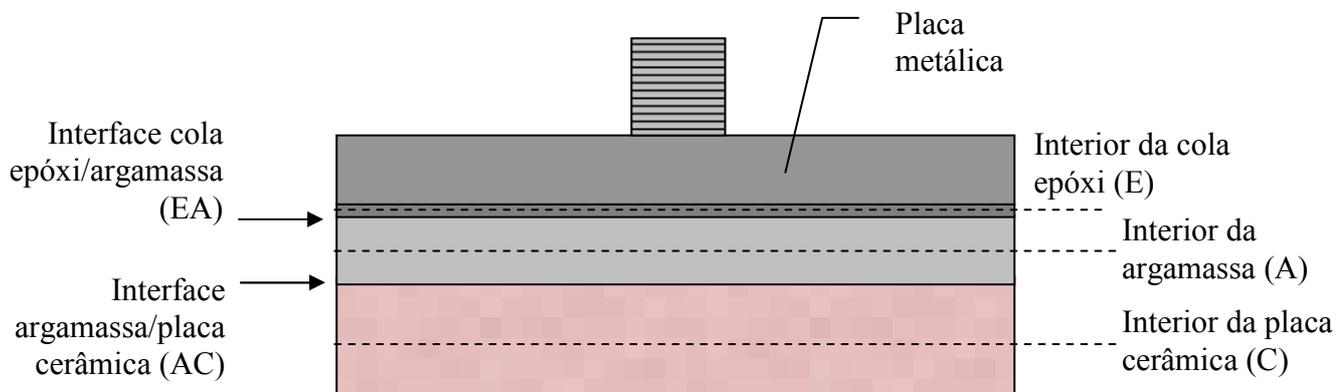


Figura 4.10 – Notação utilizada para identificação das formas de ruptura obtidas no ensaio de determinação de resistência de aderência à tração.

#### 4.6.2. Avaliação da Formação da Interface

Para avaliação da formação da interface e do grau de hidratação das argamassas estudos microestruturais foram conduzidos através de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

Para a realização destas análises, além dos sistemas argamassa/porcelanato moldados para os ensaios de aderência foram produzidas algumas pastas para eliminar a interferência do em alguns resultados. Neste sentido, pastas de cimento de referência e modificada com C81-13/23 foram aplicadas sobre o porcelanato através do mesmo procedimento adotado para as argamassas. Estas pastas foram preparadas através de mistura mecânica por 3 min com água ou solução de PVA na proporção água/cimento igual a 0,50 em peso. A solução de PVA previamente preparada foi diluída na água de amassamento de forma a garantir o fator a/c e obter uma razão p/c igual a 2,0% em peso. A pasta de cimento permaneceu em repouso por 10 min coberta com pano úmido antes da aplicação no porcelanato. Para ensaios de XRD e FTIR pastas com fator a/c igual a 0,60 em peso e teores p/c (em peso) iguais a 0,5%, 1,0% e 2,0% para o PVA e 5%, 10% e 15% para o EVA foram preparadas utilizando água deionizada previamente fervida. As pastas foram preparadas através de mistura manual por 15 s, seguida de mistura mecânica por 1 min. Após a mistura, as pastas foram deixadas em repouso por 15 min e remisturadas por 15 s, antes de sua colocação em frascos de polietileno que permaneceram fechados até as datas das análises.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas a partir de superfícies fraturadas do sistema porcelanato/argamassa após 56 dias e 70 dias para argamassas modificadas com PVA e EVA, respectivamente. Foram feitas também análises para as pastas modificadas com PVA aplicadas sobre porcelanato também na idade de 56 dias. Foi utilizado o equipamento JSM 6360LV, Jeol/ThermoNoran, acoplado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) para análise química semiquantitativa. Antes da avaliação, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro ou carbono. Imagens de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) foram obtidas utilizando uma aceleração de 15 kV.

Para as argamassas modificadas com EVA foi feito ataque ácido nas amostras para revelação dos domínios poliméricos pela dissolução dos compostos de cimento. Foi utilizado como referência o método proposto por AFRIDI et al. (2003) no qual as amostras ficam imersas por 5 horas em solução de HCl 3% v/v em água. Após o intervalo de tratamento as amostras foram lavadas abundantemente em água DI e secas em estufa a 40° até constância de massa.

Para a avaliação da influência do polímero na hidratação das pastas, amostras retiradas da região central das pastas produzidas foram cominuídas até que 100% fosse passante na peneira de 200 mesh. As análises de difração de raios foram conduzidas no equipamento PW1710, Philips, que usa a radiação  $K\alpha Cu$  com  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , na faixa de  $2\theta$  variando de 5° a 60° e passo de 0,06°. Espectroscopia na região do infravermelho foi realizada utilizando o acessório de reflectância difusa (Spectrum 1000, Perkin Elmer) utilizando KBr como dispersante na proporção de 1%, em peso, da amostra em relação ao KBr. Foram realizadas 32 varreduras na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e intervalos de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

## **4.7. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS PLACAS DE REVESTIMENTO PARA MELHORIA DA RESISTÊNCIA INTERFACIAL**

### **4.7.1. Modificação com Organosilanos – Modelagem em Placas de Vidro**

Para avaliação das diferentes modificações de superfície propostas, o estudo foi conduzido, inicialmente, utilizando placas de vidro comum de espessura 3 mm cortadas com dimensões 5 cm x 5 cm. O uso de placas de vidro é um modelo simplificado das placas cerâmicas de revestimento, elimina efeito de textura superficial, pelo menos até limites microscópicos, e é representativo das placas reais pela similaridade inorgânica (rede de silicatos amorfos).

No que tange às modificações físicas e químicas, foram realizadas as seguintes modificações na superfície das placas de vidro:

- Placa sem Modificação (SM) (controle): apenas com limpeza
- Modificação Física (MF): Placa após lixamento (aumento da rugosidade)
- Modificação Química 1 (MQ1): Placa modificada com grupos silanol (processo hidrofílico)
- Modificação Química 2 (MQ2): Placa modificada com silano com grupo reativo metacrilato ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-)$ )
- Modificação Química 3 (MQ3): Placa modificada com silano com grupo reativo vinil ( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ )
- Modificação Química 4 (MQ4): Placa modificada com silano com grupo reativo isocianato ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ )
- Modificação Química 5 (MQ5): Placa modificada com silano com grupo reativo mercapto ( $-\text{SH}$ )
- Modificação Química 6 (MQ6): Placa modificada com silano com grupo reativo amino ( $-\text{NH}_2$ )

Os procedimentos de preparo de cada uma das situações de modificação de superfície estão mostrados nos fluxogramas das Figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

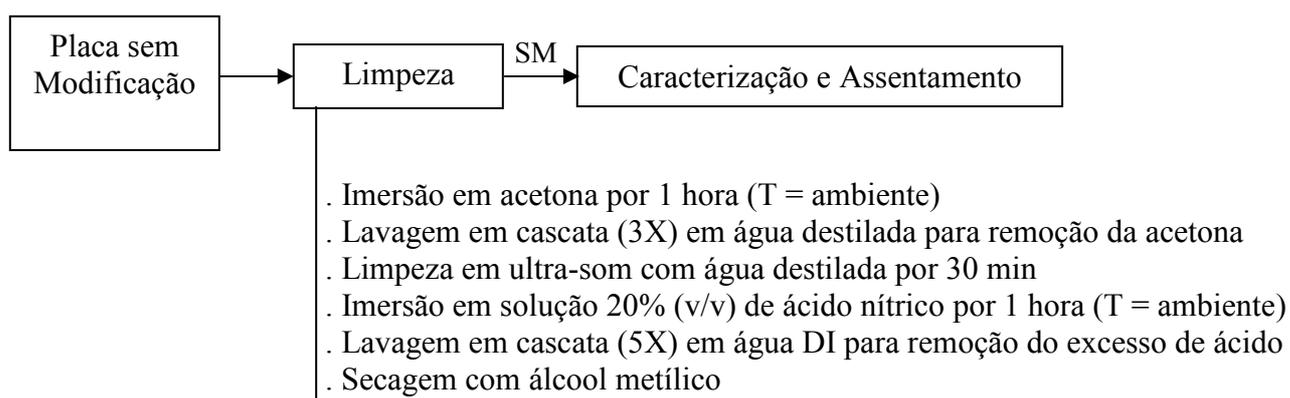


Figura 4.11 – Preparo das placas sem modificação.

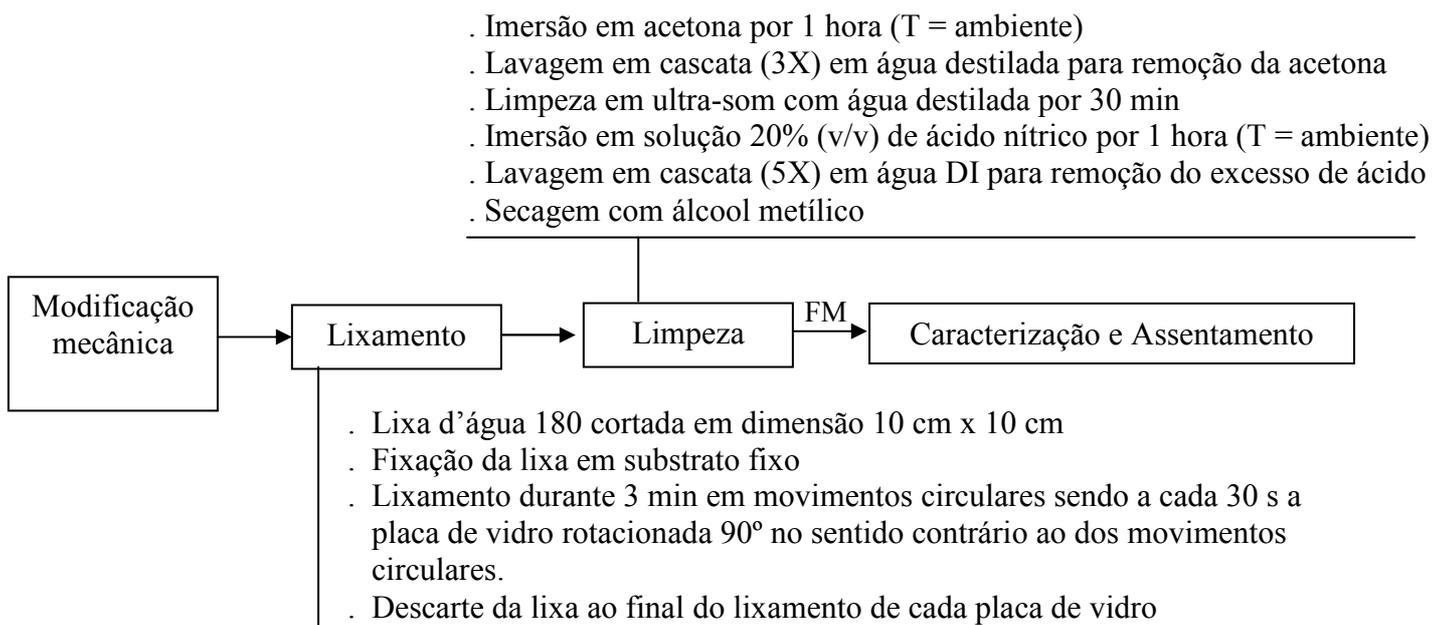


Figura 4.12 – Preparo das placas com modificação física.

Os silanos utilizados foram fornecidos pela Sigma-Aldrich com grau de pureza superior a 98%, Os reagentes utilizados estão anotados na Tabela 4.6.

A caracterização da placa de vidro antes e após a modificação física foi realizada a partir da obtenção de imagens de MEV e MO e de espectros de Energia de Raios-X Característicos. Microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento JSM 6360LV, Jeol/ThermoNoran, acoplado sonda para EDS. A superfície do vidro foi avaliada sendo previamente recoberta com ouro para tornar a amostra condutora. MO de luz transmitida foi realizada no microscópio Olympus 30 na amostra após modificação física.

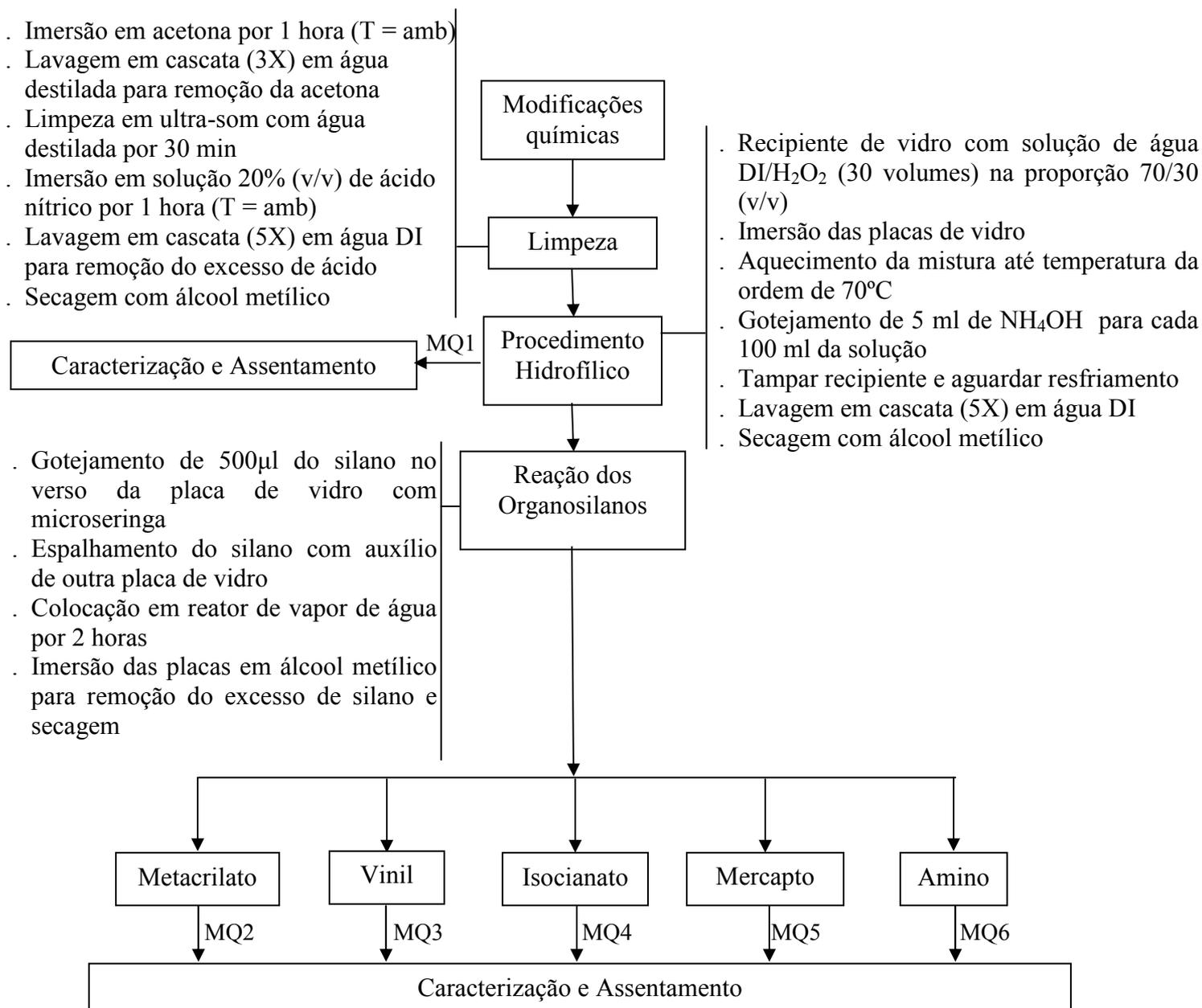
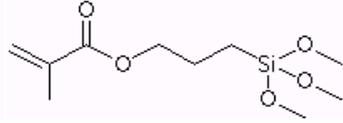
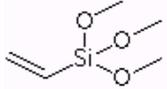
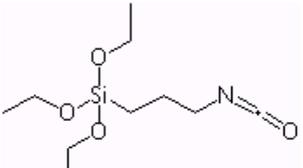
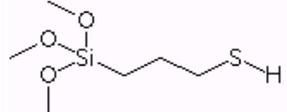
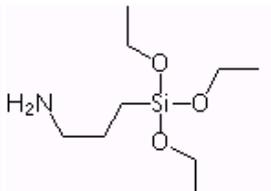


Figura 4.13 – Preparo das placas com modificação química.

A caracterização da aplicação do organosilano foi verificada através da avaliação de ângulo de contato e de espectroscopia na região do infravermelho. Os ângulos de contato ( $\theta_c$ ) foram medidos a partir de fotografias digitais capturadas após a aplicação de gota de 50 µl de volume de água deionizada (20MQ) com microseringa na superfície da placa de vidro (Figura 4.14) em cada uma das condições de trabalho (SM, FM, MQ1 a MQ6).

Tabela 4.6 – Relação dos organosilanos utilizados na modificação química.

Reagente	Fórmula Química	Estrutura Química
3-metacriloxi-propil-trimetoxissilano	$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
Vinil-trimetoxissilano	$[\text{CH}_2=\text{CH}]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
3-Isocianato-propil-trietoxissilano	$[\text{O}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	
3-Mercapto-propil-trimetoxissilano	$[\text{SH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	
3-Amino-propil-trietoxissilano	$[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	

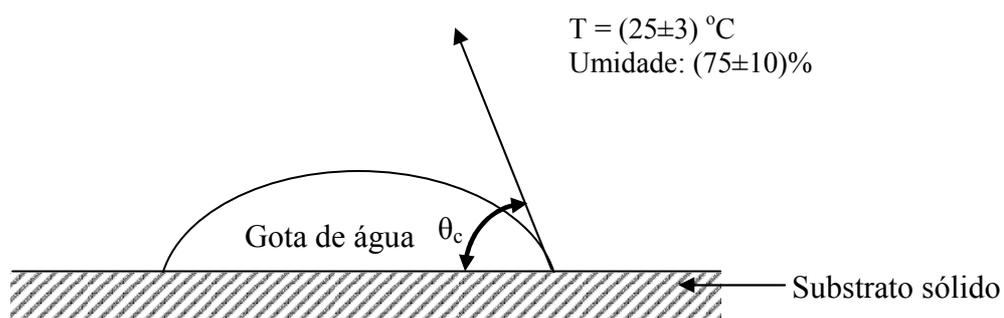


Figura 4.14 – Medida do ângulo de contato.

Espectros de FTIR foram obtidos através da técnica de transmissão direta. Para evitar a região de sobreposição com os picos característicos do vidro, as varreduras foram realizadas na faixa de número de onda compreendida entre 4000 e 2700  $\text{cm}^{-1}$  (32 varreduras com intervalo de 2  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ ) que contém predominantemente os picos associados às vibrações de estiramento do -CH. Os espectros com cada uma das modificações com silanos foram obtidos após subtração do espectro do vidro após processo hidrofílico (MQ1).

Para cada uma destas situações de modificação de superfícies foram testadas as argamassa de referência (sem adição de polímero), argamassa modificada com polímero PVA P99.7-78 na proporção p/c = 2% e argamassa modificada com copolímero EVA RE5010 na proporção p/c = 10%.

As argamassas foram produzidas com o cimento CC e a areia nas mesmas proporções entre as diferentes frações dosadas na Tabela 4.5. O traço foi preparado na relação 1 : 1,7 (cimento:areia), em peso, com fator a/c constante e igual a 0,60. As argamassas foram misturadas manualmente durante 3 min e deixadas em repouso, cobertas com um pano úmido, por 15 min, sendo remisturadas por 1 min antes da utilização. A mistura foi manual e lenta de modo a reduzir ou até mesmo eliminar a incorporação de ar durante a mistura. O PVA foi utilizado na forma de solução previamente preparada e o polímero estava na forma de pó redispersível conforme fornecido.

As placas de vidro foram assentadas em substrato-padrão (NBR 14082 – Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica – Execução do substrato padrão e aplicação de argamassa para ensaios), adquiridos na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). Antes da aplicação da argamassa, o substrato foi escovado de modo a remover poeiras e outros materiais pulverulentos superficiais e foi aplicada fita de empacotamento para delimitar região de aplicação da placa de vidro (Figura 4.15). A argamassa foi espalhada e sarrafeada utilizando anteparo não absorvente (vidro) garantindo uma altura média da argamassa da ordem de 5 mm. Após a remoção da fita adesiva com o excesso de argamassa, as placas de vidro foram posicionadas sobre os quadrados de argamassa remanescente e foi aplicada uma carga de 1 kg (concentrada em um peso com área de base quadrada de 50 mm x 50 mm, igual à da placa de vidro) por 1 min.

Após o assentamento das placas de vidro, os substratos foram mantidos em condição de umidade controlada superior a 90% e temperatura de  $(23\pm 5)^{\circ}\text{C}$  por um período de 10 dias (Figura 4.16) a partir do qual foram armazenados em condições ambientes até a data do ensaio para determinação da resistência à tração com idade de 24 dias. Para a realização do ensaio, placas metálicas quadradas de 50 mm de lado foram coladas sobre as placas de vidro com adesivo epóxi bi-componente (Sikadur ou similar). Após o endurecimento do adesivo, o aparelho de arrancamento por tração direta foi acoplado a cada uma das placas sendo aplicada força até que a ruptura fosse observada. O valor da resistência de aderência foi calculado de acordo com a Equação 4.7.

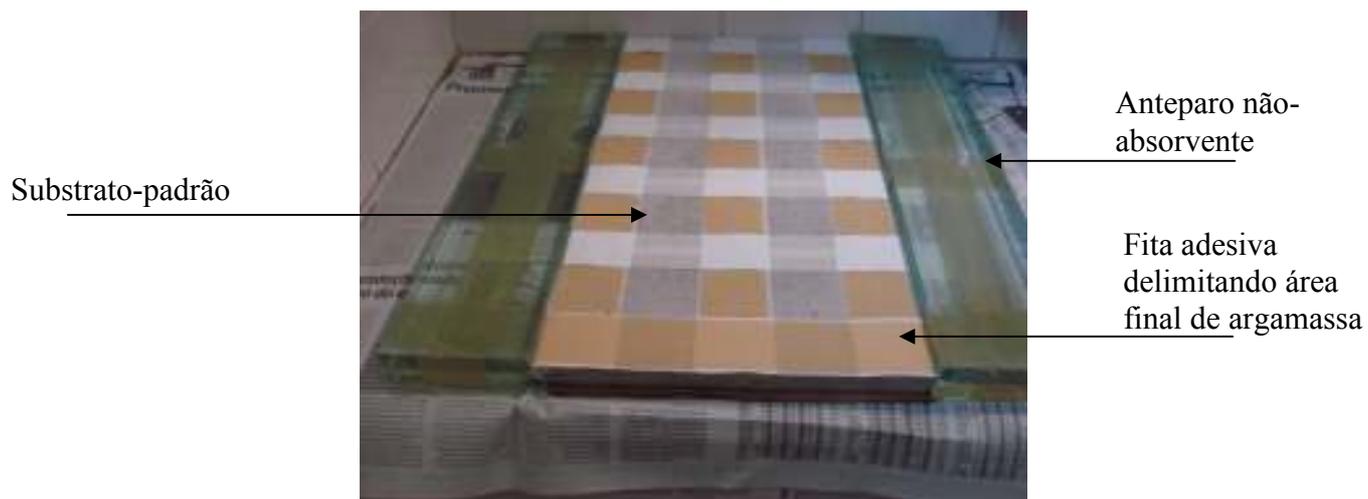


Figura 4.15 – Substrato-padrão preparado para aplicação da argamassa de assentamento das placas de vidro.



Figura 4.16– Condição de armazenamento das placas em ambiente com umidade elevada.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 5.1.1. Cimento

##### 5.1.1.1. Fluorescência de Raios X

Os resultados de XRF para os cimentos utilizados estão mostrados na Tabela 5.1. Para a interpretação desta tabela deve ser utilizada a seguinte legenda:

+++ → Principais elementos químicos

++ → Elementos químicos presentes em quantidades intermediárias

+ → Elementos químicos presentes na forma de traços

- → Elemento não identificado

Tabela 5.1 – Resultados de Fluorescência de raios-X para o CP II-F32 (n=1).

Elementos Químicos	Amostras	
	CT	CC
Si	+++	+++
Ca	+++	+++
Al	++	++
Fe	++	++
S	++	++
K	++	++
Na	+	+
Mg	++	++
Sr	++	++
P	++	++
Ti	+	+
Mn	+	+
Zn	+	-
Cr	-	+
Ni	-	+

Os resultados obtidos refletem a fórmula química/natureza do material analisado. Não foram verificados quaisquer elementos químicos estranhos aos materiais em quantidades significativas. Os

teores obtidos de estrôncio, situados na faixa de quantidades intermediárias, são devido à sua similaridade química com o cálcio, tendo sido observado apenas nas amostras com elevados teores deste elemento (Ca).

### 5.1.1.2. Análise Química

Os valores obtidos nas análises químicas estão mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados da análise química em função dos principais óxidos constituintes (n = 1 para cada um dos locais de realização dos ensaios).

Óxidos Equivalente	Percentual em Peso (%)					
	CT			CC		
	Fabricante	Lab. Ciminias	Lab. UFMG	ABCP	Lab. Ciminias	Fabricante
SiO <sub>2</sub>	20,4	20,8	20,4	18,6	18,6	ND <sup>a</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3	4,2	3,3	4,4	4,6	ND <sup>a</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	3,0	2,7	2,9	2,9	ND <sup>a</sup>
CaO	63,3	63,6	61,3	62,6	61,9	ND <sup>a</sup>
MgO	0,6	1,8	1,3	3,0	2,8	2,4
SO <sub>3</sub>	2,0	1,8	1,9	2,4	2,5	2,7
Na <sub>2</sub> O	0,3	ND	0,4	0,1	0,1	ND <sup>a</sup>
K <sub>2</sub> O	1,1	ND	1,2	0,9	0,8	ND <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub>	ND <sup>a</sup>	1,0	ND <sup>a</sup>	4,3	4,3	ND <sup>a</sup>
CaO livre	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	1,3	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>
PF	2,6	2,6	2,5	4,8	5,1	ND <sup>a</sup>
RI	1,3	0,6	ND <sup>a</sup>	0,7	0,6	0,6

<sup>a</sup>ND = não determinada.

As análises indicaram os elementos silício e cálcio como os principais componentes deste cimento por se tratar de um cimento Portland constituído essencialmente de silicatos de cálcio (C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S). A ordem de grandeza dos diversos óxidos está dentro da faixa usualmente observada para o clínquer (TAYLOR, 2003), com pequenas variações devido à presença de gesso e da adição calcária.

Quando observadas as exigências químicas da norma NBR 11578/91 para o tipo de cimento adotado (CPII-F32), constantes da Tabela 3.6 (item 3.2.1), ambos os cimentos atendem aos limites recomendados.

A partir dos resultados de análise química é possível estimar a quantidade dos principais componentes do cimento adotando o procedimento recomendado por TAYLOR (2003), conforme mostrado na Tabela 5.3. Para a avaliação do CT foi adotada a análise química fornecida pelo fabricante, com o teor de CO<sub>2</sub> determinado nos laboratórios da Ciminas e assumindo um teor de cal livre da ordem de 1% (TAYLOR, 2003). Para o CC foi integralmente utilizado o resultado obtido na ABCP. Os resultados de CaCO<sub>3</sub> mostram que o cimento CT apresenta quantidade de carbonatos inferior ao especificado na norma NBR 11578/91, entre 6 e 10%.

Tabela 5.3 – Determinação das fases do cimento.

Principais Fases do Cimento	Percentual em Massa das Fases (%)	
	CT	CC
Alita – C <sub>3</sub> S	56,8	46,5
Belita – C <sub>2</sub> S	17,5	20,0
Aluminato – C <sub>3</sub> A	4,8	6,0
Ferrita – C <sub>4</sub> AF	10,7	9,7
Adição calcária - CaCO <sub>3</sub>	2,3	9,8

### 5.1.1.3. Caracterização Física e Mecânica

Para completar a caracterização dos cimentos de acordo com as especificações da norma brasileira, na Tabela 5.4 estão os resultados dos ensaios de exigências físicas e mecânicas fornecidos pelos fabricantes. A comparação destes resultados com os mostrados na Tabela 3.7 (item 3.2.1), mostra que os cimentos utilizados verificaram as especificações para a classificação (CPII-F32) na qual eles se enquadram.

Tabela 5.4 – Resultados de avaliações físicas e mecânicas dos cimentos utilizados.

Amostra	Finura			Tempos de Pega (min)		Resistência à Compressão (MPa)		
	Resíduo na peneira 200 (%)	Resíduo na peneira 325 (%)	Área específica (m <sup>2</sup> /kg)	início	Fim	3 dias	7 dias	28 dias
CT	0,4	4,9	366	190	250	27,1	34,2	42,2
CC	ND <sup>a</sup>	10,1	324	179	292	27,3	32,7	ND <sup>a</sup>

<sup>a</sup>ND = não determinada.

#### 5.1.1.4. Difração de Raios X

O difratograma típico obtido para os cimentos utilizados (CT e CC) para identificação das fases cristalinas pode ser observado na Figura 5.1. Neste padrão de difração, os principais componentes do cimento, a saber, alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ), ferrita ( $C_4AF$ ) e aluminato ( $C_3A$ ) foram identificados, bem como foram observados picos correspondentes à adição calcária ( $CaCO_3$ ) e à portlandita ( $Ca(OH)_2$ ). Picos associados ao gesso e às suas formas desidratadas não foram verificados, provavelmente devido aos baixos teores usualmente adicionados (inferiores a 5% em peso em relação ao clínquer). A presença de portlandita pode ser associada à ocorrência de hidratação dos silicatos do cimento. A análise do difratograma foi feita a partir de padrão de difração típico para cimento Portland fornecido por TAYLOR (2003) e dos padrões de difração obtidos no software do International Centre for Diffraction Data –JCPDS (2001).

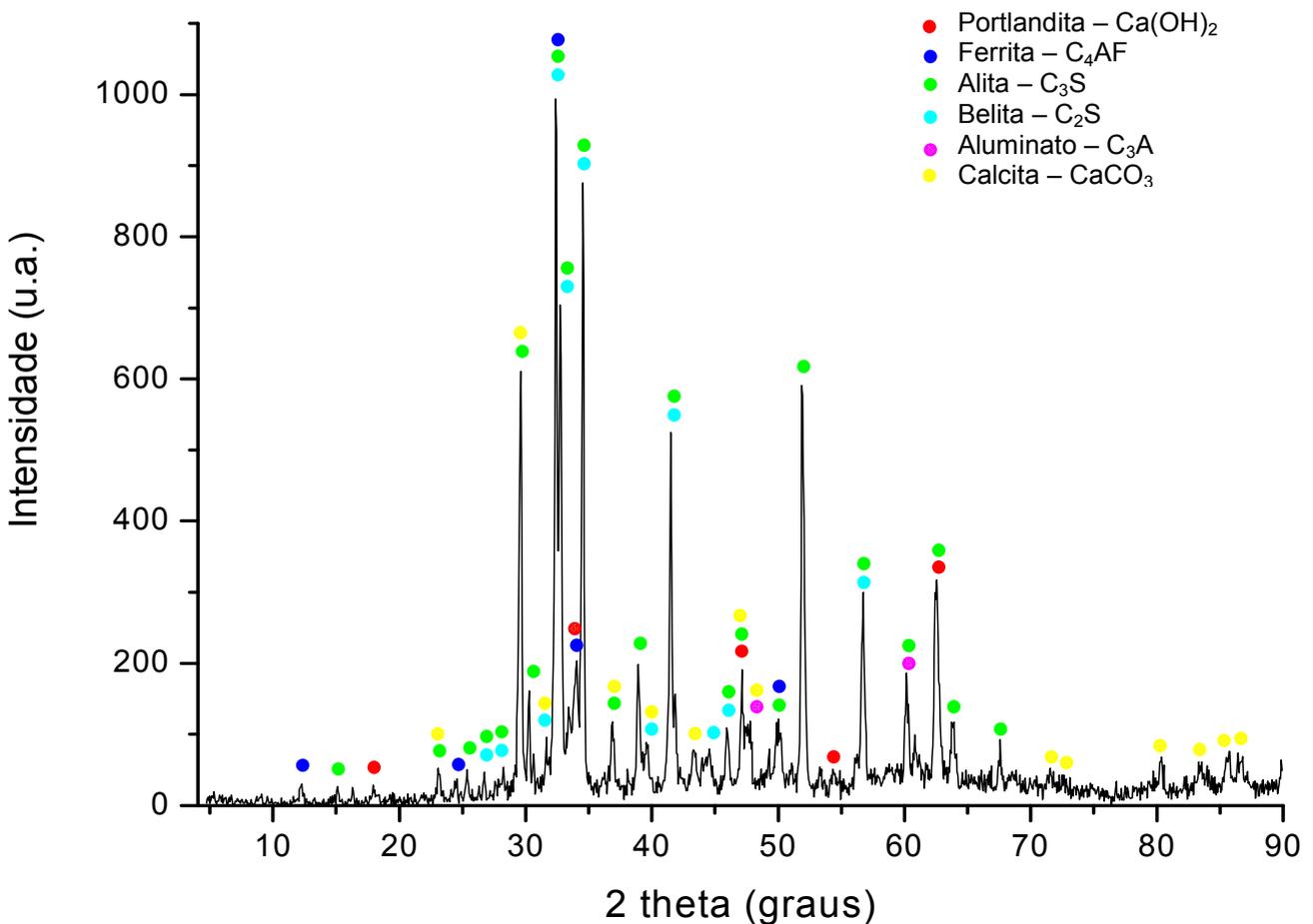


Figura 5.1 – Difratograma típico obtido para o CII-F32 (CT) (n = 2 para cada cimento).

A comparação dos padrões de difração obtidos para os dois cimentos (Figura 5.2) reflete os resultados de análise química e de estimativa de fases, com o CC apresentando maiores teores de carbonato de cálcio, revelado pela maior intensidade do pico principal da calcita, e o CT apresentando as maiores quantidades de silicatos de cálcio ( $C_xS$ ).

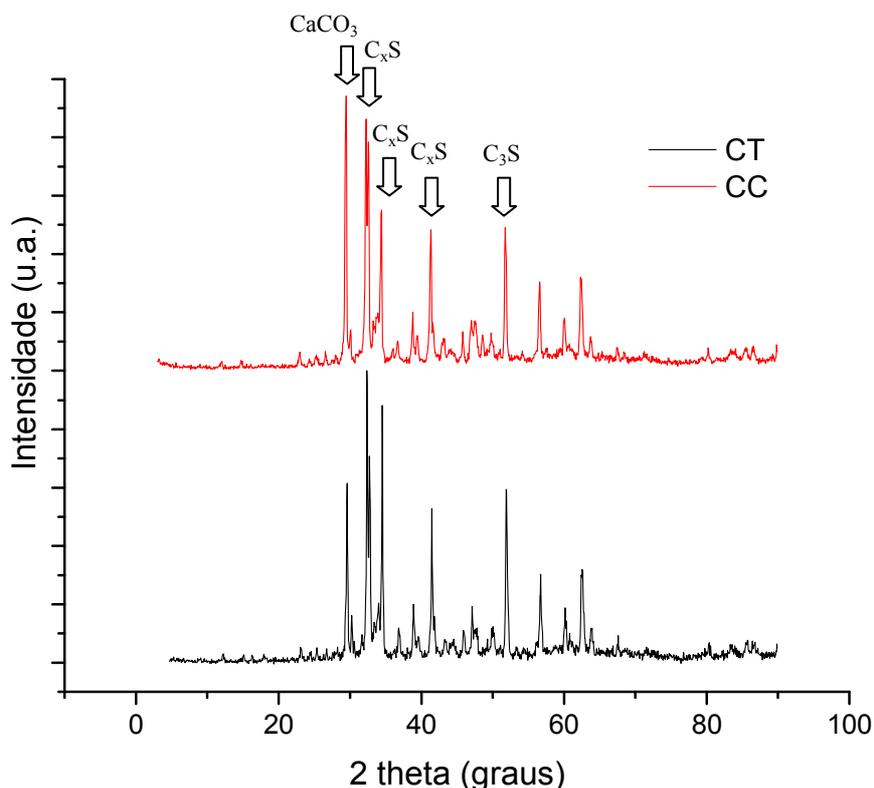


Figura 5.2 – Comparação dos difratogramas dos dois cimentos utilizados.

#### 5.1.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 5.3 mostra espectro típico obtido para os cimentos em estudo via espectroscopia de infravermelho. Neste espectro é possível verificar os picos correspondentes aos silicatos de cálcio  $C_3S$  ( $922\text{ cm}^{-1}$ ,  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ ), e ao aluminato de cálcio,  $C_3A$  ( $745\text{ cm}^{-1}$  e  $424\text{ cm}^{-1}$ ), alguns dos principais constituintes dos cimentos. Não foram observados os picos associados ao  $C_2S$  e  $C_4AF$ , especialmente pela sua sobreposição com os picos do  $C_3S$  e do gesso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), respectivamente. Ainda foi possível verificar picos correspondentes ao gesso,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ( $1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $1137\text{ cm}^{-1}$ ,  $1107\text{ cm}^{-1}$  e  $657\text{ cm}^{-1}$ ) e sua forma desidratada, a anidrita,  $CaSO_4$ , ( $1124\text{ cm}^{-1}$ ,  $674\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ ), além dos materiais carbonáticos ( $2516\text{ cm}^{-1}$ ,  $1795\text{ cm}^{-1}$ ,  $1497\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ ,  $878\text{ cm}^{-1}$  e  $713\text{ cm}^{-1}$ ). Como resultado de hidratação, mesmo na embalagem, identificam-se os picos

associados à portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), em  $3641\text{ cm}^{-1}$ , à água (grupos OH com ligação de hidrogênio), na região de  $3570$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$  (VAN DER MAREL e BEUTELSPACHER, 1976; FARMER, 1974; YOUSUF et al., 1995; MOLLAH et al., 2000; MOHAN e PRASAD, 2002).

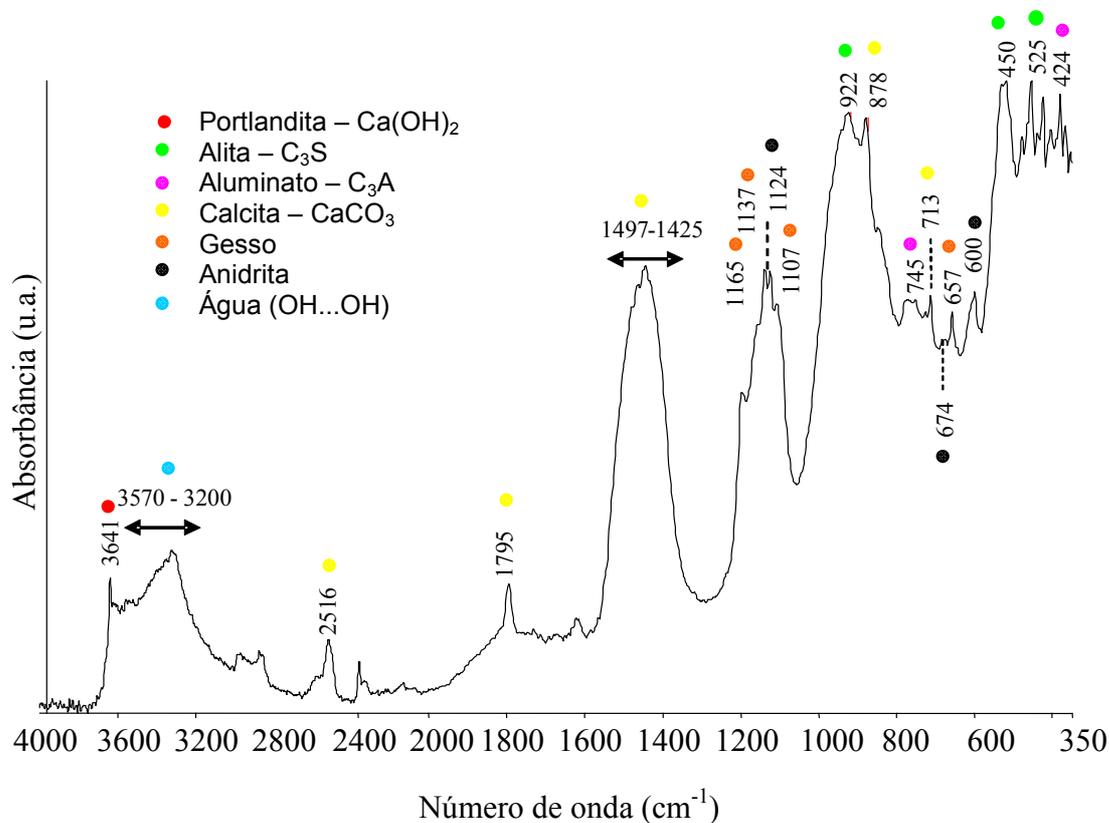


Figura 5.3 – Espectro de FTIR típico obtido para o cimento CPII-F32 (CC) ( $n = 2$  para cada cimento).

#### 5.1.1.6. Distribuição Granulométrica

As curvas de distribuição granulométrica obtidas para os cimentos utilizados neste estudo estão mostradas na Figura 5.4. Pode-se observar que ambos os cimentos apresentam distribuição de tamanho de grãos bastante similares. Para efeito de comparação, foram colocados resultados de outros tipos de cimento (NASCIMENTO, 2005), a partir dos quais se verifica que os cimentos utilizados apresentam distribuição similar a outro CP II, enquanto que os cimentos CP III e CPV apresentam-se mais finos do que os cimentos adotados, especialmente o CPV. Estes resultados estão de acordo com as características dos diferentes cimentos e as exigências físicas para os cimentos de acordo com as normas brasileiras.

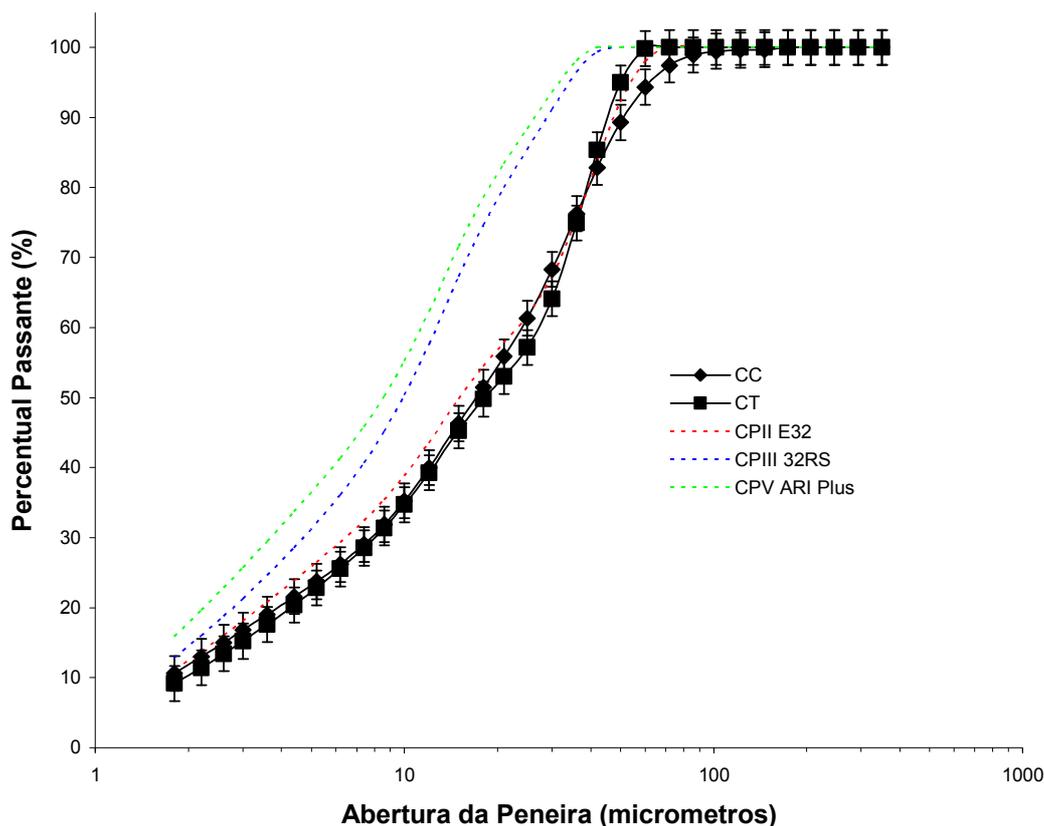


Figura 5.4 – Curva de distribuição granulométrica para os cimento usado neste estudo (barra de erro = desvio padrão médio para n=2).

## 5.1.2. Agregado Miúdo

### 5.1.2.1. Fluorescência de Raios-X

Os resultados obtidos para análise XRF do agregado miúdo estão mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resultados de Fluorescência de raios X para o agregado miúdo (n=1).

Quantidade	Elementos
Teores Elevados	Si
Teores Médios e Baixos	Fe e Al
Traços	K, Ca, Mg, Cr, Ti, Ni, S, P e Pb

Os resultados obtidos identificam o Si como principal elemento químico por se tratar de um agregado à base de quartzo. Presença de Fe e Al são, provavelmente, decorrentes de silicatos de alumínio, óxidos de ferro e feldspatos, usualmente observados em agregado miúdos em pequenas proporções.

### 5.1.2.2. Difração de Raios-X

A curva típica de XRD para as diferentes frações de agregados miúdos utilizados pode ser verificada na Figura 5.5. Observa-se um padrão de um material essencialmente cristalino com os picos característicos do quartzo bem definidos (JCPDS, 2001).

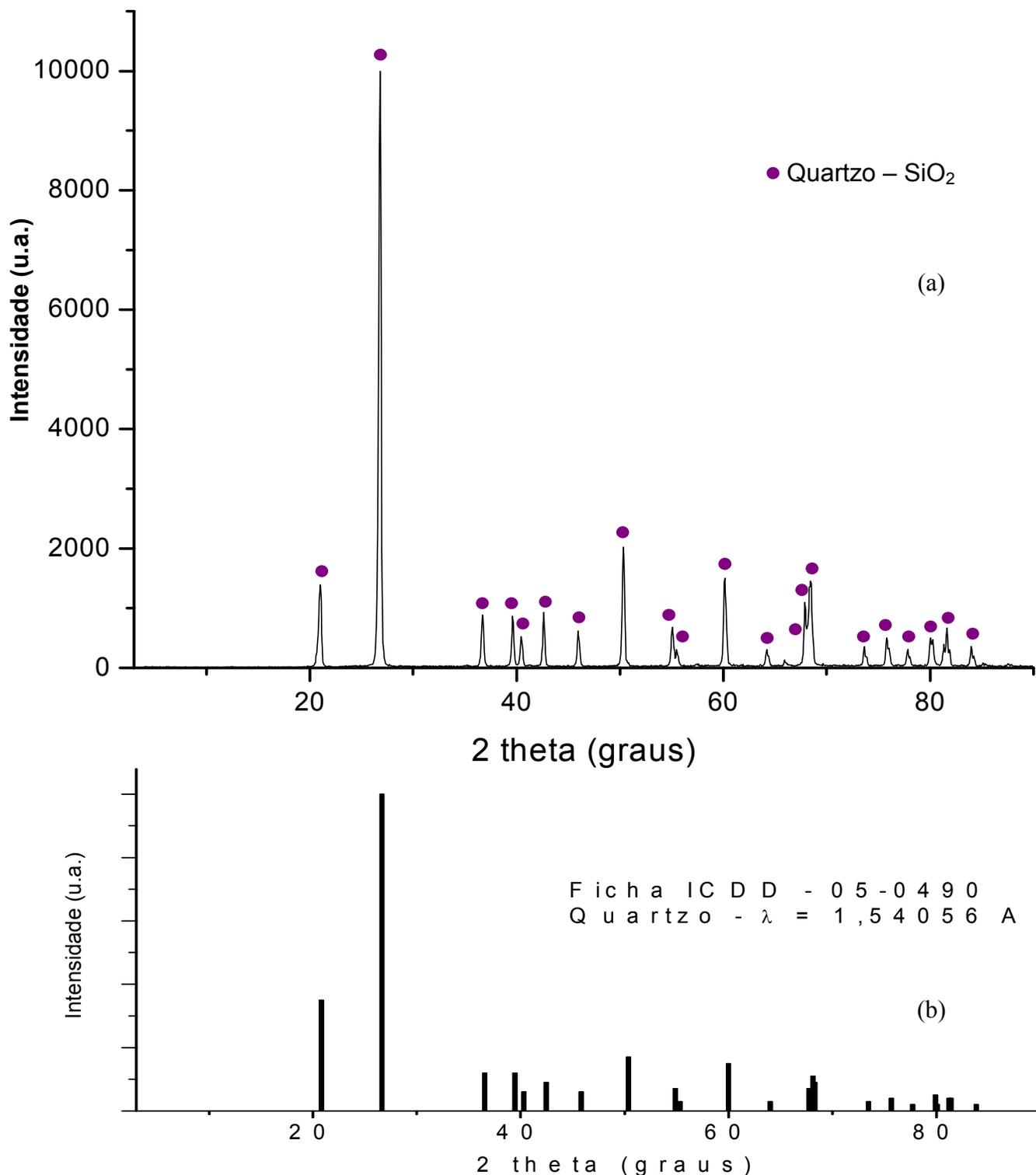


Figura 5.5 – (a) Difratoograma típico obtido para o agregado miúdo utilizado no estudo (Fração 600/300) e (b) Padrão de difração do quartzo ICDD (ficha 05-0490).

### **5.1.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho**

O espectro de infravermelho típico obtido pode ser verificado na Figura 5.6. Neste espectro foram observados picos associados ao quartzo. Na região da “impressão digital” identificam-se os picos em  $1188\text{ cm}^{-1}$ ,  $1096\text{ cm}^{-1}$ ,  $875\text{ cm}^{-1}$ ,  $798\text{ cm}^{-1}$ ,  $779\text{ cm}^{-1}$ ,  $695\text{ cm}^{-1}$ ,  $517\text{ cm}^{-1}$  e  $468\text{ cm}^{-1}$  que podem ser relacionados a este mineral. É interessante notar, conforme identificado por LONG et al. (2001), que as posições de alguns destes picos de absorção não correspondem exatamente aos picos documentados na literatura, a saber,  $1168\text{-}1174\text{ cm}^{-1}$  e  $1080\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$  (LONG et al., 2001; VAN DER MAREL e BEUTELSPACHER, 1976; FARMER, 1974). Os picos em  $2132\text{ cm}^{-1}$ ,  $2236\text{ cm}^{-1}$  e  $2358\text{ cm}^{-1}$  também são associados às combinações de ligações Si-O (LONG et al., 2001; BARRÉS et al., 2003). Não foi observada na literatura consultada citação de cada um dos picos na região compreendida entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, espectros de quartzo contendo estes picos foram verificados em LONG et al. (2002) e BARRÉS et al. (2003).

No espectro da Figura 5.6 foram, ainda, observados ainda picos associados aos feldspatos ( $1159\text{ cm}^{-1}$ ,  $1096\text{ cm}^{-1}$  e  $1052\text{ cm}^{-1}$ ), aos minerais caulíníticos ( $3694\text{ cm}^{-1}$ ,  $3620\text{ cm}^{-1}$  e  $912\text{ cm}^{-1}$ ) e à calcita ( $1421\text{ cm}^{-1}$ ), minerais usualmente encontrados em rochas de quartzo (VAN DER MAREL e BEUTELSPACHER, 1976; FARMER, 1974; LONG et al., 2001; BARRÉS et al., 2003). A não observação destes minerais nos espectros de difração de raios-X acredita-se ser resultado de suas pequenas concentrações nas amostras em estudo. Além disso, a absorção no número de onda de  $3424\text{ cm}^{-1}$  pode ser associado à presença de água aprisionada na matriz de quartzo (LONG et al., 2001).

As diferentes frações do agregado miúdo apresentaram variações nas intensidades dos picos nos espectros, especialmente na Fração 150/75, como pode ser verificado na Figura 5.7. Neste caso, o aumento da intensidade dos picos para comprimentos de onda superiores a  $1450\text{ cm}^{-1}$  deve estar relacionado ao fato de a diminuição da rocha de quartzo, através do britamento para obtenção das frações mais finas, promover a liberação dos materiais argilosos localizados provavelmente nos espaços intergranulares. Este fato que pode ser facilmente verificado pelo aumento dos picos entre  $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  associados às vibrações das hidroxilas contidas nos minerais argilosos e quantificados na Figura 5.7 pela relação entre a intensidade do pico em  $3620\text{ cm}^{-1}$  associado às hidroxilas em minerais caulíníticos e do pico em  $1188\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao quartzo (BARRÉS et al., 2003).

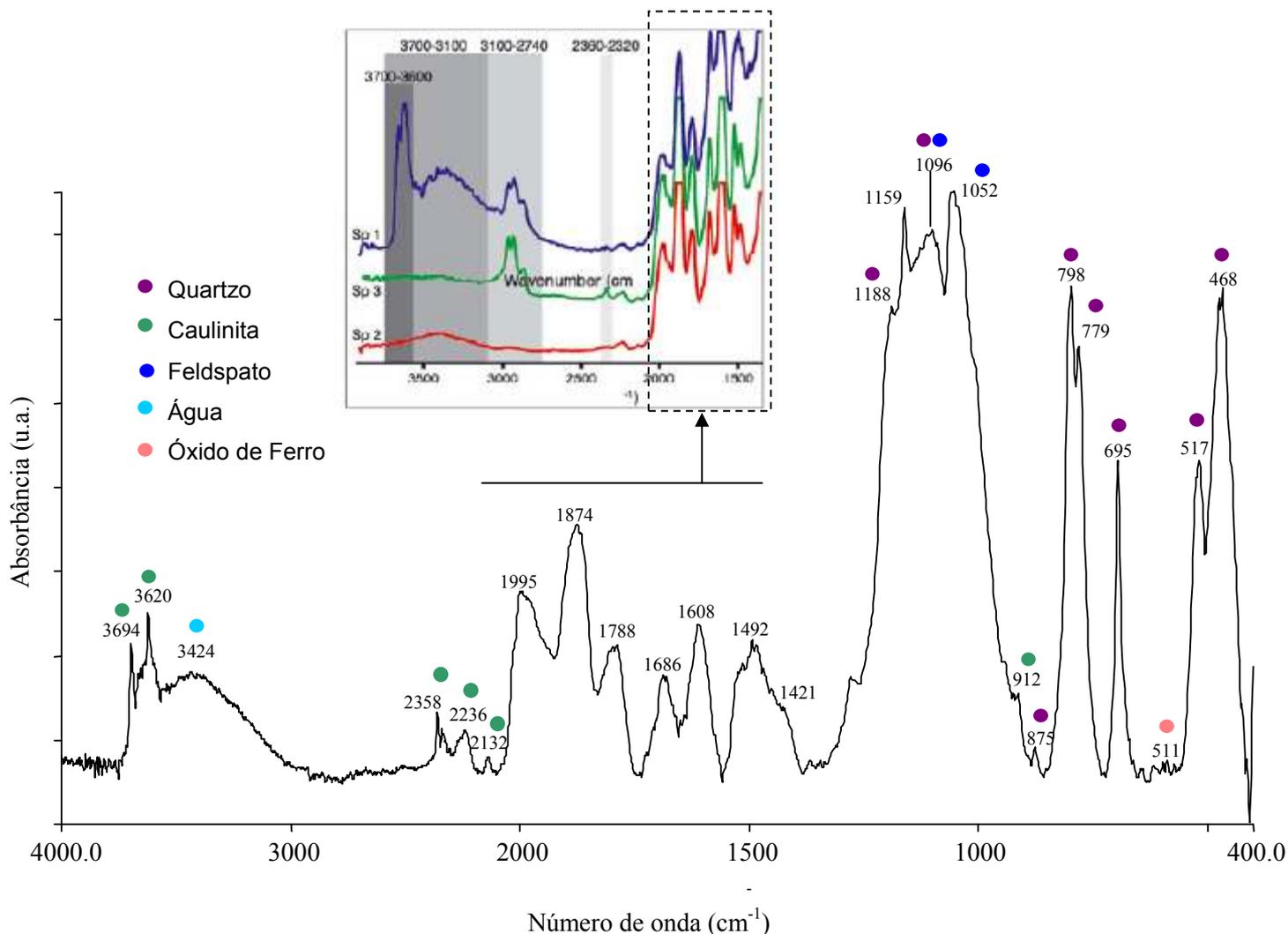


Figura 5.6 – Espectro de FTIR para o agregado miúdo (Fração 600/300). No detalhe, espectro de BARRÉS et al. (2003) mostrando os mesmos picos identificados no material em estudo em amostras de quartzo.

#### 5.1.2.4. Forma e Textura

Imagem de microscopia ótica de luz transmitida obtida para a areia utilizada está mostrada na figura 5.8. A partir desta fotografia, pode-se observar as características de agregados artificiais: grãos angulosos e com maior razão de forma.

Quanto à forma, de acordo com a classificação proposta pela NBR 7389/92 (Apreciação petrográfica de materiais naturais para utilização como agregado em concreto), a partir da observação das imagens obtidas, os grãos apresentam baixo grau de esfericidade e possuem grau de arredondamento entre subanguloso e anguloso. No que diz respeito à textura, os grãos são caracterizados por uma superfície rugosa.

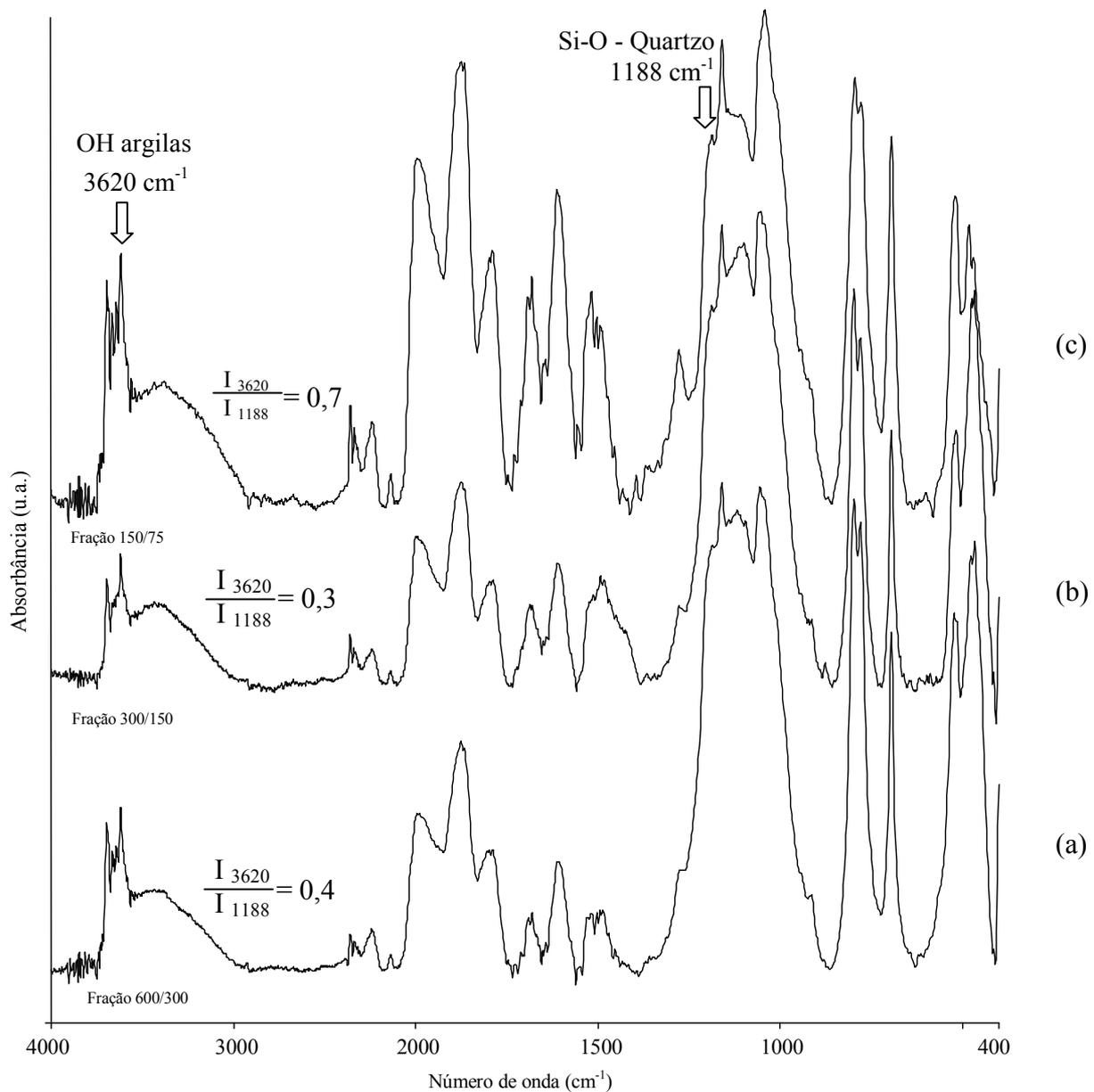


Figura 5.7 – Espectros de infravermelho obtidos para as diferentes frações de agregado miúdo utilizadas (a) 600/300; (b) 300/150; (c) 150/75.



Figura 5.8 – Imagem de microscopia ótica para os agregados selecionados para produção de argamassas.

### 5.1.3. Placas Cerâmicas

#### 5.1.3.1. Fluorescência de Raios-X

Os resultados de fluorescência de raios-X (Tabela 5.6) apontam alumínio e silício como os principais elementos observados no porcelanato, com menores proporções de outros elementos químicos usualmente observados nas matérias-primas utilizadas no processamento de cerâmicas. A predominância de Si e Al é esperada considerando-se que os porcelanatos são obtidos a partir de uma mistura de caulim ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) e/ou argilas ílitico-cauliníticas ( $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4(\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20})(\text{OH})_4 - \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) e feldspatos sódico-potássicos ( $\text{XY}_4\text{O}_8$  onde o X está geralmente substituído por  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$  e o Y representa quase sempre o  $\text{Al}^{+3}$  e o  $\text{Si}^{+4}$ ) com a possibilidade de pequenas adições de quartzo, bentonita, carbonatos, talco, dentre outros, para atendimento de algumas propriedades e adequação de parâmetros de processo (SANCHEZ et al., 2001; SANCHEZ-MUNOZ et al., 2002).

Tabela 5.6 – Resultados de XRF obtido para o porcelanato.

Quantidade	Elementos
Teores Elevados	Al e Si
Teores Médios e Baixos	Fe, O, Ca, K, Mg, Na, Ti, Zr e Mn
Traços	Ce, Cr, S, P e Pb

#### 5.1.3.2. Análise Química

Os resultados da análise química estão reportados na Tabela 5.7. Os resultados obtidos refletem a composição dos materiais utilizados como matérias primas no processo produtivo.

Tabela 5.7 – Análise química por via úmida do porcelanato.

Óxidos Equivalente	% em Peso
$\text{SiO}_2$	71,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	<1
CaO	< 1
MgO	< 1
$\text{Na}_2\text{O}$	1,9
$\text{K}_2\text{O}$	1,9
$\text{TiO}_2$	< 1

### 5.1.3.3. Difração de Raios-X

O difratograma obtido para o porcelanato (Figura 5.9) indica a presença de quartzo, mulita e feldspato. Identifica-se, ainda, uma região amorfa na faixa de 2 theta (15 e 30°), região característica dos silicatos que pode ser associada ao material vítreo presente nos porcelanatos.

Segundo a literatura consultada (SANCHEZ et al., 2001; SANCHEZ-MUNOZ et al., 2002; LEONELLI et al., 2001; ABADIR et al., 2002), os porcelanatos são consolidados a partir da queima do corpo verde em altas temperaturas (1150- 1200°C) em ciclos inferiores a 1 hora, de modo que, as reações de decomposição e neomineralizações são governadas pela cinética não atingindo o equilíbrio termodinâmico. Desta forma, é comum que contenha cristais de quartzo provenientes da decomposição das argilas e feldspatos residuais. Como neomineralização, observa-se apenas a formação de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) obtida a partir da desidroxilação das argilas passando uma estrutura instável de espinélio que se converte em mulita em temperaturas da ordem de 1075°C. Identifica-se também a formação de uma fase vítrea resultante de uma grande quantidade de fase líquida formada devido aos fundentes presentes nas matérias-primas. Portanto, o produto queimado é, em geral, constituído de uma matriz vítrea na qual partículas de mulita formadas e de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas. A partir do difratograma a fração de material vítreo (amorfo) foi estimada em  $(67 \pm 3)\%$ .

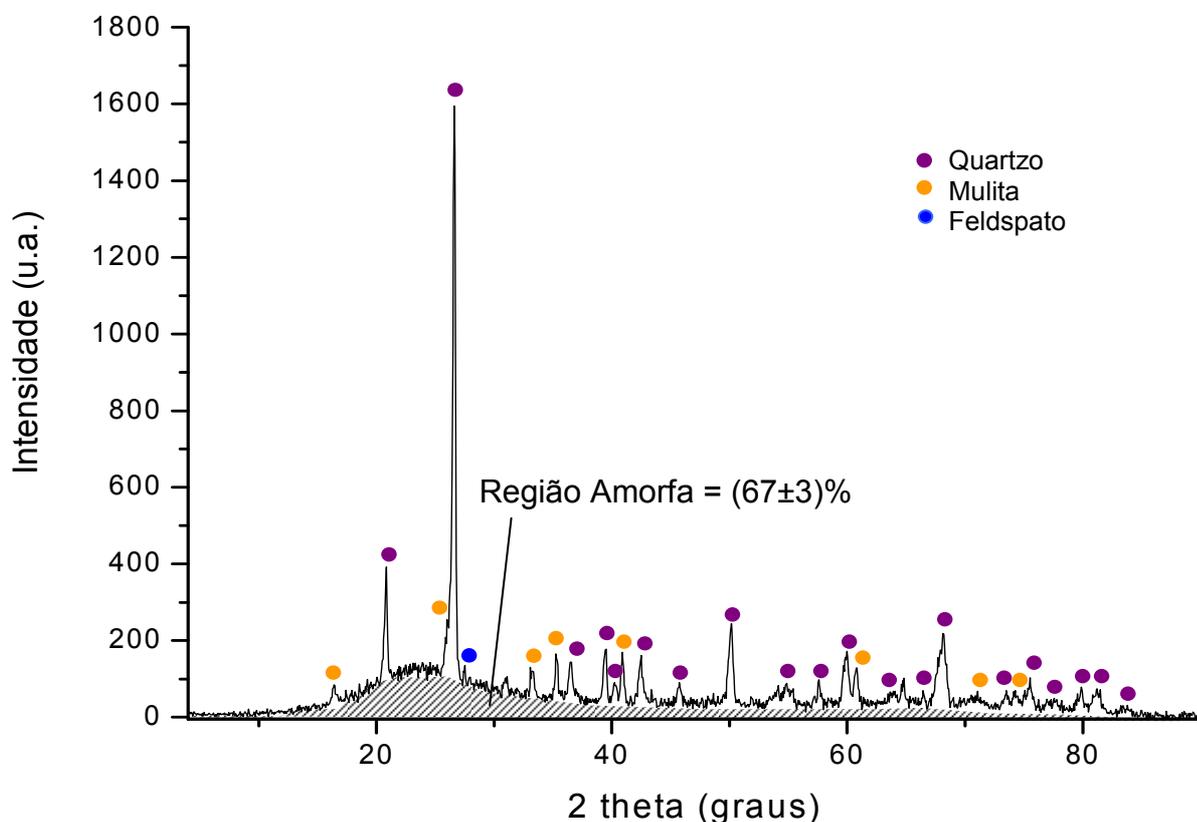


Figura 5.9 – Difratograma obtido para o porcelanato.

### 5.1.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR verificado para o porcelanato (Figura 5.10) mostrou picos associados ao quartzo ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $796\text{ cm}^{-1}$ ,  $776\text{ cm}^{-1}$ ,  $695\text{ cm}^{-1}$ ,  $517\text{ cm}^{-1}$ ,  $468\text{ cm}^{-1}$ , além dos picos entre  $2000$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ ), à mulita ( $1175\text{ cm}^{-1}$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$ ) e aos feldspatos ( $1159\text{ cm}^{-1}$ ,  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $1059\text{ cm}^{-1}$ ,  $1030\text{ cm}^{-1}$  e  $993\text{ cm}^{-1}$ ). Foram observadas, ainda, vibrações decorrentes de cadeia de hidrocarbonetos ( $2922\text{ cm}^{-1}$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$ ) que podem ser associados a eventuais polímeros utilizados no processo de polimento final do grês após a sua queima. Estes resultados são esperados considerando o processo de fabricação dos porcelanatos e suas matérias-primas.

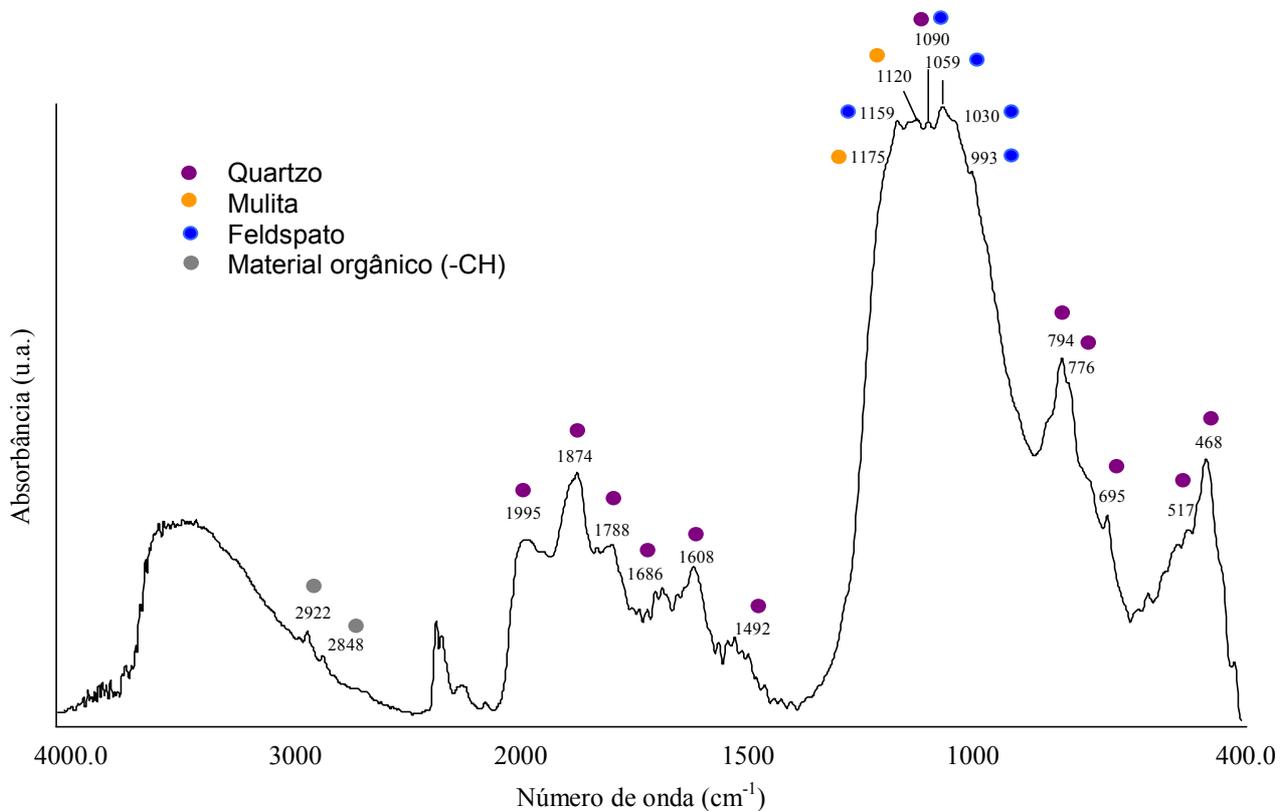


Figura 5.10 – Espectro de FTIR obtido para o porcelanato.

### 5.1.3.4. Inspeção Visual e Absorção de Água

Fotografias da superfície polida e do verso da placa cerâmica utilizada nos estudos estão mostradas na Figura 5.11. Como se pode observar na Figura 5.11b, a placa de porcelanato apresenta engobe não pulverulento, especialmente sobre as regiões mais elevadas do tardo.

Para a absorção de água das placas cerâmicas foi obtido um valor de  $(0,2\pm 0,1)\%$ , verificando o grupo de absorção de água para as placas em estudo na embalagem do produto, conforme a NBR 13817/97.

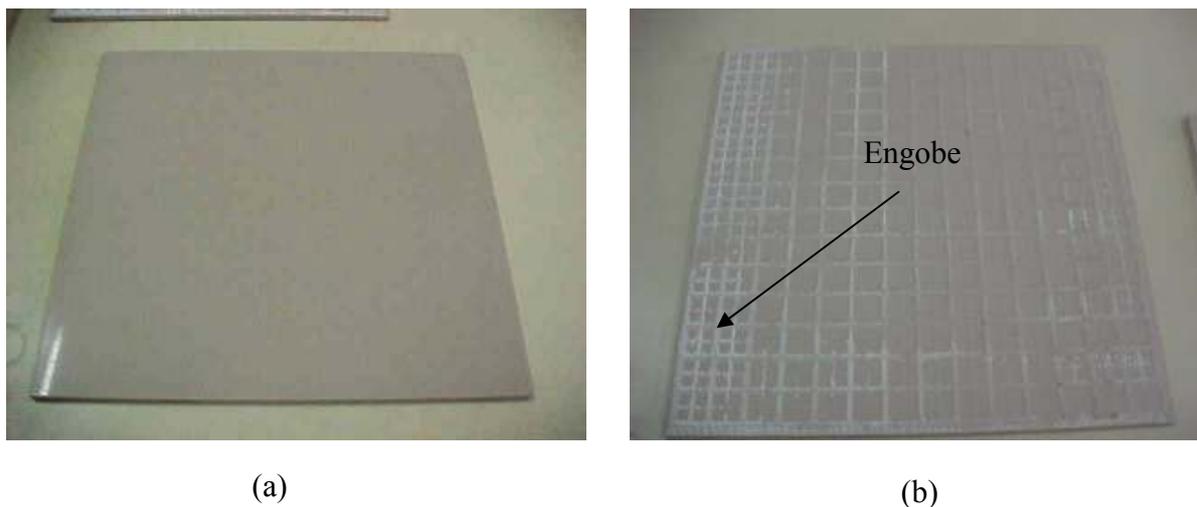


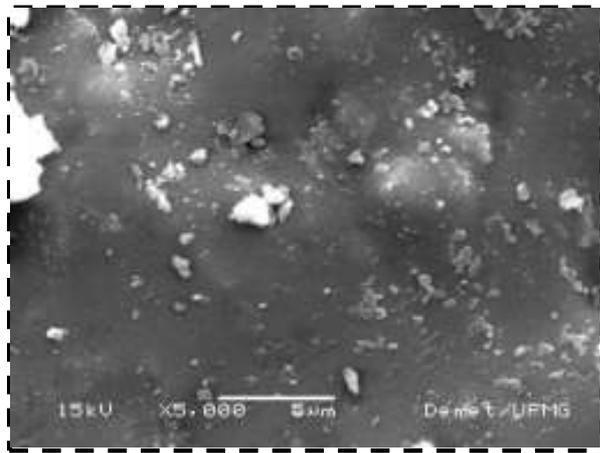
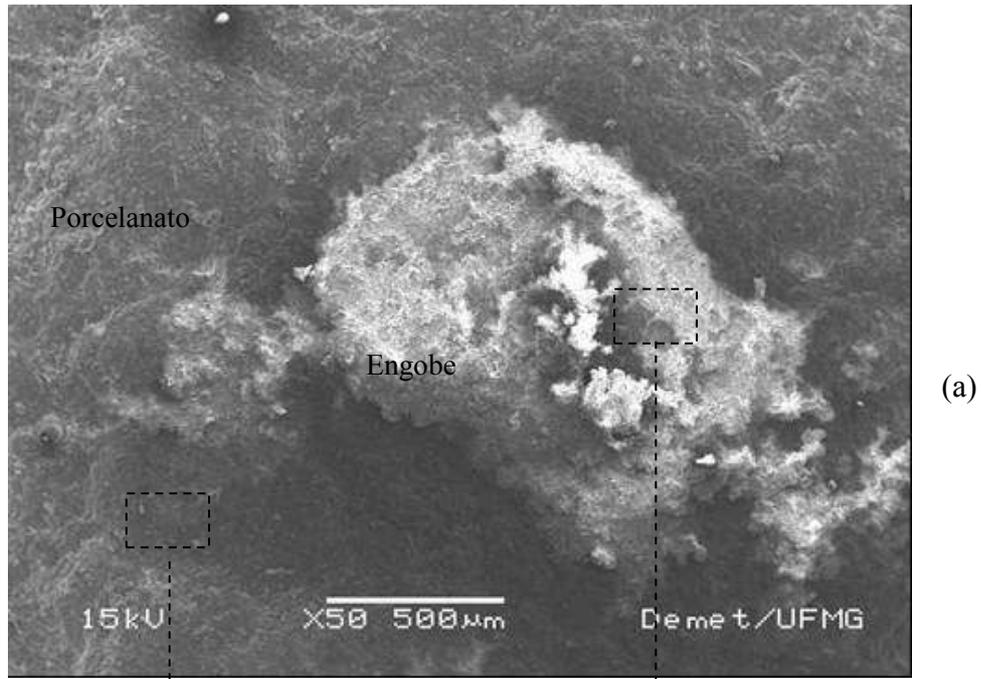
Figura 5.11 – Fotografia da placa cerâmica utilizada nos estudos mostrando a sua superfície polida (a) e o seu tardo onde pode ser verificada a presença de engobe (b).

#### 5.1.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

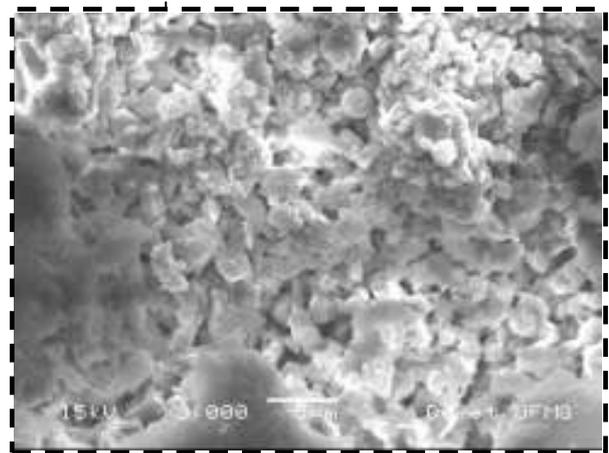
Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no verso da placa de porcelanato em duas regiões distintas: região sem engobe aparente e região com engobe (Figura 5.12a). O detalhe do tardo do porcelanato, na região identificada como sem engobe, mostra a extensa fase vítrea, caracterizada por sua textura lisa, na qual estão imersas as fases cristalinas presentes (Figura 5.12b). Já as fotomicrografias capturadas sobre o engobe revelam (Figura 5.12c) um material bastante poroso com pequena extensão de formação de fase vítrea, insuficiente para preenchimento dos poros entre as partículas. Este material poroso pode permitir limitada ancoragem mecânica de pastas e argamassas à base de cimento Portland à placa cerâmica.

Espectros típicos de EDS obtidos para estas duas regiões distintas (Figuras 5.12d e 5.12e) mostram uma diferença de composição química, esperada em função das diferenças morfológicas. Para o tardo do porcelanato, verificam-se maiores teores de Si e Al, conforme previamente já observado na análise de fluorescência de raios-X. Os outros elementos detectados foram K, Na, Ca e Mg, elementos identificados como presentes em teores médios e baixos através de XRF.

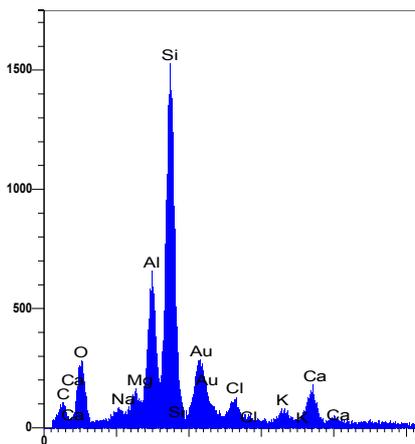
A análise das imagens obtidas a partir da superfície do porcelanato (que fica em contato com a argamassa) praticamente não revela porosidade aparente, o que é uma característica do material devido à formação de líquido em quantidade suficiente para garantir o molhamento das partículas e o fechamento da porosidade, resultando no baixo valor de absorção de água verificado para este material (0,2%).



(b)

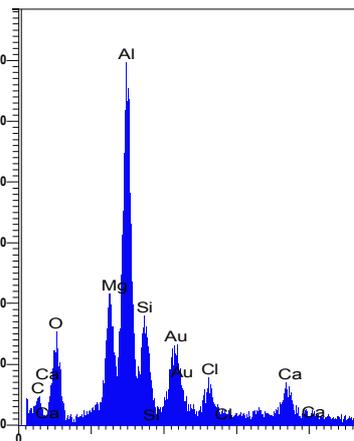


(c)



(d)

Elemento	Percentual atômico (%)
O	45
Na	< 1
Mg	< 1
Al	14
Si	36
K	2
Ca	3



(e)

Elemento	Percentual atômico (%)
O	45
Mg	10
Al	34
Si	9
Ca	< 1

Figura 5.12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o verso do porcelanato (a) revelando a microestrutura das regiões sem (b) e com engobe (c) (SE, 50X, 10000X e 3000X, respectivamente). Espectros de EDS típico da região sem engobe (d) e região com engobe (e).

Alguns poros (Figura 5.13a) de diâmetro entre 30 e 100  $\mu\text{m}$  foram identificados entre os grânulos de prensagem mostrados na Figura 5.13b. De acordo com a literatura (ARANTES et al., 2001), o processo de atomização da lama cerâmica para posterior conformação, resulta tipicamente em uma pequena fração de grânulos com diâmetro inferior a 100  $\mu\text{m}$  e uma maior fração, de grânulos esféricos e regulares, compreendida entre 200 e 400  $\mu\text{m}$ , restando ainda grânulos maiores resultantes, provavelmente, da aglomeração de grânulos menores durante o processo de secagem. A porosidade intergranular é considerada a fração de maior relevância na definição da porosidade remanescente dos porcelanatos (ARANTES et al., 2001). Poros com dimensões inferiores a 10  $\mu\text{m}$  também foram verificados na matriz vítrea em pequena quantidade (Figura 5.14).

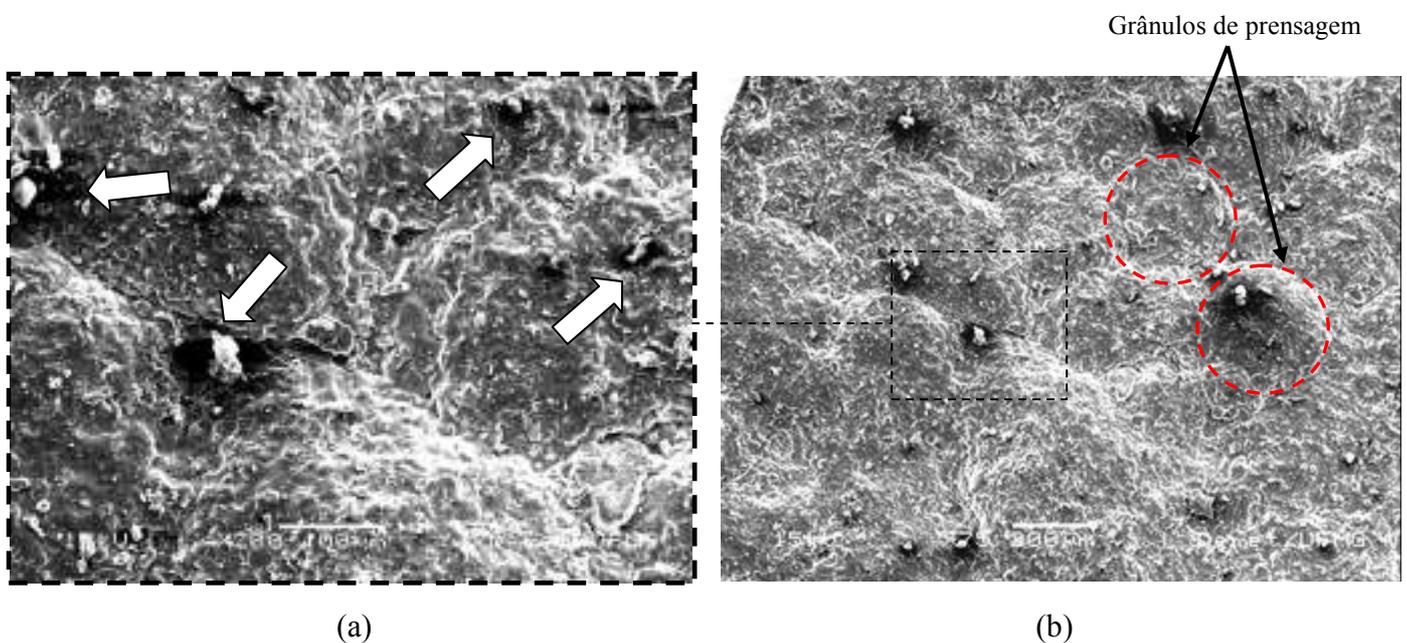


Figura 5.13 – Poros (a) verificados entre os grânulos de prensagem (SE, 200X e 75X).

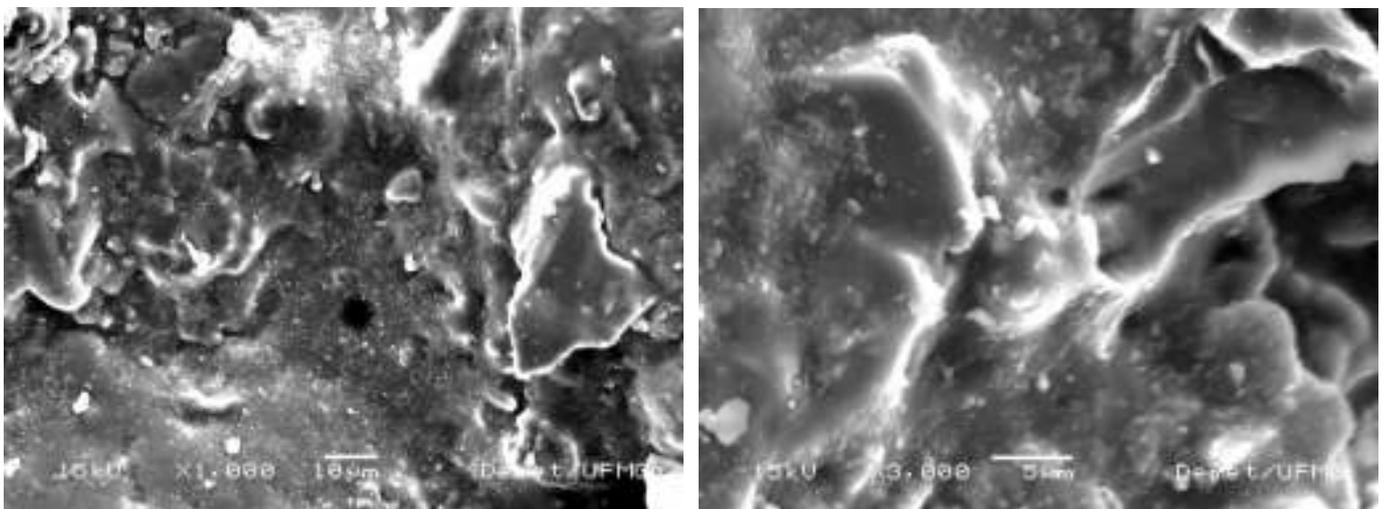


Figura 5.14 – Fotomicrografias de poros com dimensões compreendidas entre 1 e 10  $\mu\text{m}$  (SE, 1000X e 3000X) verificadas na superfície do porcelanato.

Imagem da seção transversal da placa cerâmica pode ser visualizada na Figura 5.15 e revela a presença de poros fechados e porosidade interconectada de dimensões inferiores a 50  $\mu\text{m}$ . No entanto, conforme verificado nas fotomicrografias anteriores, pequena parte desta porosidade atinge a superfície que ficará em contato com a argamassa.

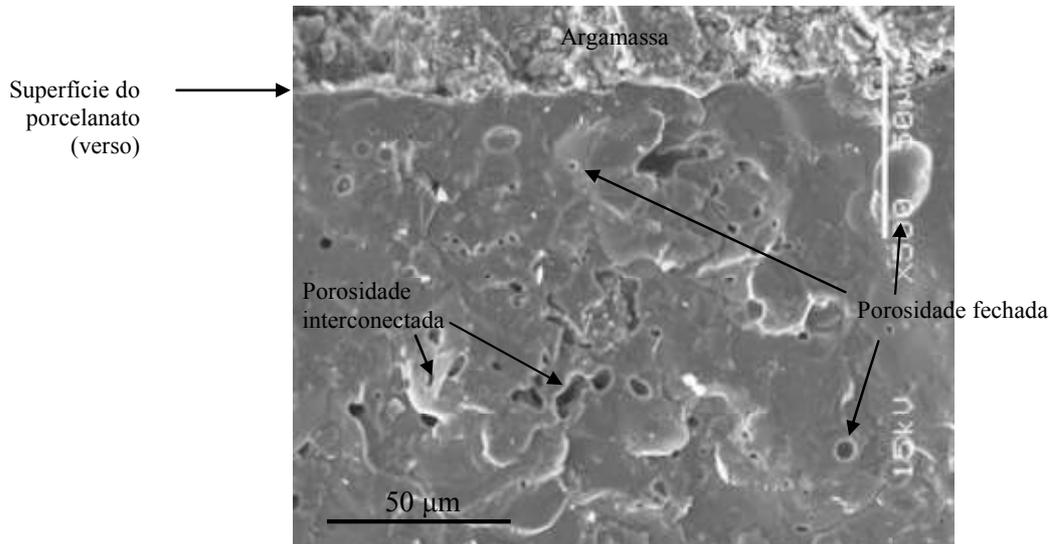


Figura 5.15 – Fotomicrografias de poros fechados dimensões compreendidas entre 1 e 10  $\mu\text{m}$  e porosidade interconectada que não atinge a superfície, tardoz, da placa (SE, 500X).

#### 5.1.4. Polímeros

##### 5.1.4.1. Poli (Álcool Vinílico)

###### 5.1.4.1.1. Difração de Raios-X

Um difratograma típico obtido para os PVAs em estudo está mostrado na Figura 5.16. As reflexões observadas verificam a célula unitária monoclinica proposta por BUNN (1948) com parâmetros de rede  $a = 7.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.51 \text{ \AA}$  e  $\beta = 91.7^\circ$ . Este modelo, descrito pela primeira vez em 1948, foi confirmado por TAKAHASHI em 1997 através de experimentos de difração de nêutrons. De acordo com esta célula unitária, ao nível molecular, os cristalitos de PVA podem ser descritos como uma estrutura em camadas, onde uma dupla camada de moléculas se mantêm unidas através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas, enquanto forças mais fracas de van der Waals ocorrem entre as outras duas duplas camadas (RICCIARDI et al., 2004, LYOO et al. 2001).

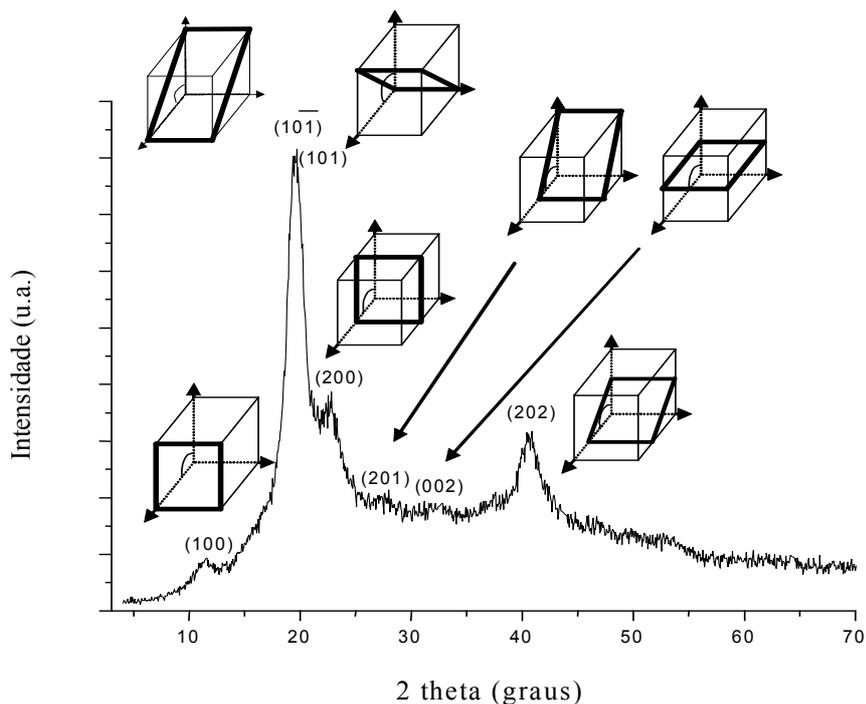


Figura 5.16 – Difratoograma típico observado para o PVA (amostra P99.7-78).

Para avaliação da influência do grau de hidrólise (GH) e do tamanho da cadeia ( $M_w$ ) na cristalinidade do polímero, curvas de difração de raios-X para os diferentes PVAs em estudo foram obtidas e comparadas. Os dados foram inicialmente normalizados e suavizados para permitir uma avaliação qualitativa da cristalinidade através da observação do alargamento dos picos. É bem sabido que, quanto mais estreitos os picos, maior o grau de organização da estrutura. Para materiais amorfos, os picos bem definidos são substituídos por um ou dois picos alargados centrados próximo aos picos principais dos materiais.

A Figura 5.17 mostra o efeito do grau de hidrólise na forma do padrão de difração: quanto maior o GH, mais estreitos e agudos são os picos. Este aumento da cristalinidade do PVA com o aumento do grau de hidrólise da cadeia pode ser justificado pelo fato de os cristalitos nestas macromoléculas serem resultantes das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas. Desta forma, quanto maior o grau de hidrólise, maior é o número de hidroxilas disponíveis para ligação, promovendo um maior alinhamento das cadeias pela formação de interações de hidrogênio entre estes grupos, aumentando a cristalinidade. O detalhe na Figura 5.17 explicita esta característica na medida em que são mostradas apenas as curvas obtidas para os PVAs de maior e menor DH utilizados neste estudo.

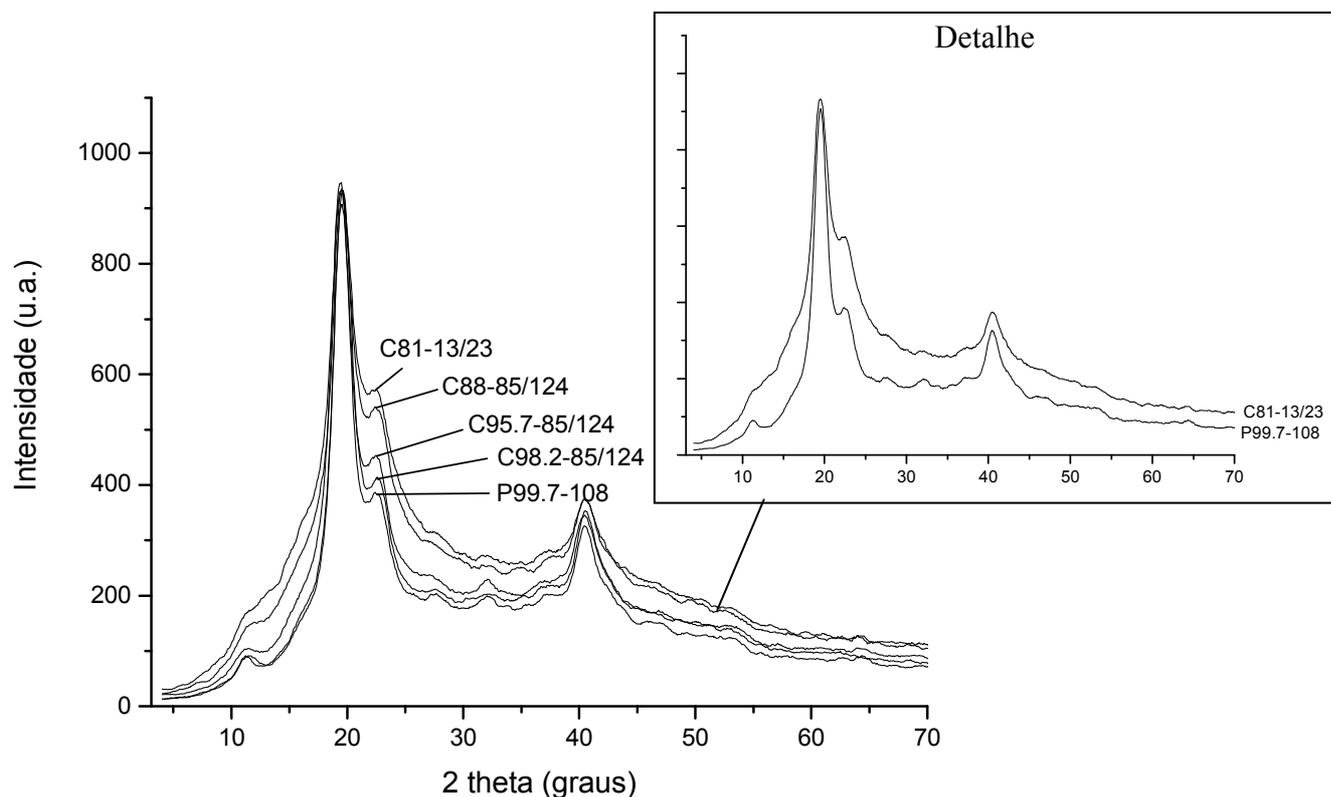


Figura 5.17 – Difratoogramas obtidos para PVAs com diferentes graus de hidrólise.

Por outro lado, como mostrado na Figura 5.18, a variação do tamanho da cadeia, para graus de hidrólise similares e iguais, praticamente não afetou a forma dos padrões de difração. É interessante observar que já foi verificado um tamanho mínimo de cadeia imprescindível à cristalização do PVA. Provavelmente, em nosso estudo, todos os materiais adotados apresentavam massas molares superiores a esta necessária.

A correlação entre o grau de hidrólise e o grau de cristalinidade está representada na Figura 5.19. Não foi observada correlação entre o tamanho da cadeia e a cristalinidade.

#### 5.1.4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de FTIR para os diferentes polímeros em estudo apresentaram os picos específicos relacionados com PVA ou com o PVAc e alguns associados com ambos os polímeros. Na Figura 5.20 um espectro típico de infravermelho de PVA está mostrado e a Tabela 5.8 indica os grupos químicos com os números de onda correspondentes às vibrações observadas no infravermelho para o PVA e/ou PVAc.

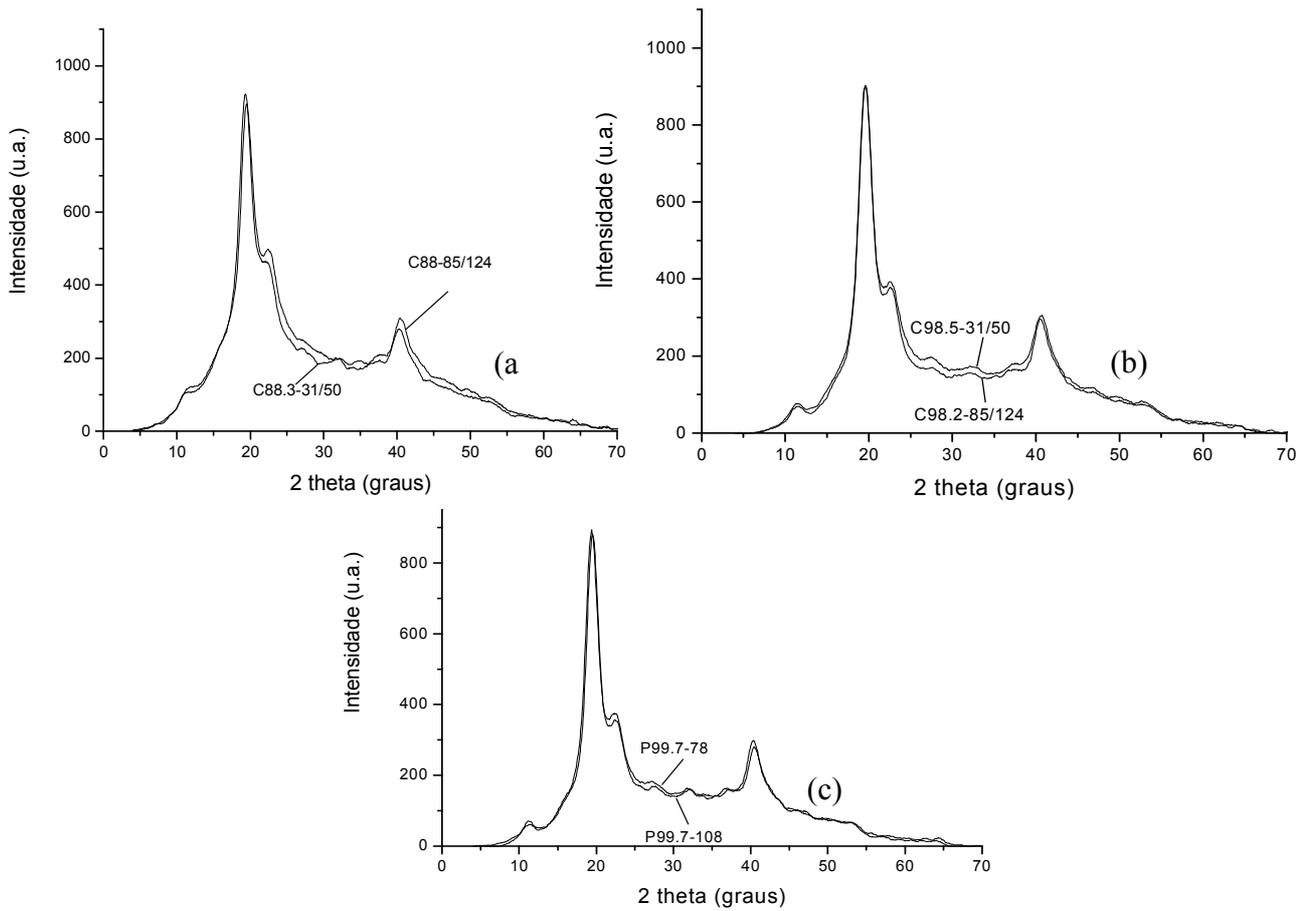


Figura 5.18 – Difratomogramas para amostras com DH similares e diferentes Mw.

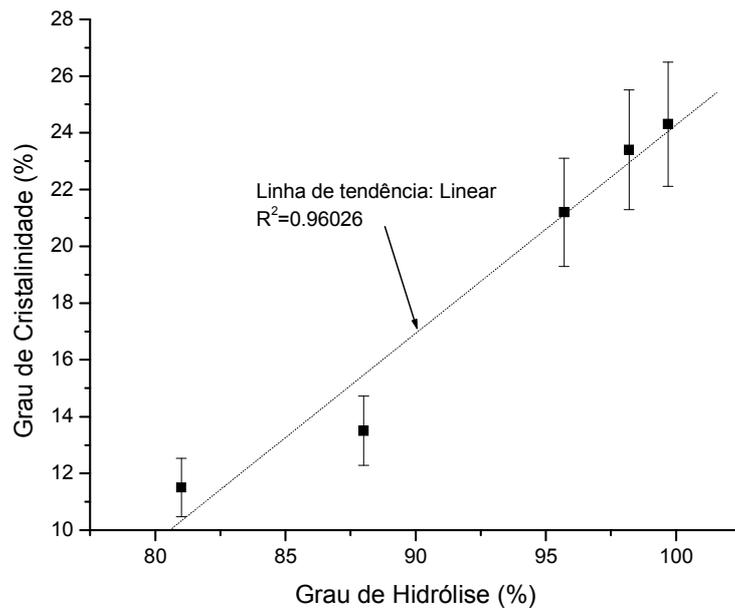


Figura 5.19 – Grau de Cristalinidade versus Grau de hidrólise para os PVAs (barra de erro = desvio padrão).

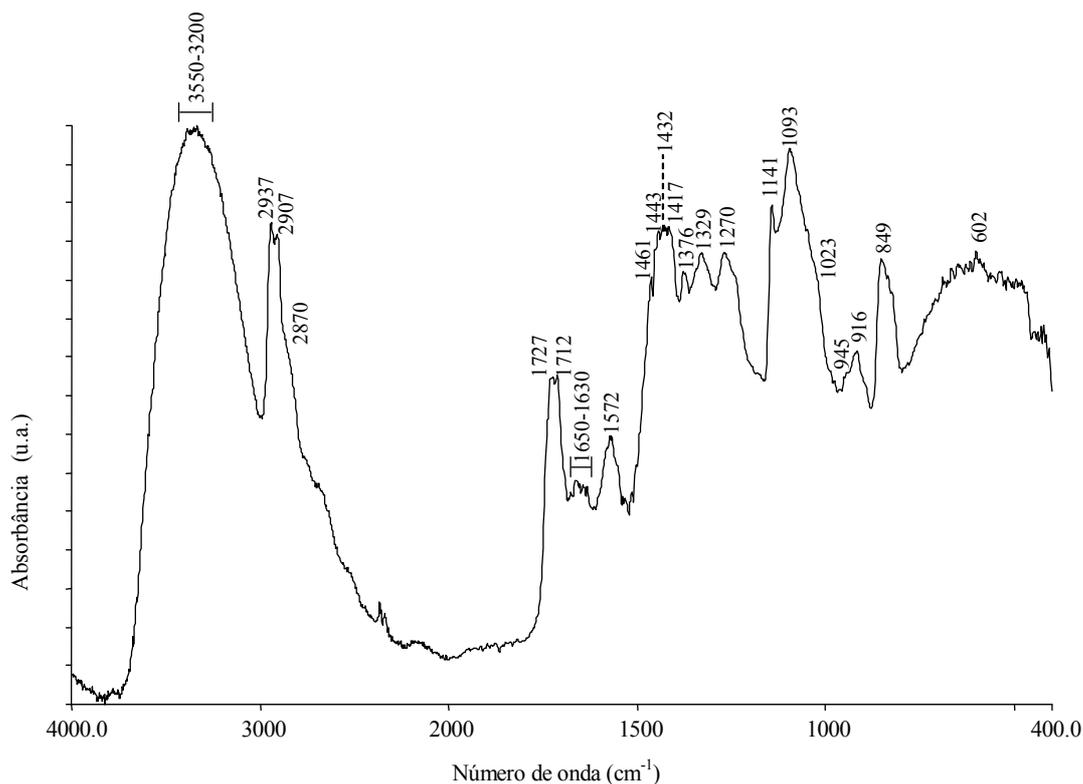


Figura 5.20 – Espectro de FTIR típico obtido para o PVA.

Tabela 5.8 – Modos de vibração com números de onda correspondentes (BHAT et al., 2005; PEPPAS, 1977; VAN DER MAREL e BEUTELSPACHER, 1976; SILVA e ROMAN, 2001).

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Característico	Polímero Correspondente
3550-3200	$\nu$ (OH) OH...OH	PVA e PVAc
2937-2870	$\nu$ (CH)	PVA e PVAc
1730-1712	$\nu$ (C=O)	PVAc
1650-1630	$\delta$ (OH) OH...OH	PVA e PVAc
1558-1568	(-COO <sup>-</sup> )	PVA*
1461-1417	$\delta$ (CH) – CH <sub>2</sub>	PVA
1376	$\delta$ (CH) – R-CH <sub>3</sub>	PVAc
1329	$\delta$ (OH) – C-OH	PVA
1270	$\nu_{as}$ (=C-O-C)	PVAc
1141	$\nu$ (C-O)	PVA
1093-1096	$\nu$ (C-O) – C-OH	PVA
1023	$\nu_s$ (=C-O-C)	PVAc
945	(C-C)	PVAc
916	$\delta$ (CH) – CH <sub>2</sub>	PVA e PVAc
849	$\nu$ (C-C)	PVA
602	(C=O)	PVAc

\*Íons carboxilatos residuais do processo de saponificação.

A análise de espectros correspondentes a polímeros de diferentes graus de hidrólise permite verificar a redução dos picos correspondentes ao grupo lateral acetato e intensificação dos

associados à hidroxila com o aumento do grau de hidrólise, conforme mostrado na Figura 5.21. Baseado nesta característica, através dos espectros de FTIR, propõe-se pioneiramente neste trabalho estimar o grau de hidrólise de um copolímero poli (álcool vinílico – co – acetato de vinila) pela construção de uma curva de trabalho (Figura 5.22) que correlaciona o GH conhecido (Tabela 4.1, item 4.1.4) com a razão entre as intensidades dos picos relativos ao C=O do acetato de vinila, no comprimento de onda de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , e o estiramento do C-H, em  $2937\text{ cm}^{-1}$ , que permaneceu praticamente constante em todos os espectros obtidos (variação da ordem de 4% associado à variações inerentes à técnica). A curva de trabalho obtida confirma elevado grau de correlação.

Um importante pico de absorção do PVA, no número de onda de  $1141\text{ cm}^{-1}$ , foi verificado nos espectros. De acordo com a literatura (PEPPAS, 1977a; PEPPAS, 1977b; PEPPAS e WRIGHT, 1996; SUGIURA et al., 2001; BHAT et al., 2005;) esta banda de vibração é especialmente atribuída à cristalinidade do PVA, associada ao estiramento do C-O. A participação dos cristais no PVA nesta banda em  $1145\text{ cm}^{-1}$  foi descoberta em 1948 com mais investigações em 1955, resultando em uma equação que correlacionava o grau de cristalinidade com a razão das absorções em  $1145\text{ cm}^{-1}$  e  $1096\text{ cm}^{-1}$ . Como se acredita que a cristalinidade pode ser diretamente relacionada com o grau de hidrólise, devido as fortes interações resultantes das ligações de hidrogênio, a Figura 5.23 mostra a curva que indica a dependência do GH em relação a razão ( $I_{1145}/I_{1096}$ ).

De modo a verificar os dados obtidos para cristalinidade, uma correlação dos resultados obtidos através de XRD (grau de cristalinidade) e FTIR (razão de intensidades  $I_{1145}/I_{1096}$ ) foi realizada, conforme mostrado na Figura 5.24, que indica que uma boa correlação foi obtida, validando os dados de cristalinidade obtidos nas avaliações.

Para o PVA carboxilado, K96.7, não foram observadas alterações significativas no padrão de difração quando comparado com outros PVAs de graus de hidrólise similares. No espectro de FTIR (Figura 5.25) a banda no número de onda  $1583\text{ cm}^{-1}$ , na região dos carboxilatos ( $1640\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ) merece destaque e acredita-se que ela esteja associada aos íons carboxilatos presentes na cadeia do PVA. Deve-se observar que a grande maioria dos espectros obtidos para os PVAs, inclusive o K96.7, apresenta pico na região entre  $1558$  e  $1568\text{ cm}^{-1}$ , associado na literatura à formação do íon acetato durante o processo de hidrólise dos grupos acetatos de vinila do PVAc. Este íon, no entanto, não pertence à cadeia polimérica. Desta forma, as duas regiões com absorção ( $1583\text{ cm}^{-1}$  e  $1558\text{-}1568\text{ cm}^{-1}$ ) estão associadas com entidades químicas diferentes.

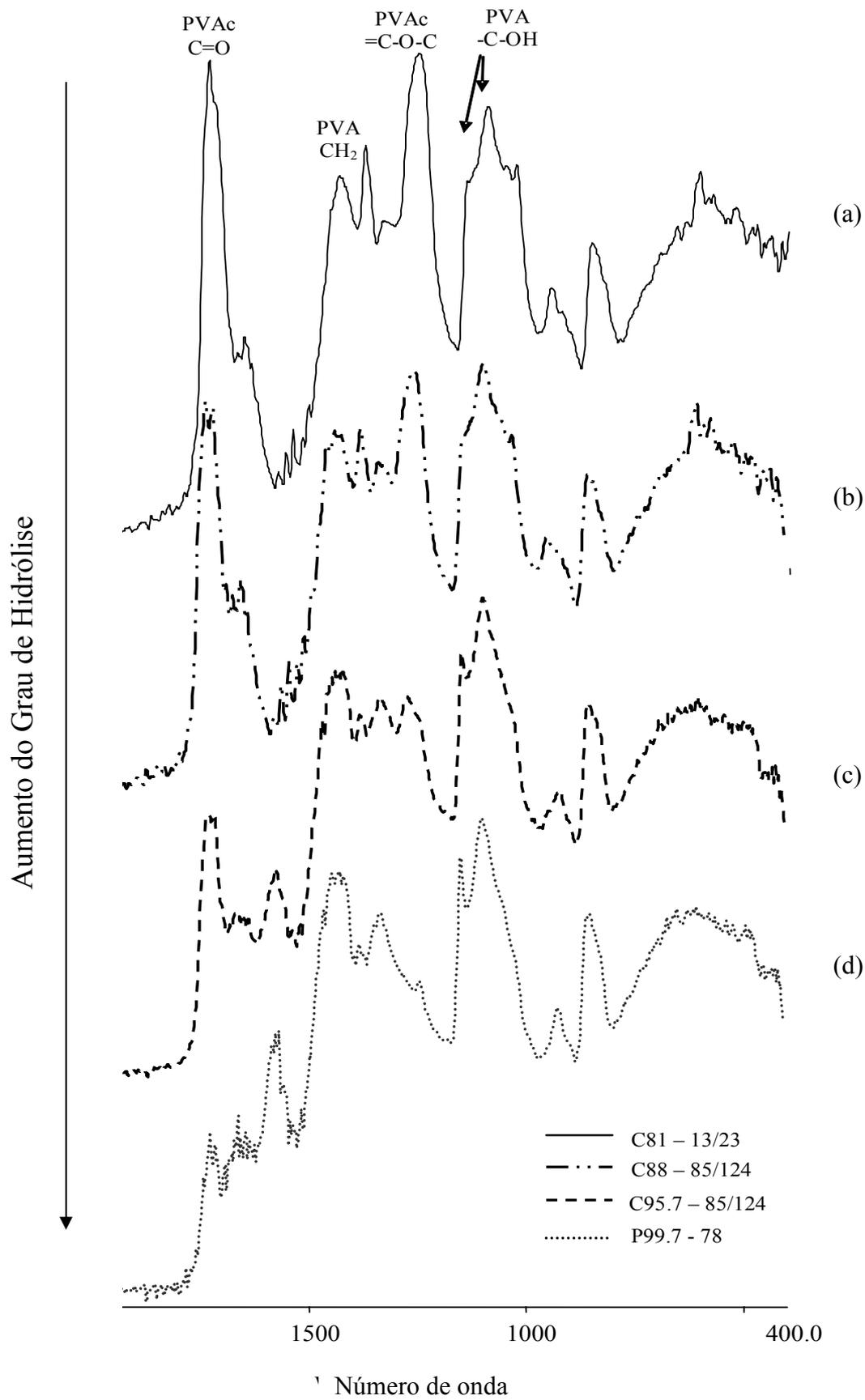


Figura 5.21 - Espectros de FTIR para diferentes graus de hidrólise (a) GH = 81,0%; (b) GH= 88,0%; (c) GH = 95,7% e (d) GH = 99,7%.

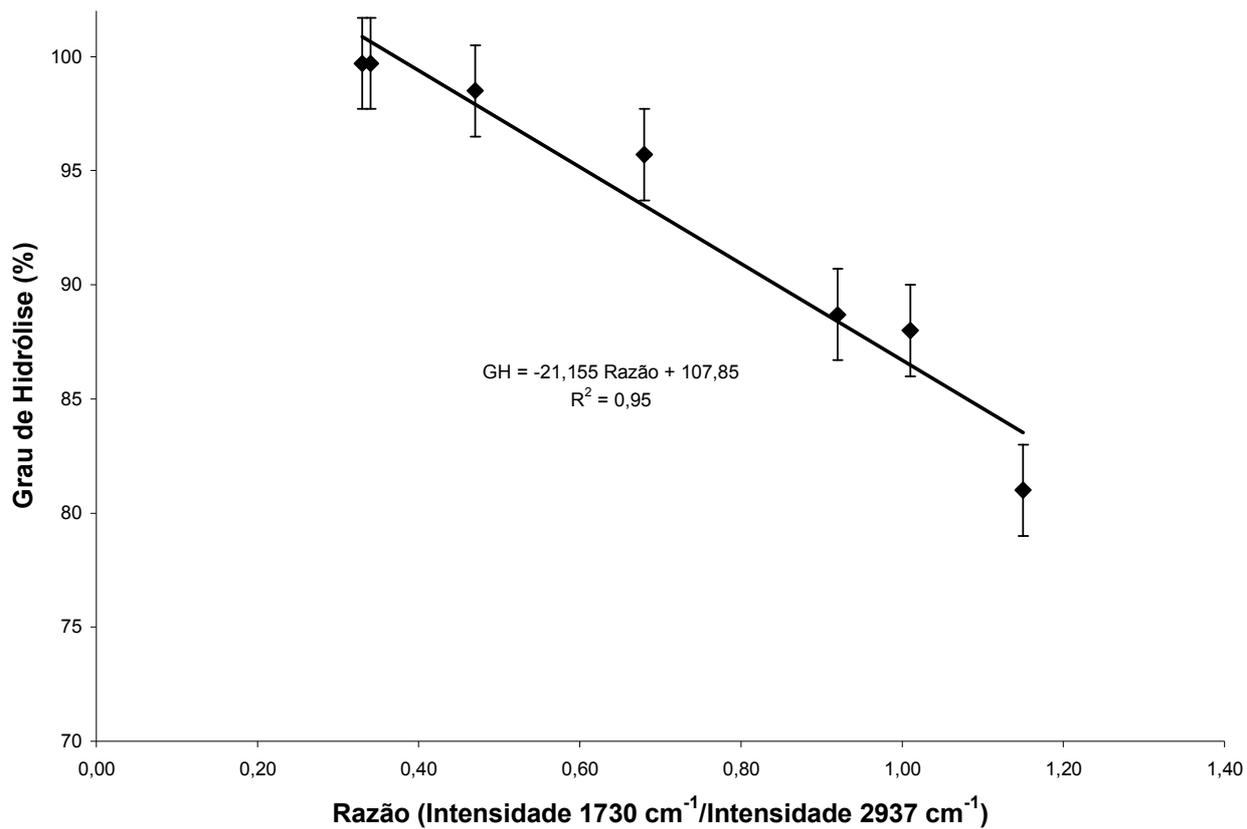


Figura 5.22 – Curva de calibração: GH x Razão ( $I_{1730\text{cm}}/I_{2937\text{cm}}$ ).

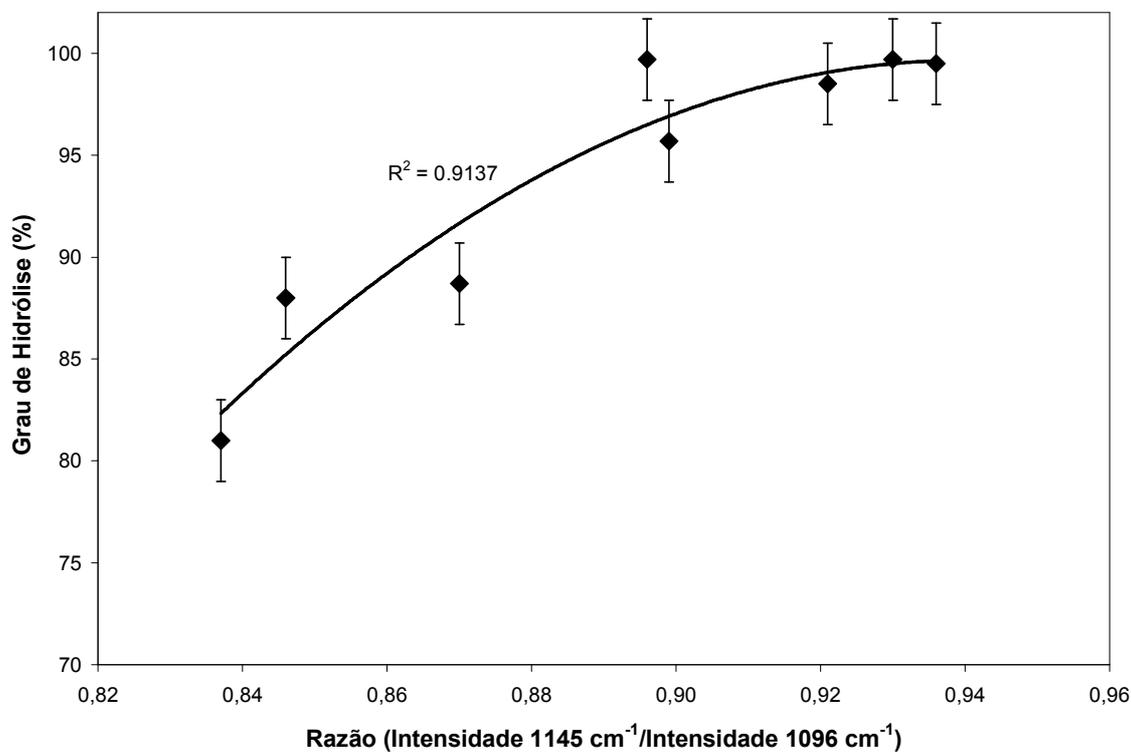


Figura 5.23 – Curva de correlação entre grau de hidrólise e razão ( $I_{1145\text{cm}}/I_{1096\text{cm}}$ ).

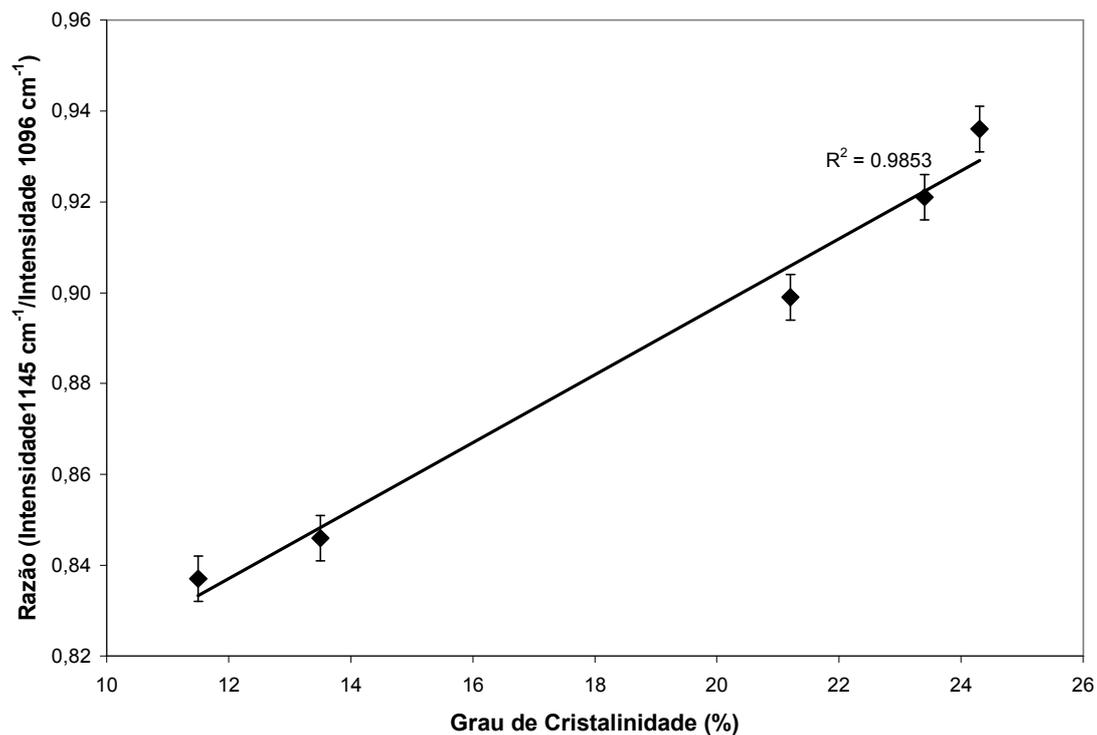


Figura 5.24 – Correlação entre o grau de cristalinidade (GC a partir de XRD) versus e razão  $(I_{1145\text{cm}^{-1}}/I_{1096\text{cm}^{-1}})$ .

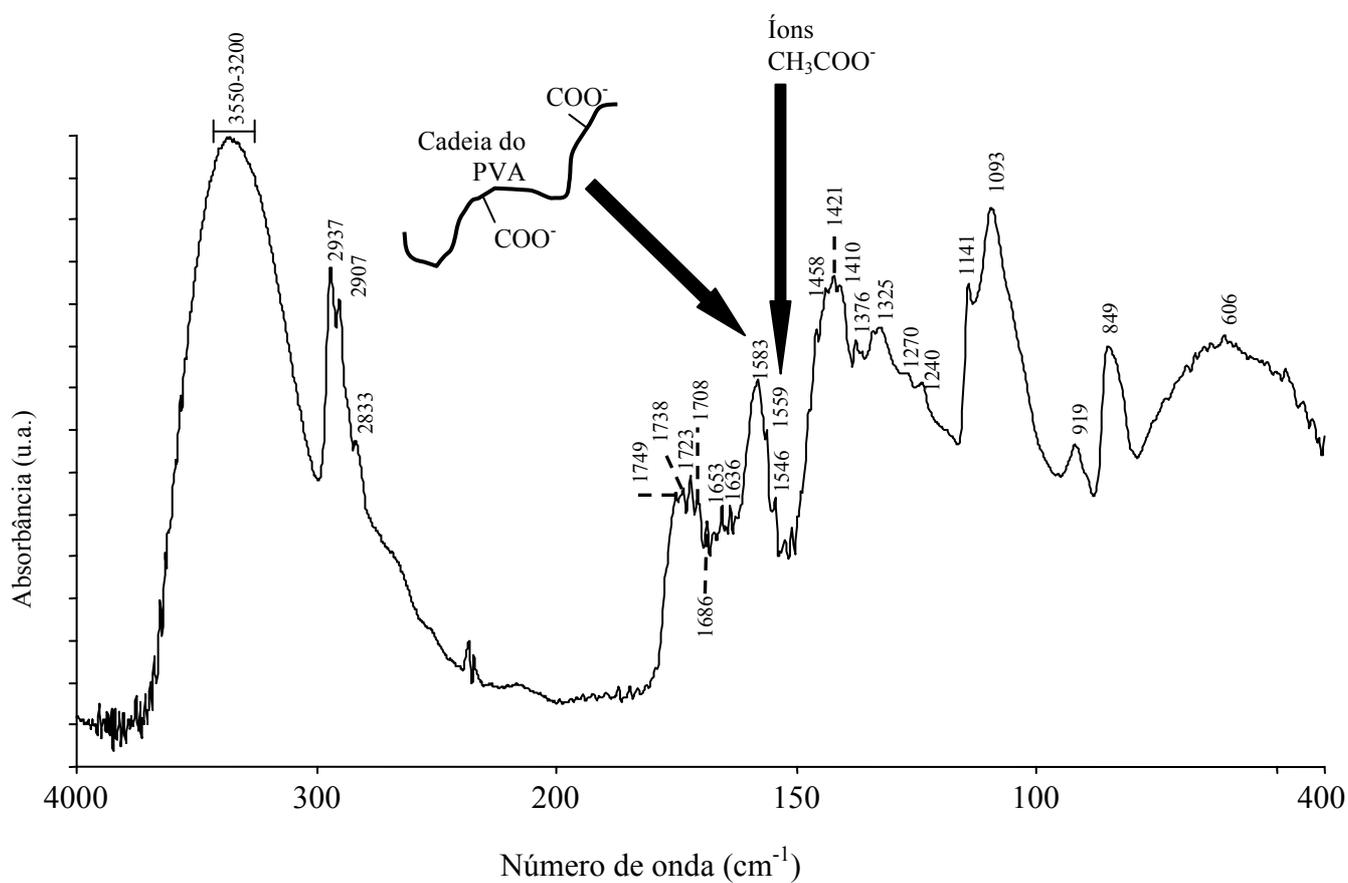


Figura 5.25 – Espectro de FTIR obtido para o K96.7.

### 5.1.4.1.3. Espalhamento de Baixo Ângulo

Curvas de SAXS obtidas para os filmes de PVA (Figura 5.26) mostram um único pico com um máximo localizado em  $q$  de 0.054 até 0.057  $\text{\AA}^{-1}$  para as diferentes amostras. Tal tendência pode ser explicada assumindo a estrutura semicristalina do PVA. Para o modelo de domínios cristalinos isolados (cristalitos) imersos em uma matriz amorfa contínua, pode-se estimar a distância média entre estes domínios,  $\delta$ , utilizando a Equação 5.1, onde  $q_{\text{max}}$  é o módulo do vetor de espalhamento correspondente à intensidade máxima observada na curva de SAXS (SINGH e BHAT, 2003).

$$\delta = 2\pi/q_{\text{max}} \quad (5.1)$$

Baseado nesta equação, distâncias medias de 11 a 12 nm são estimadas entre os nanocristalitos de PVA. Este valor apresenta forte correlação com os valores verificados em publicações recentes (RICCIARDI et al., 2004; YANO et al. 2003). Quando se consideram as condições de obtenção dos filmes, isto é, PVA cristalizado a partir de soluções diluídas, pode-se, ainda, esperar a formação de cristais lamelares. Estas estruturas são na forma de placas com as moléculas de polímero dobradas em relação a elas mesmas, resultando em cadeias paralelas perpendiculares à face do cristal, estando estes cristais conectados às regiões amorfas através das cadeias poliméricas (SPERLING, 1992). Um modelo que resume todas as características da estrutura semicristalina verificada para o PVA através dos ensaios realizados está mostrado na Figura 5.27.

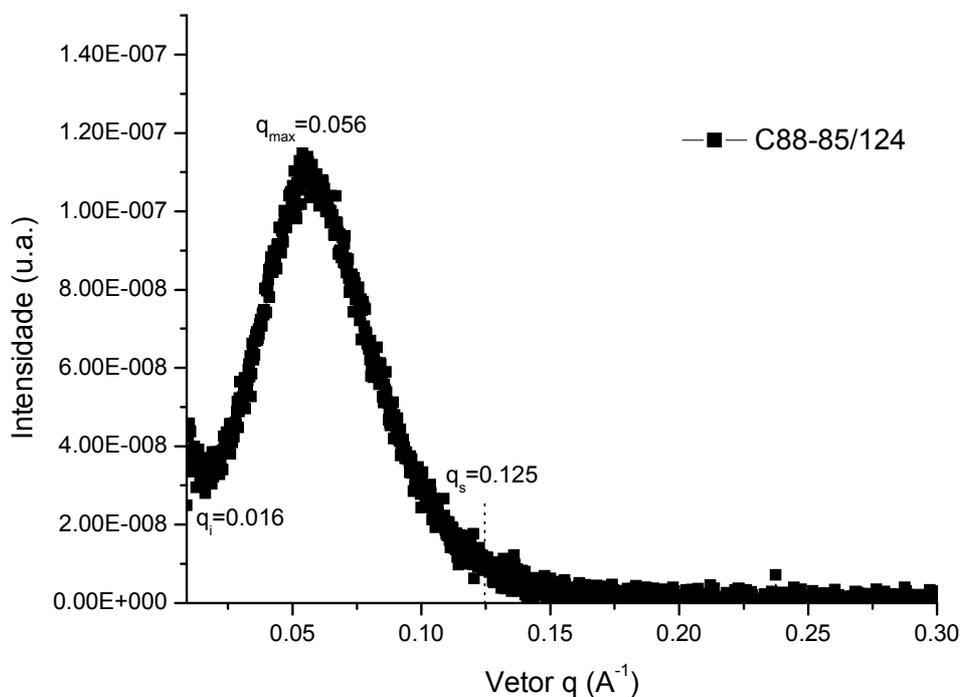


Figura 5.26 – Curva de SAXS típica obtida para os PVAs utilizados neste estudo.

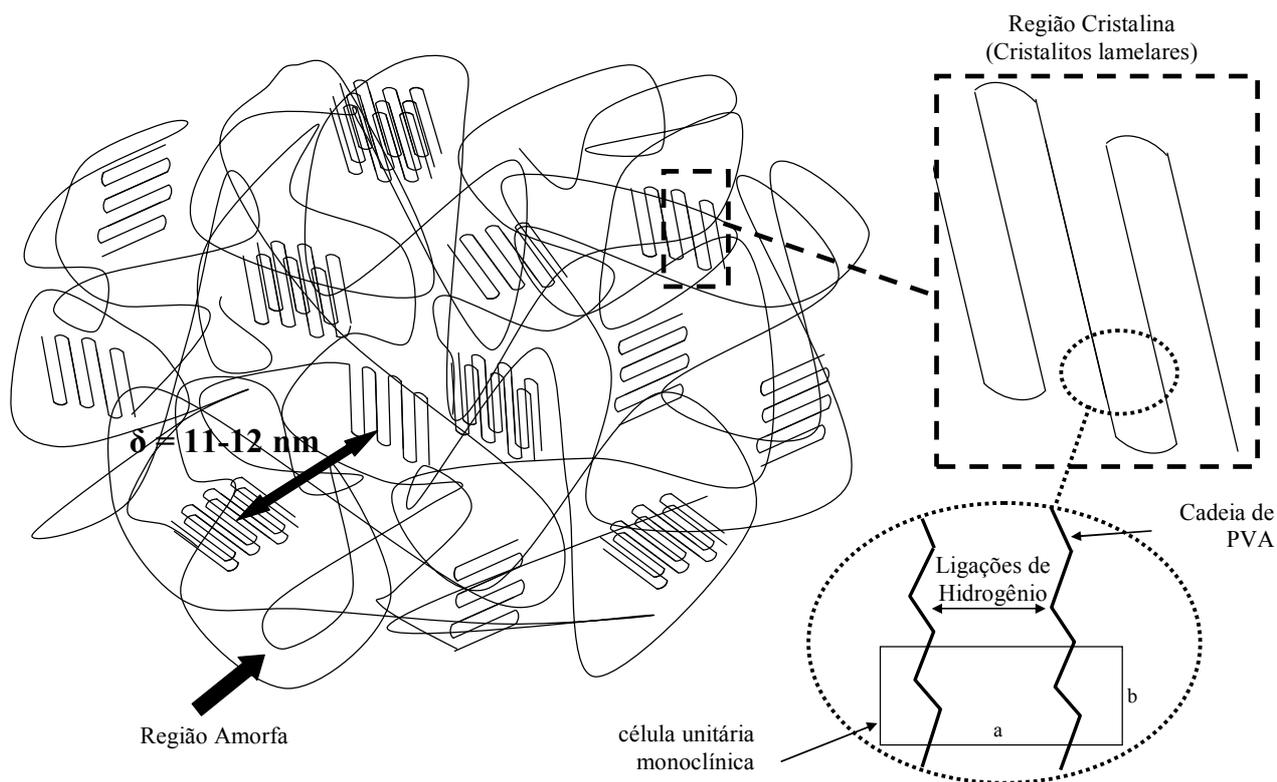


Figura 5.27 – Modelo esquemático da estrutura semicristalina do PVA.

#### 5.1.4.1.4. Grau de Inchamento

As características nanoestruturais dos filmes de PVA estão refletidas nos resultados de grau de inchamento. Baseado nos resultados da Tabela 5.9, se pode observar que um maior grau de inchamento é verificado para menores graus de hidrólise e, conseqüentemente, graus de cristalinidade (Figura 5.28). Como o PVA é um polímero altamente hidrofílico, em contato com a água, as interações PVA-PVA são substituídas por interações PVA-Água-PVA, acompanhado de um aumento de volume, limitado, pelo menos temporariamente, pelos cristalitos. Neste sentido, para filmes com elevado grau de cristalinidade, menor inchamento é observado e os filmes podem ser considerados hidrogéis físicos com as cadeias reticuladas fisicamente através dos cristalitos. No entanto, esta característica depende do grau de hidrólise e do grau de polimerização (tamanho da cadeia – Mw) do polímero. PVAs com baixos graus de hidrólise e polimerização dissolvem em água na temperatura ambiente (20-25°C) uma vez que em filmes de PVA com estas características o inchamento é seguido de solvatação até a completa dissolução em poucos minutos (Figura 5.29). Uma representação esquemática deste modelo de hidrogel físico para os filmes de PVA está mostrada na Figura 5.30.

Tabela 5.9 – Resultados de Grau de Inchamento para alguns PVAs em estudo.

Amostra	Grau de Inchamento <sup>a</sup> (%)
C81-13/23	Solúvel
C88-85/124	(399±34)
C98.2-85/124	(172±3)
P99.7-108	(131±10)

<sup>a</sup> (média ± desvio padrão)

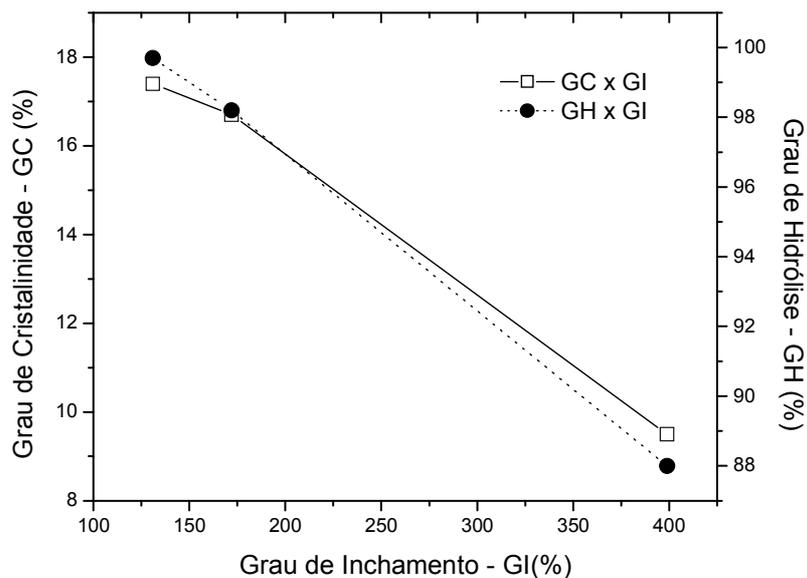


Figura 5.28 – Influência dos graus de hidrólise e de cristalinidade no grau de inchamento.

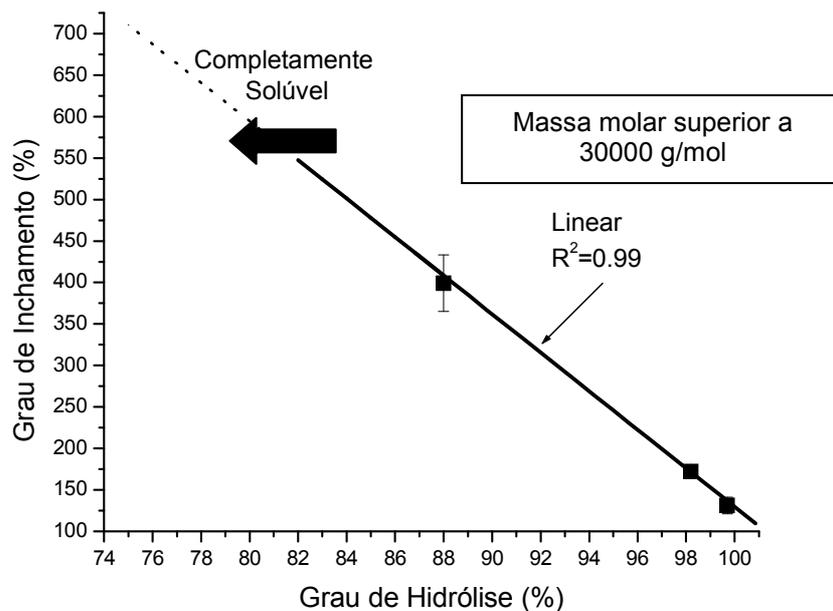


Figura 5.29 – Efeito do grau de hidrólise no inchamento do PVA.

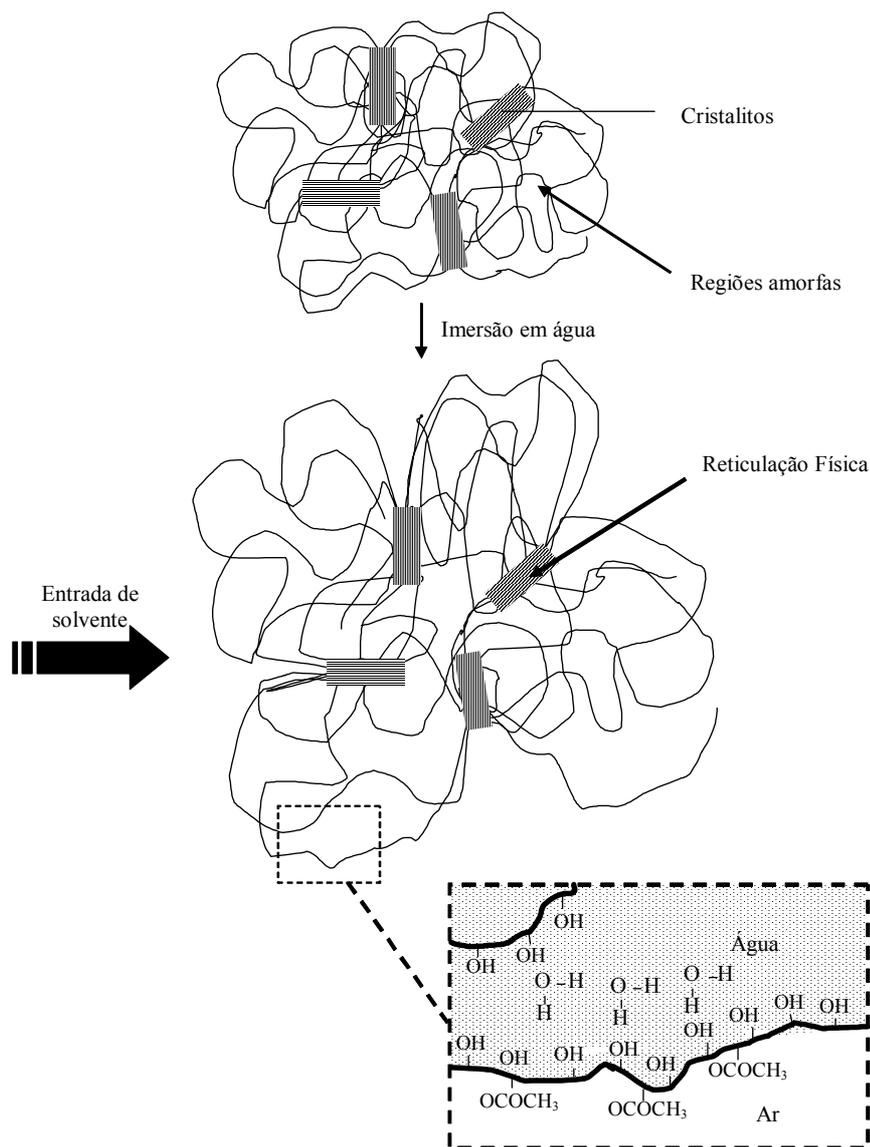


Figura 5.30 – Modelo esquemático do hidrogel físico proposto para os filmes de PVA.

#### 5.1.4.1.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível

Para o estudo do PVA através de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) é inicialmente necessário identificar os tipos de orbitais moleculares presentes na estrutura deste polímero, conforme mostrado na Figura 5.31.

Baseado neste esquema, as possíveis transições eletrônicas estão listadas na Tabela 5.10 juntamente com alguns dados da literatura com a indicação do comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\max}$ ) e do coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ).

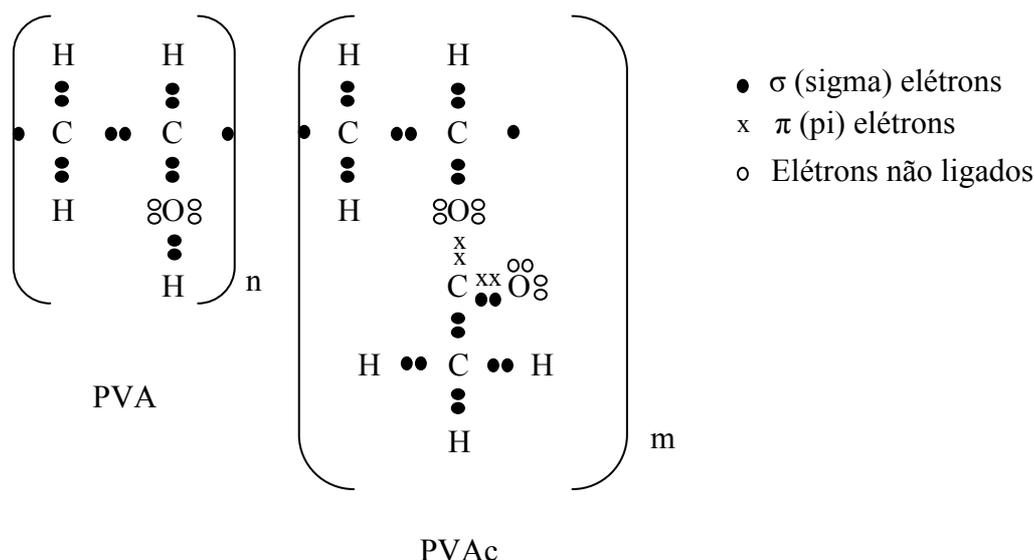


Figura 5.31 – Tipos de elétrons no copolímero PVA-co-PVAc.

Tabela 5.10 – Absorções características das transições eletrônicas do PVA.

Polímero	Grupo Químico	Transição	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
PVA e PVAc	C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	125 <sup>a</sup>	-
	C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135 (ethane) <sup>a</sup>	-
	C-O	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	-	-
$n \rightarrow \sigma^*$		-	-	
PVA	O-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	-	-
		$n \rightarrow \sigma^*$	180 <sup>b</sup>	316 <sup>b</sup>
PVAc	C-O (-COO-)	$\pi \rightarrow \pi^*$	165 <sup>c</sup>	4000 <sup>c</sup>
		$n \rightarrow \pi^*$	205 <sup>bc</sup>	57 <sup>b</sup> /50 <sup>c</sup>
	C-O (éster simples)	$\pi \rightarrow \pi^*$	< 250 <sup>b</sup>	alta intensidade <sup>b</sup>
		$n \rightarrow \pi^*$	> 300 <sup>b</sup>	baixa intensidade <sup>b</sup>
	C=O	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	-	-
		$n \rightarrow \sigma^*$	190 <sup>c</sup>	2000 <sup>c</sup>
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180 <sup>b</sup> /150 <sup>c</sup>	1000 <sup>b</sup>
$n \rightarrow \pi^*$		280 <sup>bc</sup>	32 <sup>b</sup> /20 <sup>c</sup> /0,6 a 1 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> (SKOOG e LEARY, 1992), <sup>b</sup> (PAVIA et al., 1996),

<sup>c</sup> (www.phy.princeton.edu/~austin/hf\_book/chapter20.pdf, em 27/06/2006), <sup>d</sup> (Clarke e Bloute, 1946).

É importante observar que estes dados são apenas indicações preliminares para a identificação dos grupos funcionais, uma vez que as posições de máximo são também influenciadas pelo solvente e por detalhes estruturais da molécula contendo o cromóforo (grupos funcionais que contem elétrons com energias de excitação relativamente baixas) (SKOOG and LEARY, 1992). Portanto, a ausência de picos associados ao PVA e a presença de picos de absorção devido aos grupos acetoxi ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) do PVAc podem ser esperados.

A Figura 5.32 mostra o espectro de absorção na região do UV e VIS para soluções das amostras de PVA em estudo na faixa de número de onda entre 200-400 nm. Os espectros foram obtidos na faixa de 200 até 600 nm, mas não foram observadas absorções na região do visível. Na região do ultravioleta, no entanto, para todos os PVAs foram obtidas três bandas características. Um pico de maior intensidade no número de onda 205 nm e picos mais fracos por volta de 280 nm e 322 nm. Acredita-se que estes picos de absorção são decorrentes de transições  $n \rightarrow \pi^*$  dos grupos acetoxi, conforme registrado na Tabela 5.10, de modo que o pico em 205 nm está associado à estrutura -COO-, o em 280 nm à C=O e o em 322 nm ao C-O. Espectros com bandas de absorção similares foram verificados para o PVA na literatura (CLARKE e BLOUT, 1946; LLOYD, 1959; HAAS et al., 1963; BUGADA e RUDIN, 1985; ABD EL-KADER, 2002).

Nos espectros dos diferentes polímeros avaliados, pode ser claramente notada a diminuição da absorbância para maiores graus de hidrólise do PVA de acordo com a consideração anterior de que as bandas de absorção estão relacionadas com os grupos acetato do PVAc. Para verificar esta afirmação, curvas de calibração e curvas que correlacionam a absorbância com o grau de hidrólise foram obtidas para as bandas centradas em 205 e 280 nm. Os dados sobre o GH constam da Tabela 4.1 (item 4.1.4) e a concentração molar de PVAc foi calculada considerando a concentração de PVAc na solução (5% p/v de PVA), a eventual diluição desta solução-mãe de PVA para a obtenção do espectro (1:10 no caso do comprimento de onda em 205 nm) e o grau de hidrólise de cada um dos polímeros. Os valores de absorbância foram normalizados considerando o valor em 250 nm para as duas bandas de absorção consideradas. As curvas obtidas estão mostradas nas Figuras 5.33 a 5.36.

A partir da curva da Figura 5.33, o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) em 205 nm, associado ao -COO- foi obtido sendo igual a  $66 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ , valor razoavelmente próximo ao anotado na Tabela 5.10. A curva que relaciona o GH com a Absorbância apresentou boa correlação (Figura 5.34). O coeficiente de expansão molar a partir da número de onda em 280 nm (C=O) foi calculado como  $1,1 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$  (Figura 5.35). Este valor está da ordem de grandeza ao verificado por CLARKE E BLOUTE (1946) (Tabela 5.10), além disso boa correlação foi identificada tanto para a curva de calibração quanto para a de grau de hidrólise. Baseado nestes resultados, acredita-se, conforme proposto, que estas duas bandas de absorção estão relacionadas com transição  $n \rightarrow \pi^*$  da carbonila na molécula do PVAc devido ao baixo valor de  $\epsilon$  calculado (SKOOG and LEARY, 1992).

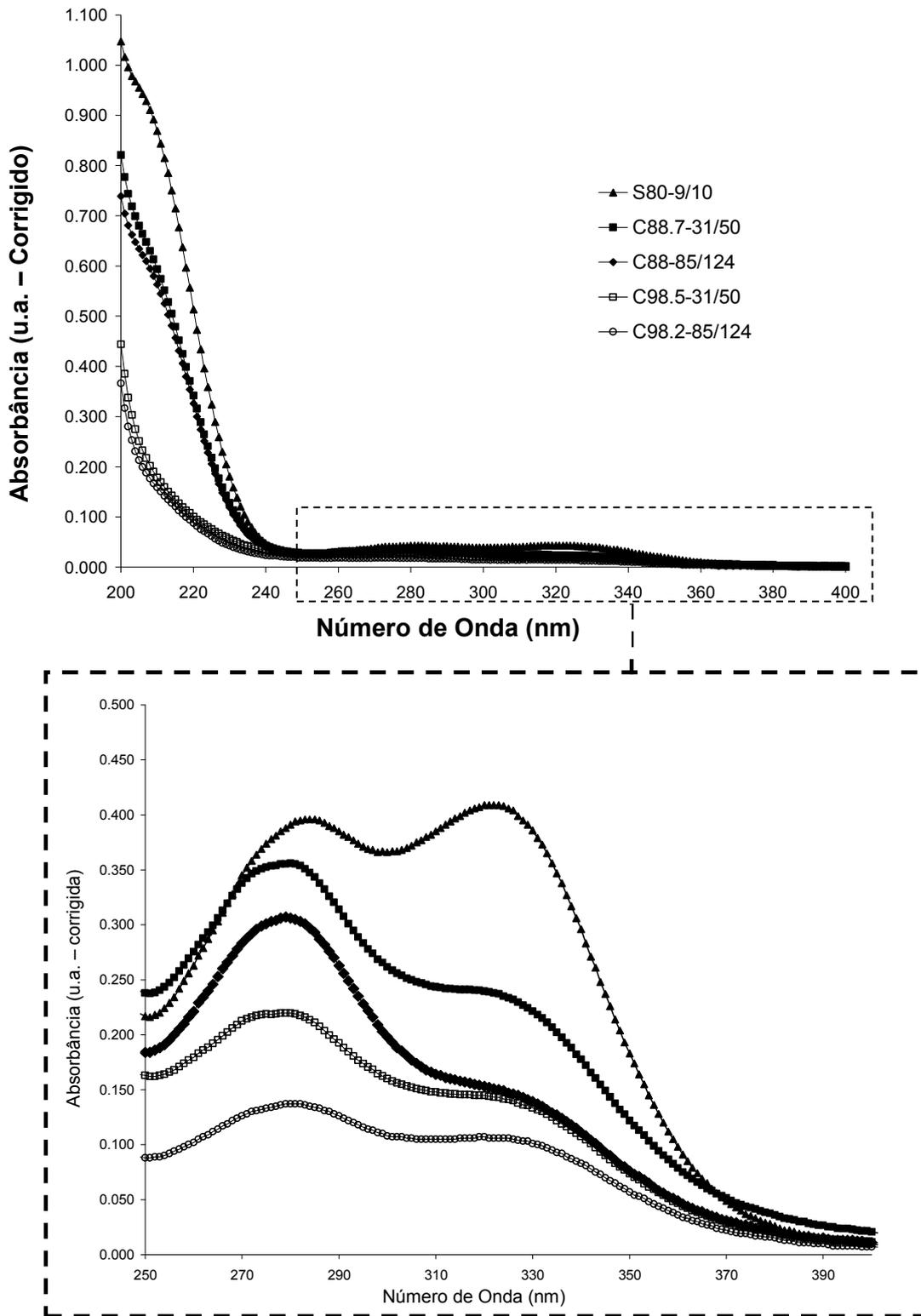


Figura 5.32 – Espectro de absorção na região do UV para as amostras de PVA. As curvas na faixa entre 200 e 400 nm foram obtidas após diluição da solução de PVA em 1:10. Os espectros mostrados no detalhe foram determinados sem qualquer diluição da solução-mãe.

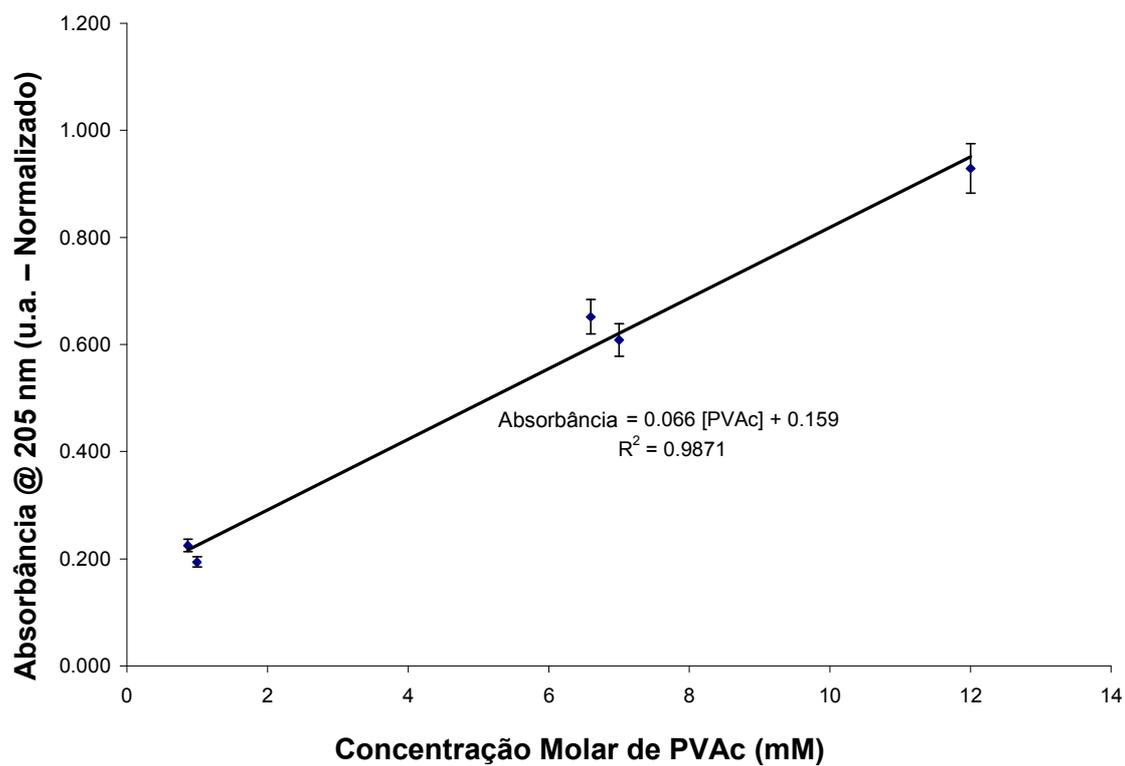


Figura 5.33 – Curva de calibração para a concentração molar de PVAc em 205 nm (barra de erro = 5% dos valores).

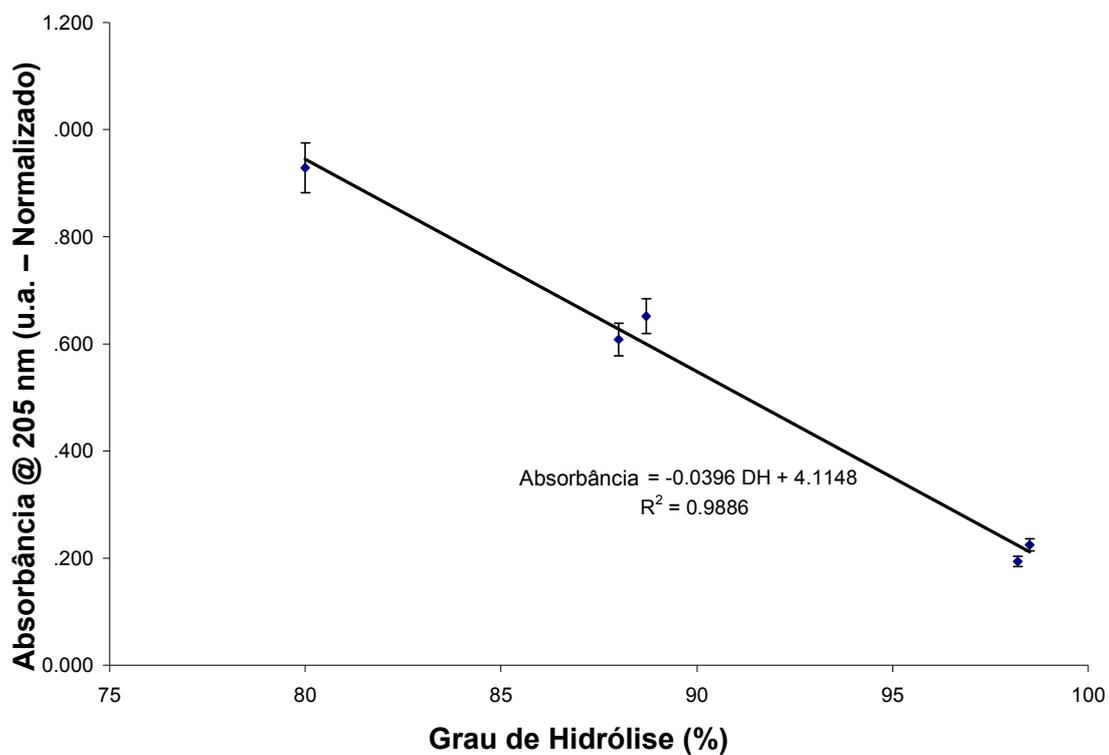


Figura 5.34 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 205 nm (barra de erro = 5% do valor).

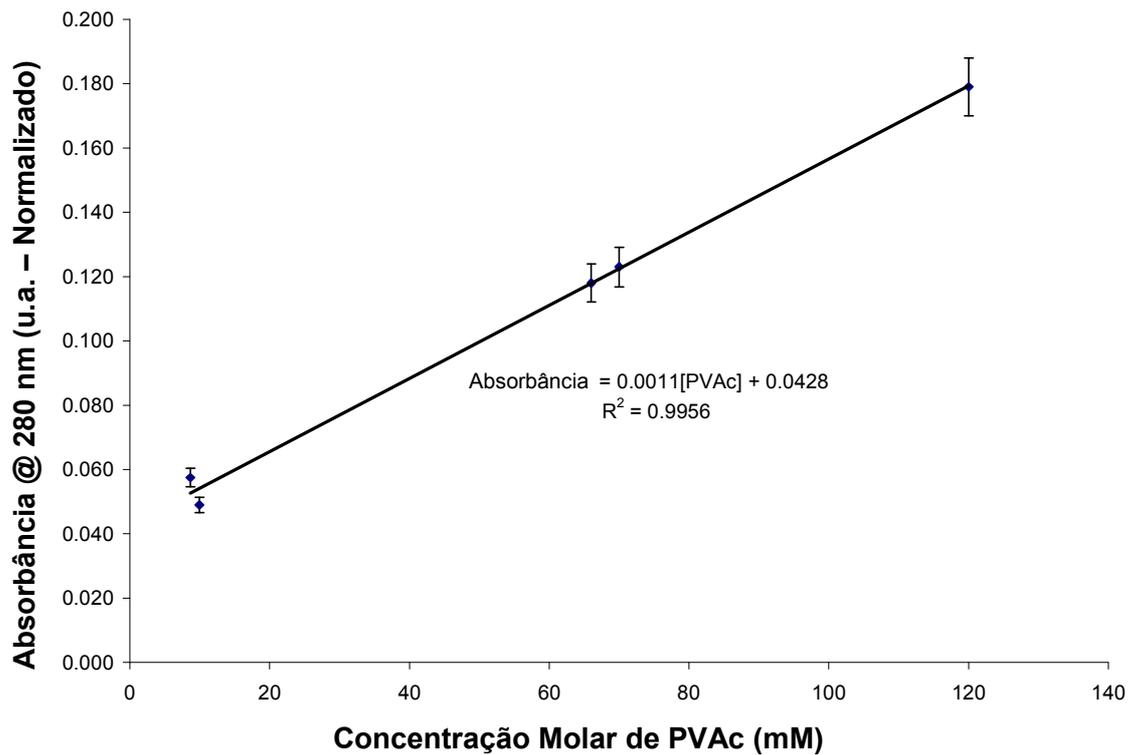


Figura 5.35 – Curva de calibração para a concentração molar de PVAc em 280 nm (barra de erro = 5% dos valores).

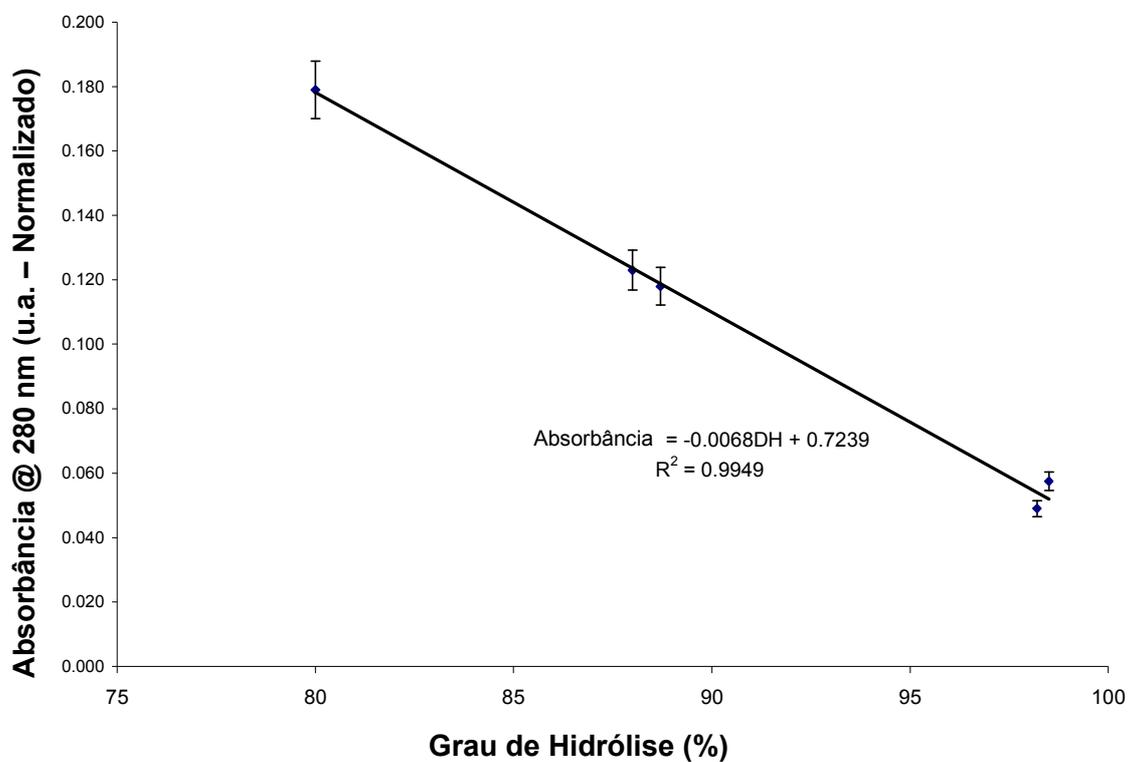


Figura 5.36 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 280 nm (barra de erro = 5% do valor).

Para o pico centrado no comprimento de onda igual a 322 nm, os valores de absorvância não apresentaram boa correlação linear com a concentração de PVAc e, conseqüentemente, com o grau de hidrólise, quando se consideram todos os PVAs utilizados no estudo (Figura 5.37). No entanto, correlação linear foi obtida, neste comprimento de onda, para os PVAs com massa molar inferior a 50000 g/mol (Figura 5.38 e 5.39). Pode-se assumir, portanto, que outras características além da concentração de grupos acetato influencia o valor da absorvância para PVAs com maiores tamanhos de cadeia.

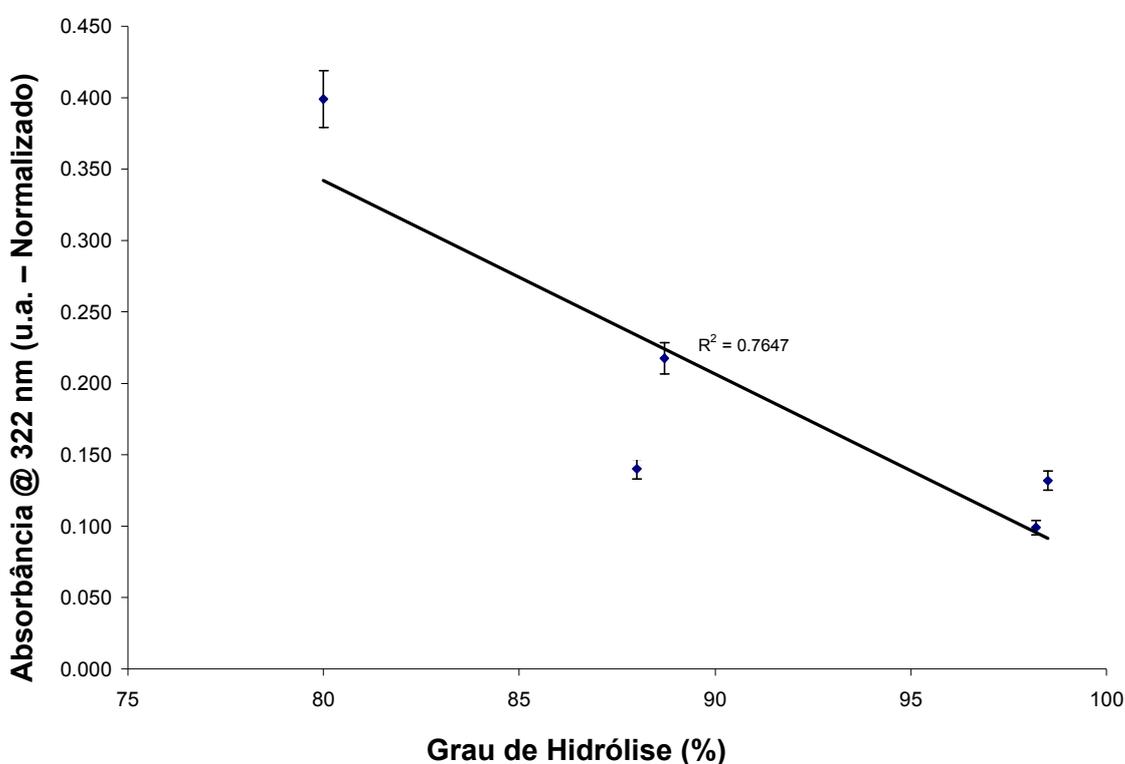


Figura 5.37 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 322 nm (barra de erro = 5% do valor).

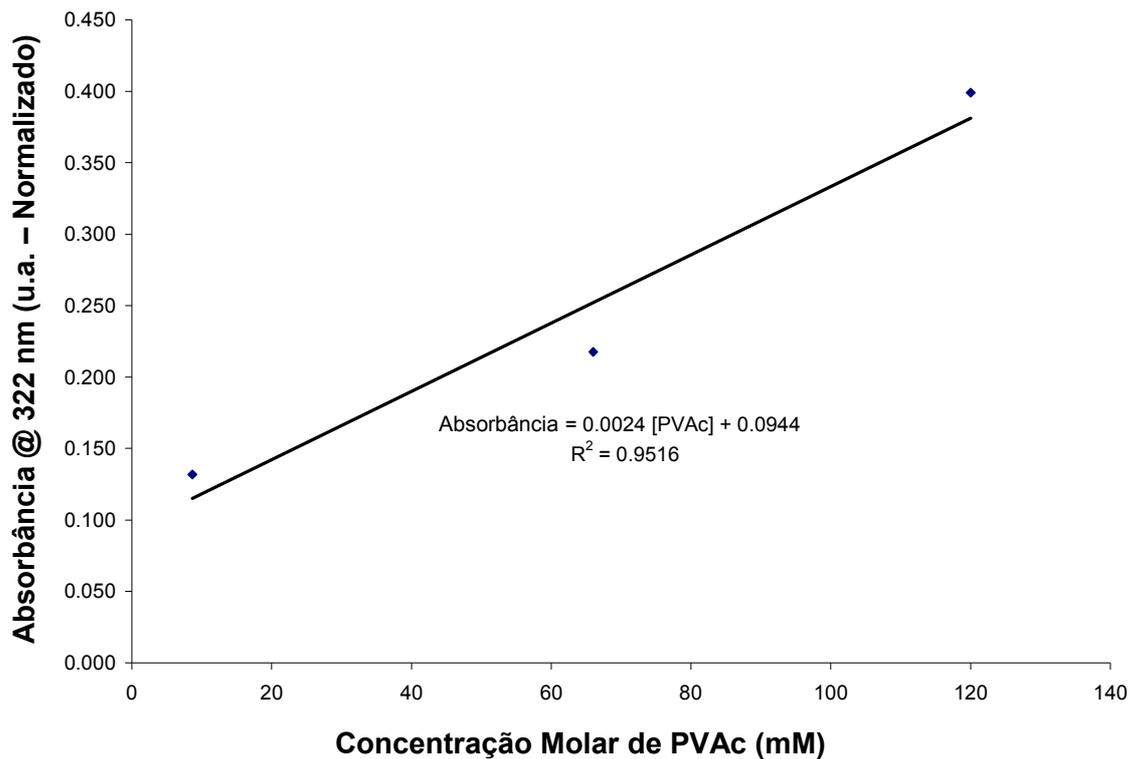


Figura 5.38 – Curva de calibração para a concentração molar de PVAc em 322 nm para PVAs com massa molar inferior a 50000 g/mol (barra de erro = 5% dos valores).

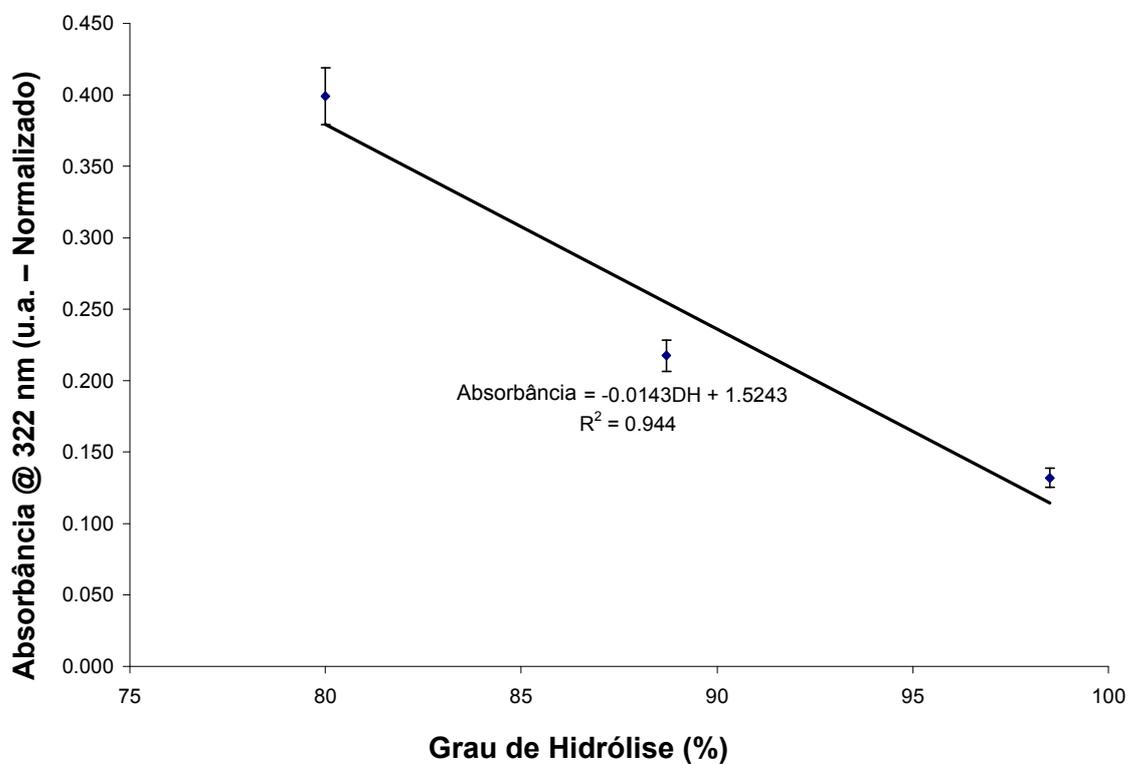


Figura 5.39 – Curva de Grau de Hidrólise x Absorbância em 322 nm para PVAs com massa molar inferior a 50000 g/mol (barra de erro = 5% do valor).

#### 5.1.4.1.6. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas obtidas para os filmes de PVA ensaiados estão mostradas na Figura 5.40 juntamente com as curvas típicas de Tensão x Deformação obtidas para os materiais.

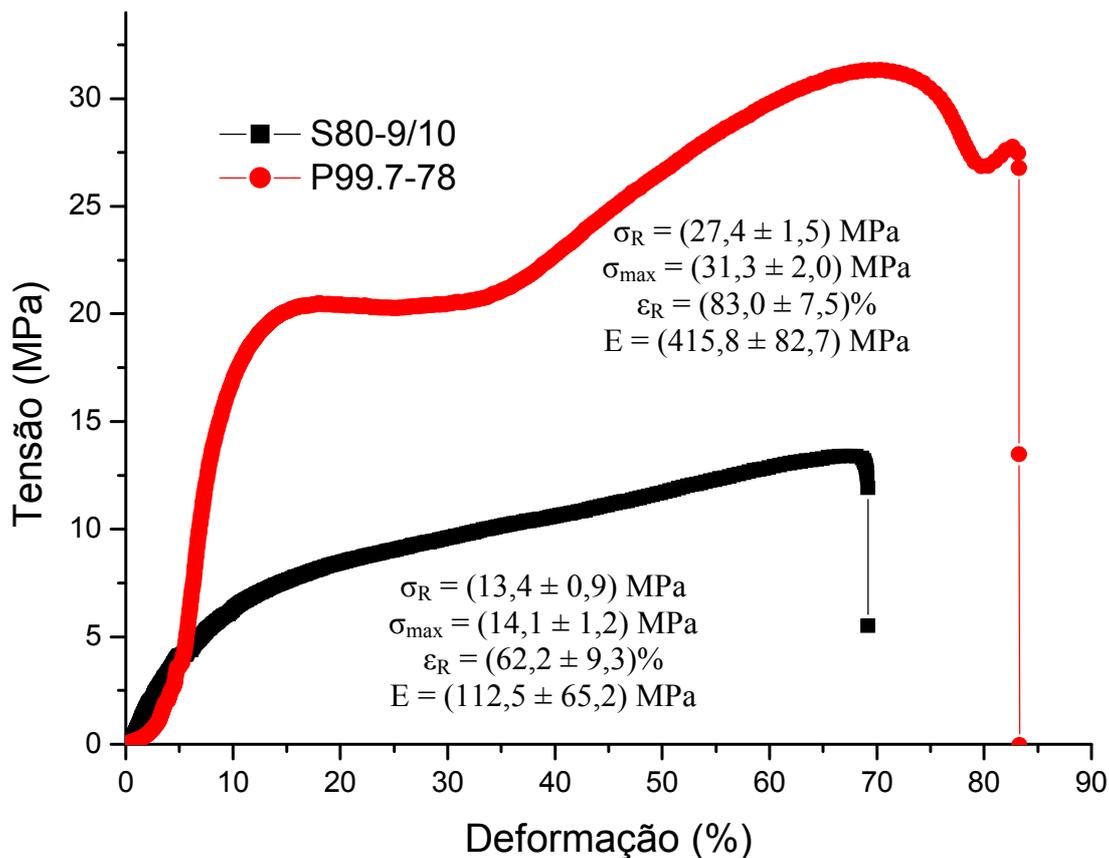


Figura 5.40 – Curvas de Tensão x Deformação típicas obtidas para os filmes de PVA avaliados juntamente com os resultados médios das principais propriedades mecânicas obtidas (n = 4).

Os resultados alcançados estão de acordo com as características dos materiais ensaiados na medida em que se esperam menores valores de resistência à tração para menores graus de hidrólise em virtude do aumento das ligações mais fortes de hidrogênio com o aumento da saponificação do PVA (Figura 5.41). Não foram obtidos na literatura valores para comparação com os resultados obtidos na medida em que só podem ser analisados em conjunto amostras preparadas e ensaiadas nas mesmas condições de temperatura e umidade. Os filmes de PVA absorvem umidade em diferentes extensões e, com o aumento do vapor de água no ar, os valores da resistência mecânica tendem a diminuir acompanhado de um aumento na deformação na ruptura (água atua como um plastificante externo) (KSE, 2003; CELANESE CHEMICALS, 2005).

Os baixos valores de deformação na ruptura obtidos para o S80-9/10 são decorrentes do baixo grau de hidrólise associado ao pequeno tamanho de cadeia que conduzem a uma ruptura prematura do

corpo-de-prova. Resultados da literatura (KSE, 2003) indicam menores valores de deformação quanto menores os graus de hidrólise e tamanhos de cadeia para PVAs parcialmente hidrolisados. O PVA P99.7-78 apesar de ter apresentado valores de deformação na ruptura superiores ao do S80-9/10, apresentou o módulo de elasticidade superior, indicando o enrijecimento esperado para estes materiais.

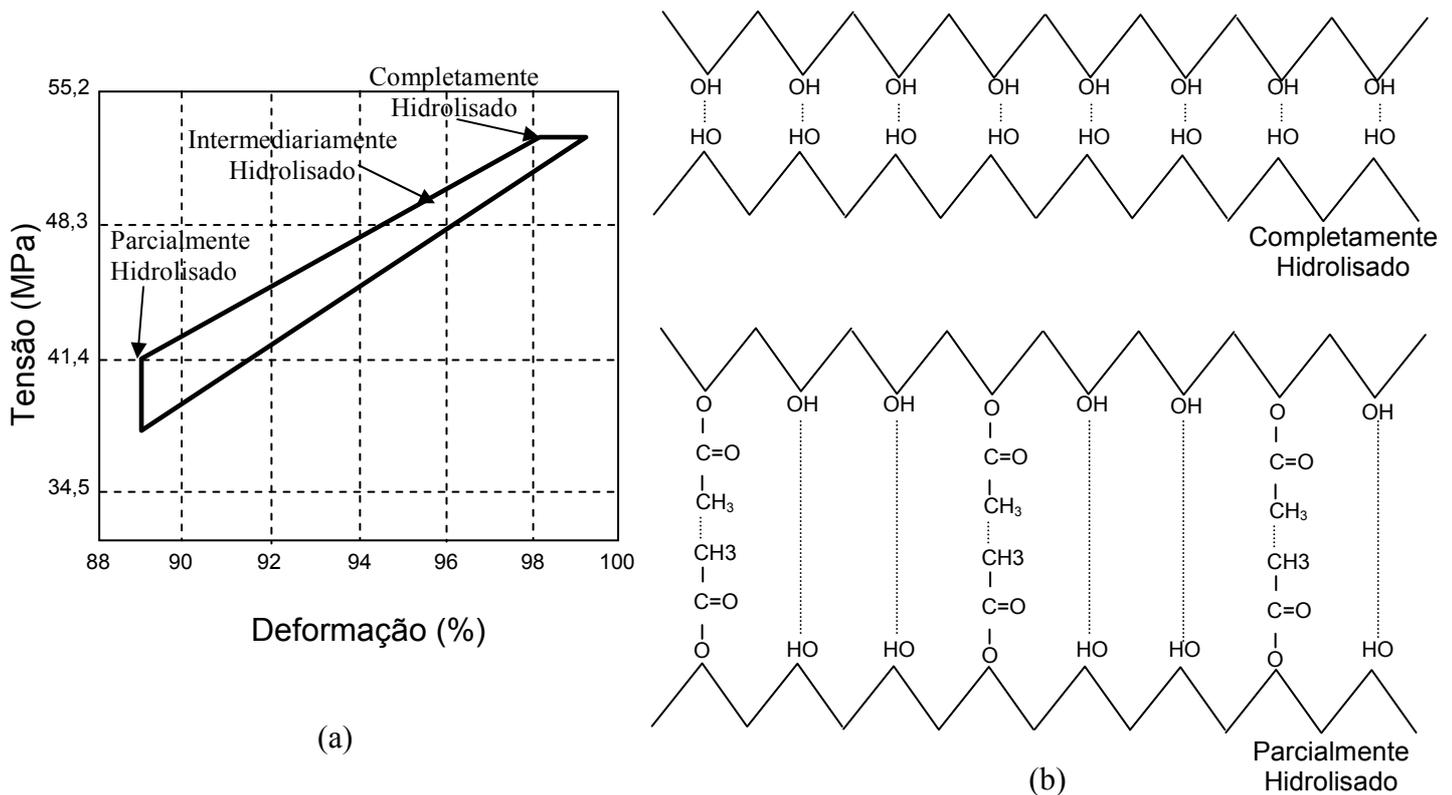


Figura 5.41 – Indicação da obtenção de menores valores de resistência à tração para menores graus de hidrólise do PVA (a) devido ao menor número de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. Corpos-de-prova mantidos em equilíbrio em 50% de umidade relativa do ar e 23°C (Adaptado de CELANESE CHEMICALS, 2005).

### 5.1.4.2. Poli (Etileno-co-Acetato de Vinila)

#### 5.1.4.2.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos para os EVA em estudo estão mostrados na Figura 5.42 e Figura 5.43. Ambas as curvas permitem identificar o caráter amorfo dos polímeros utilizados neste estudo, com alguns picos cristalinos associados a uma fração inorgânica (carbonato de cálcio, para o DP88 e caulinita, para o RE5010). Estes materiais inorgânicos são usualmente adicionado aos polímeros em pó redispersíveis de modo a impedir o empolamento dos pós na embalagem durante transporte e armazenamento (*anti-caking agents*) (SILVA e ROMAN, 2001).

O amorfismo destes polímeros era esperado considerando os elevados teores de VAc presentes nos copolímeros usualmente utilizados na produção de argamassas. O polietileno é um polímero semicristalino (ver detalhe nas Figuras 5.42 e 5.43 , (ROCHA, 2006)) apresentando polimorfismo (monoclínico, principalmente, e ortorrômbico). A introdução de grupos acetato na estrutura do polietileno reduz a cristalinidade pela distorção da célula unitária devido às maiores dimensões dos grupos acetoxi, sendo que a estrutura cristalina é completamente destruída quando o teor de VAc excede o percentual em peso de 50% (SUE et al., 2004(a), SUE et al., 2004(b), CHEMSYSTEMS, 2006). Conforme esperado, no EVA amorpho, os picos cristalinos foram substituídos por uma ou duas regiões alargadas centradas próximo aos picos principais.

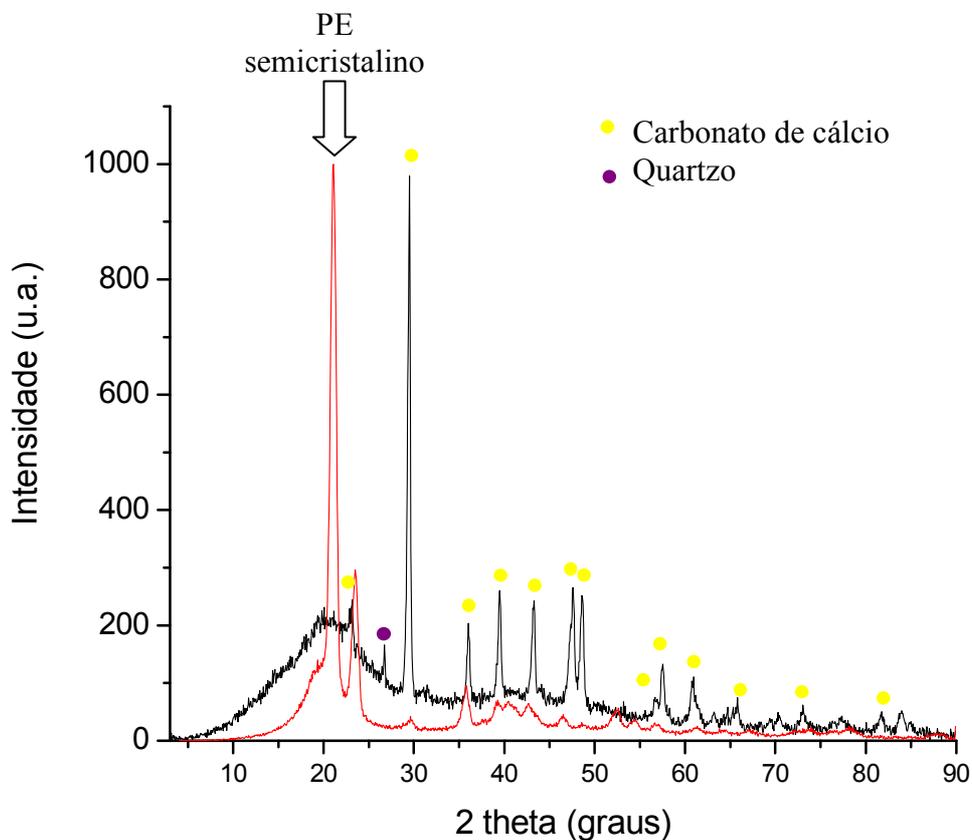


Figura 5.42 – Difratograma obtido para a amostra de EVA DP88.

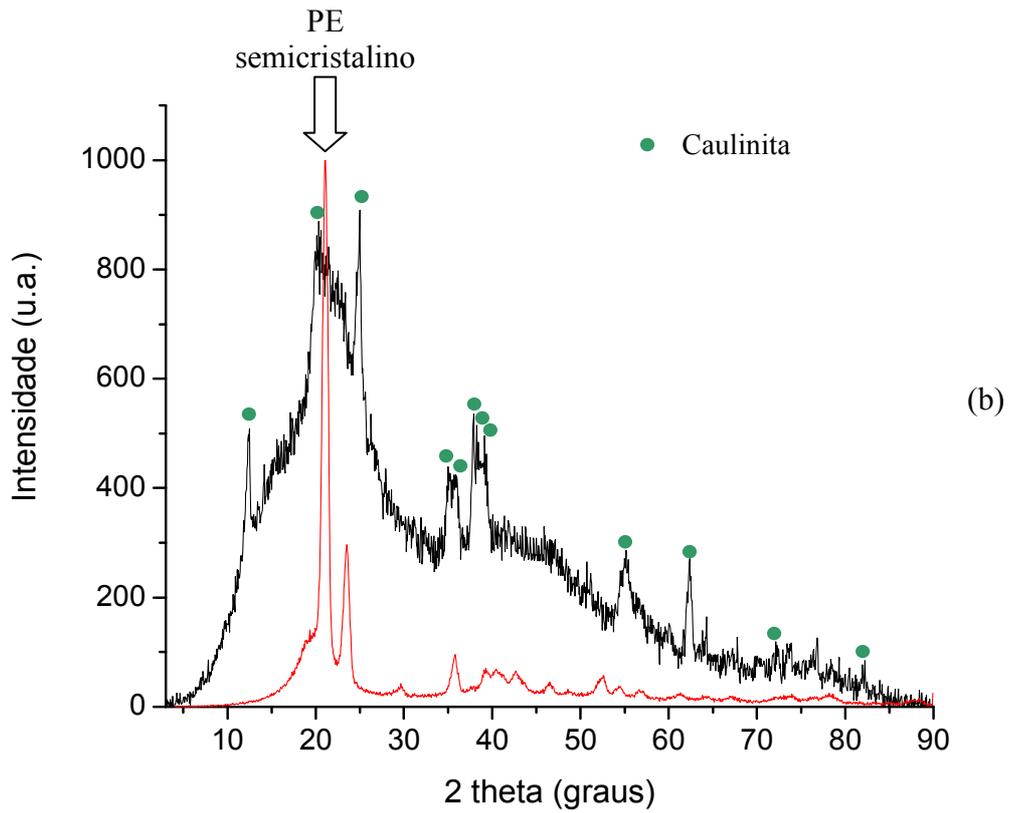


Figura 5.43 – Difrátograma obtido para a amostra de EVA RE5010.

#### 5.1.4.2.2. Espalhamento de Baixo Ângulo

A curva de espalhamento de baixo ângulo (Figura 5.44) obtida para um dos EVAs em estudo confirma este caráter amorfo do material.

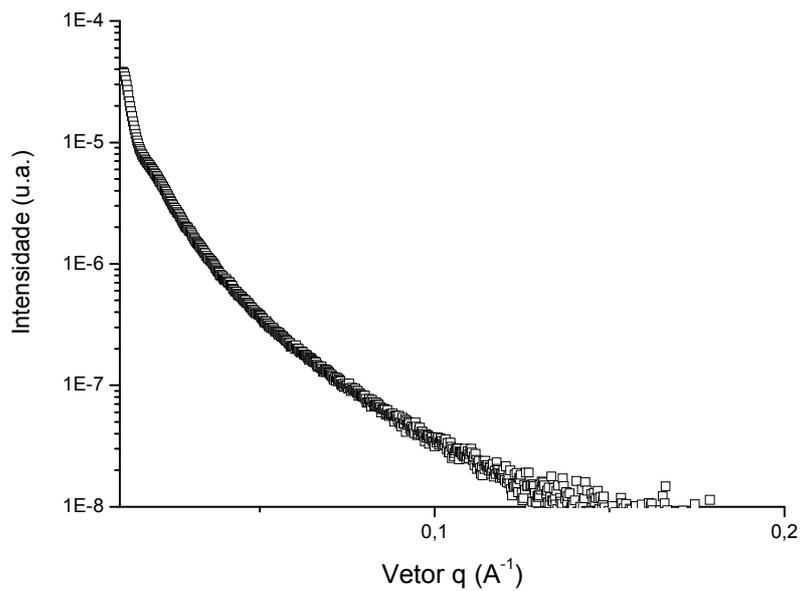


Figura 5.44 – Curva de espalhamento de baixo ângulo verificada para o RE5010.

### 5.1.4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de FTIR (Figura 5.45) para estas amostras revelam os picos associados aos copolímeros etileno e acetato, conforme mostrado na Tabela 5.11, além das vibrações associadas à fração inorgânica, carbonato de cálcio ( $2509\text{ cm}^{-1}$ ,  $1793\text{ cm}^{-1}$ ,  $1425\text{-}1497\text{ cm}^{-1}$ ,  $878\text{ cm}^{-1}$ ,  $853\text{ cm}^{-1}$  e  $713\text{ cm}^{-1}$ ), caulinita ( $3692\text{ cm}^{-1}$ ,  $3652\text{ cm}^{-1}$ ,  $3619\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$ ,  $1035\text{ cm}^{-1}$ ,  $1009\text{ cm}^{-1}$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $797\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $697\text{ cm}^{-1}$ ,  $542\text{ cm}^{-1}$ ,  $469\text{ cm}^{-1}$  e  $433$ ) e quartzo ( $1172\text{ cm}^{-1}$  e  $797\text{ cm}^{-1}$ ).

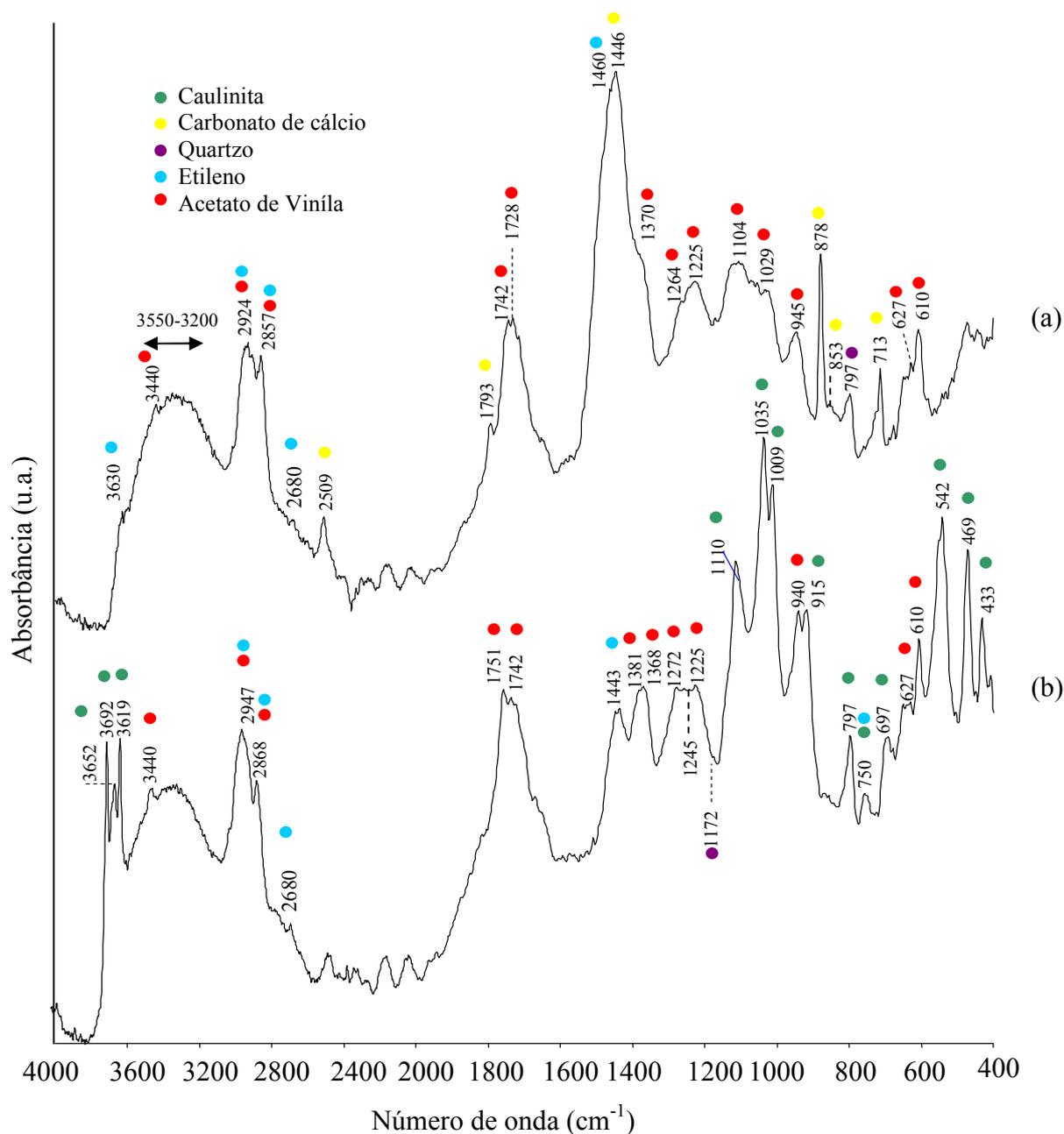


Figura 5.45 – Espectro de FTIR para os latexes (a) DP88 e (b) RE5010.

Tabela 5.11 – Números de onda associados às vibrações verificadas no EVA e estruturas químicas associadas (POVOAS et al., 2005; SILVA E RONAN, 2001; FONSECA et al., 1991).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Associado
3630-3620	CH <sub>2</sub> (etileno)
3460-3350	C=O
3550-3200	OH
2900-2850	C-H
2680	CH <sub>2</sub> (etileno)
1742 (split)	C=O
1730-1725	C=O
1470-1440	CH <sub>2</sub> (etileno), CH <sub>3</sub>
1370-1380	CH <sub>3</sub>
1275-1200	C-O
1105-1100	C-O
1030-1020	C-O, CH <sub>3</sub>
950-940	C-C
750-720	CH <sub>2</sub> (etileno)
635-625	O-C-O
610-600	C=O
540-530	C=O

Para a quantificação do teor de acetato em relação ao teor de etileno é utilizada a razão das absorvâncias entre picos característicos dos grupos acetoxi em relação a bandas das seqüências de etileno. Algumas bandas verificadas na literatura estão anotadas na Tabela 5.12. Baseado nas restrições de uso anotadas nesta tabela, a avaliação de VAc no EVA no caso em estudo será realizada pela razão entre as bandas  $I_{610}/I_{2680}$ . Obtiveram-se os valores de (2,8±0,1) e (3,3±0,0) para as amostras DP88 e RE5010, respectivamente. Estes valores indicam o maior teor de VAc na amostra RE5010, conforme calculado pela Equação 3.6 (item 3.2.5).

Os espectros de FTIR obtidos a partir de filmes moldados com as soluções de EVA em diclorometano estão mostrados na Figura 5.46. A obtenção de medidas utilizadas para a quantificação dos teores de acetato em relação ao de etileno ficou comprometida nestes espectros em função das baixas absorvâncias obtidas para a região inferior a 2000 cm<sup>-1</sup>. No entanto, pode-se verificar menores intensidades para os picos que possuem contribuição de seqüências de etileno para na amostra RE5010, conforme esperado em função do seu maior teor de acetato. A partir destes espectros pode-se verificar, ainda, que para o DP88 não foi possível remover completamente a fase inorgânica pela presença de alguns picos associados ao carbonato de cálcio. Espectros

obtidos a partir da fase solúvel em água durante o processo de extração do EVA puro estão mostrados na Figura 5.47 e indicam a presença de picos característicos do PVA.

Tabela 5.12 – Bandas utilizadas para avaliação do teor de acetato incorporado em copolímeros de EVA.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )		Razão	Limitação de Uso anotada na Literatura	Limitação Adicional de Uso nos casos em Estudo	Referência
Acetato	Etileno				
610 C=O	720 -CH <sub>2</sub> -	I <sub>610</sub> /I <sub>720</sub>	-	Banda em 720 esta associada à cristalinidade do EVA e no caso em estudo os polímeros são amorfos (Sue t al, 2004 <sup>a</sup> )	MAJER e SODOMKA, 1975
3460 C=O	2680 -CH <sub>2</sub> -	I <sub>3460</sub> /I <sub>2680</sub>	A banda em 3460 está sobreposta com o estiramento do OH (Fonseca, Fatou e Perena, 1991)	-	KOOPMANS et al., 1980
610 COOR	2680 -CH <sub>2</sub> -	I <sub>610</sub> / I <sub>2680</sub>	-	-	
1020 COOR	2680 -CH <sub>2</sub> -	I <sub>1020</sub> / I <sub>2680</sub>	-	Sobreposição da banda em 1020 com os picos da caulinita	
1742 C=O	2680 -CH <sub>2</sub> -	I <sub>1742</sub> / I <sub>2680</sub>	Banda em 1742 apresenta	-	FONSECA et al., 1991
1742 C=O	1460 -C-H-	I <sub>1742</sub> / I <sub>1460</sub>	desdobramentos devido a diferentes tipos de interação entre os grupos polares (Fonseca, Fatou e Perena, 1991)	Sobreposição da banda em 1460 com os picos do carbonato de cálcio	SHIMADZU, 2004

A partir destes espectros, é possível verificar a eficiência na remoção do colóide protetor obtida com o processo adotado, pela presença obtenção do espectro característico do PVA. No que diz respeito aos componentes inorgânicos, o processo foi bem sucedido para a remoção da caulinita do RE5010 (picos indicados por setas na Figura 5.47b), mas não garantiu a completa eliminação do carbonato de cálcio (permaneceu no espectro da Figura 5.46). Deve-se observar que a ausência dos picos do carbonato no espectro da Figura 5.47a (DP88) não significa a ausência deste componente na solução de PVA. O material particulado nesta suspensão havia se depositado no fundo do tubo não tendo sido coletada alíquota, para evitar interferências com os picos do PVA. Para o caso do RE5010, havia material depositado no fundo do tubo, mas também havia material ainda em suspensão quando da retirada do líquido para o ensaio de FTIR.

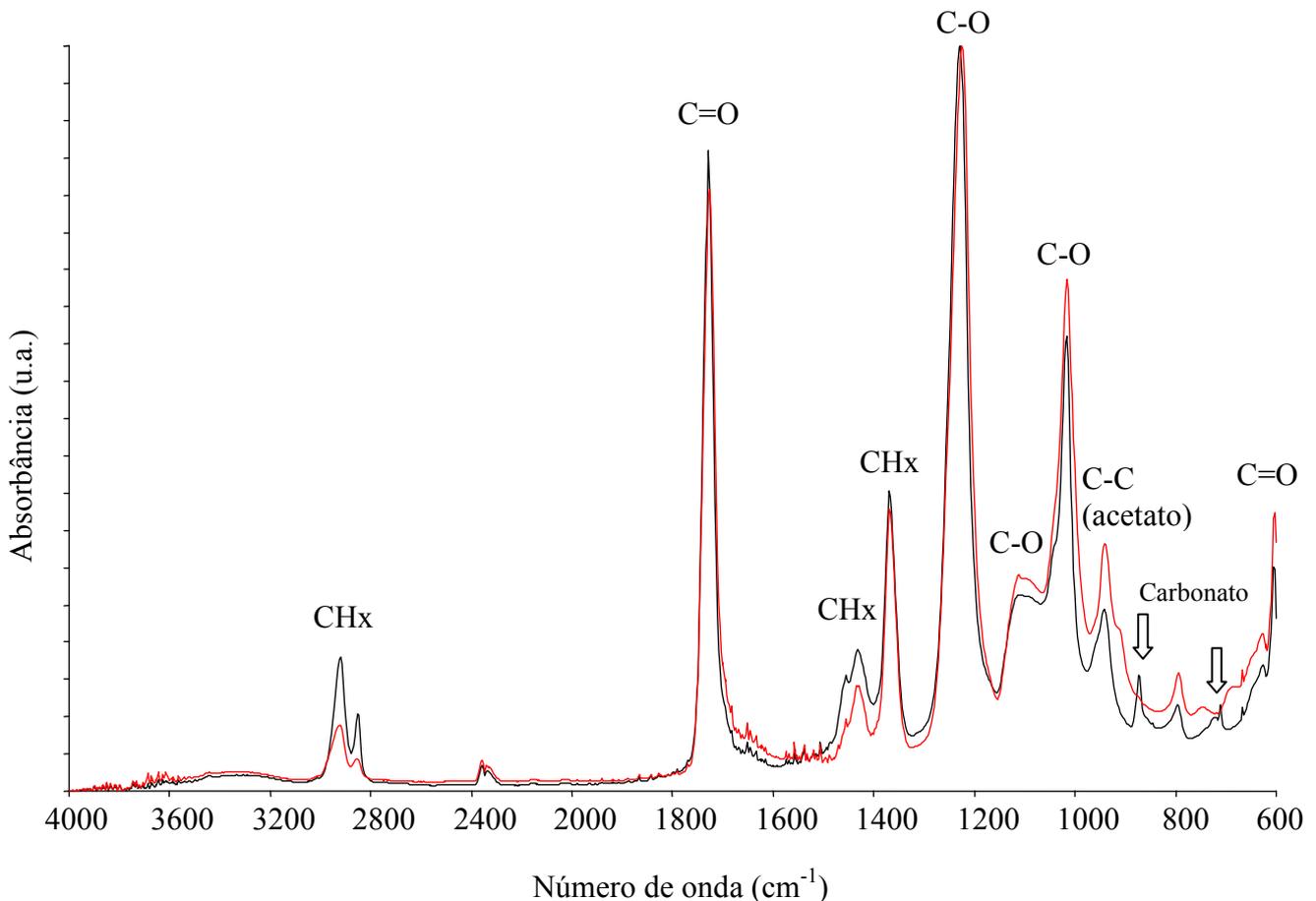


Figura 5.46 – Espectros de FTIR obtidos a partir de filmes moldados com a solução de EVA em diclorometano. Em vermelho RE5010 e, em preto, o DP88.

Ainda considerando as curvas mostradas na Figura 5.47, foram estimados os graus de hidrólise destes PVA extraídos utilizando a razão entre os picos localizados em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $2937\text{ cm}^{-1}$  e a equação de regressão linear obtida na curva da Figura 5.22 (Equação 5.2). Foram calculados os valores de 90% e 87% para os PVAs do DP88 e o RE5010, respectivamente.

$$GH = -21,155 * \frac{I_{1730}}{I_{2937}} + 107,85 \quad (5.2)$$

Estes valores estão de acordo com a literatura, na medida em que PVAs parcialmente hidrolisados (87-89%) são geralmente preferidos para produção de emulsões a partir de acetato de vinila devido à boa estabilidade das emulsões associadas com estes graus e para garantia de adequada redispersão e formação de filme (CELANSESE CHEMICALS, 2005; PAKUSCH et al., 2004; ROTTSTEGGE et al., 2005).

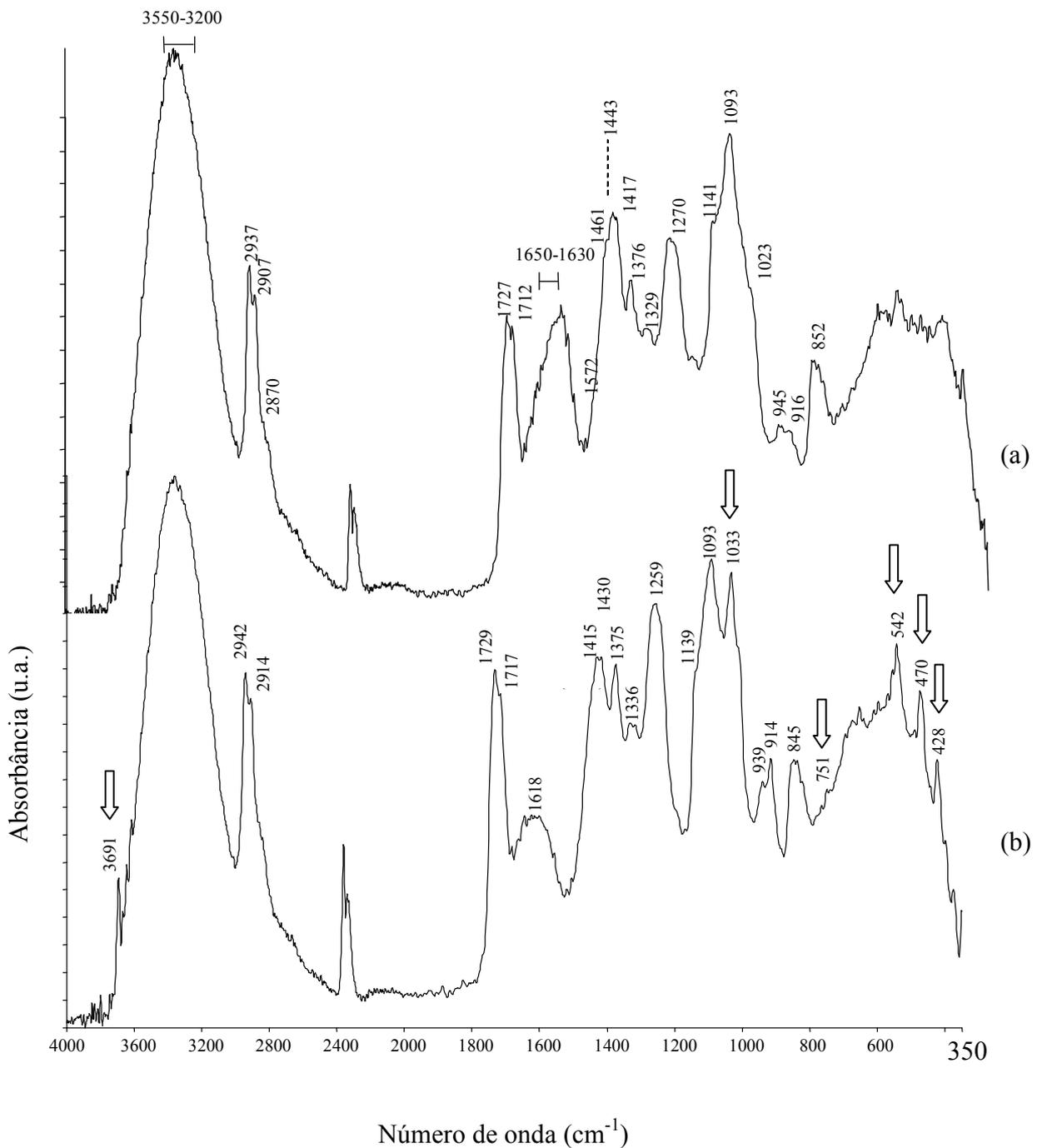


Figura 5.47 – Espectro de FTIR obtido para o líquido obtido durante a etapa de remoção do PVA (colóide protetor) e inorgânicos do polímero redispersível em pó. (a) DP88 e (b) RE5010.

#### 5.1.4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidos para os EVAs em diferentes condições. Na Figura 5.48 podem ser visualizadas imagens dos EVA na forma de polímero em pó redispersível conforme fornecidos para uso. Nestas figuras é possível identificar as partículas

poliméricas, mais arredondadas, juntamente com o material inorgânico utilizado para evitar o empolamento. Imagens de microscopia ótica de luz transmitida (não mostradas) revelam a presença de partículas de dimensões menores que irão formar o látex no interior destas esferas, similar ao visualizado na Figura 3.17b (item 3.2.1).

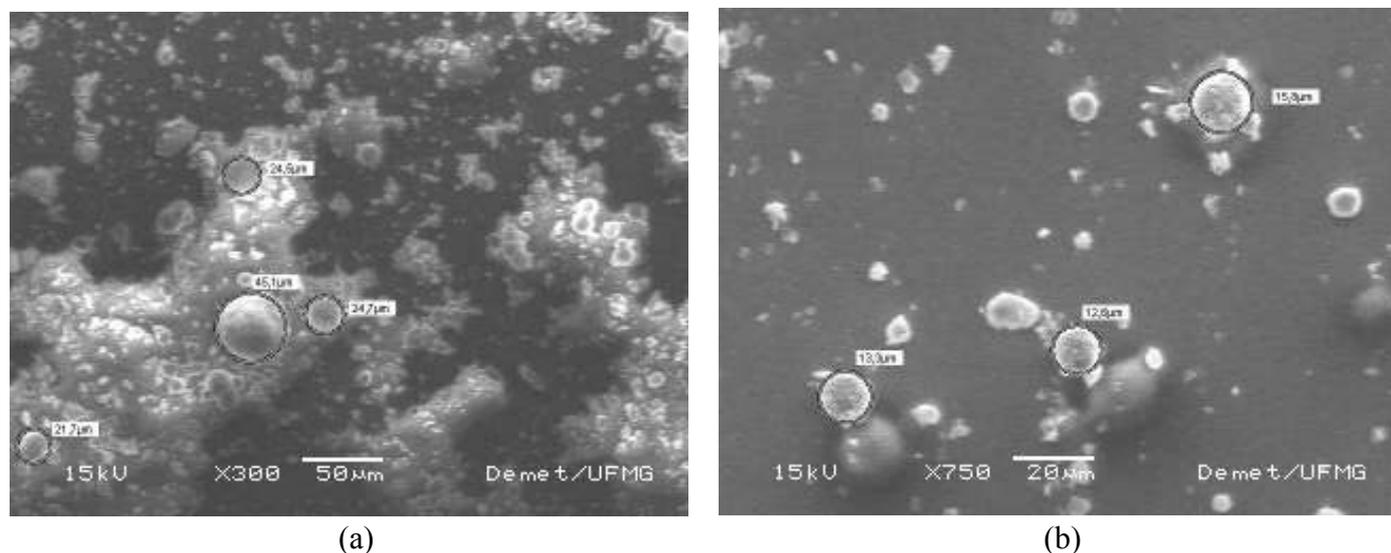
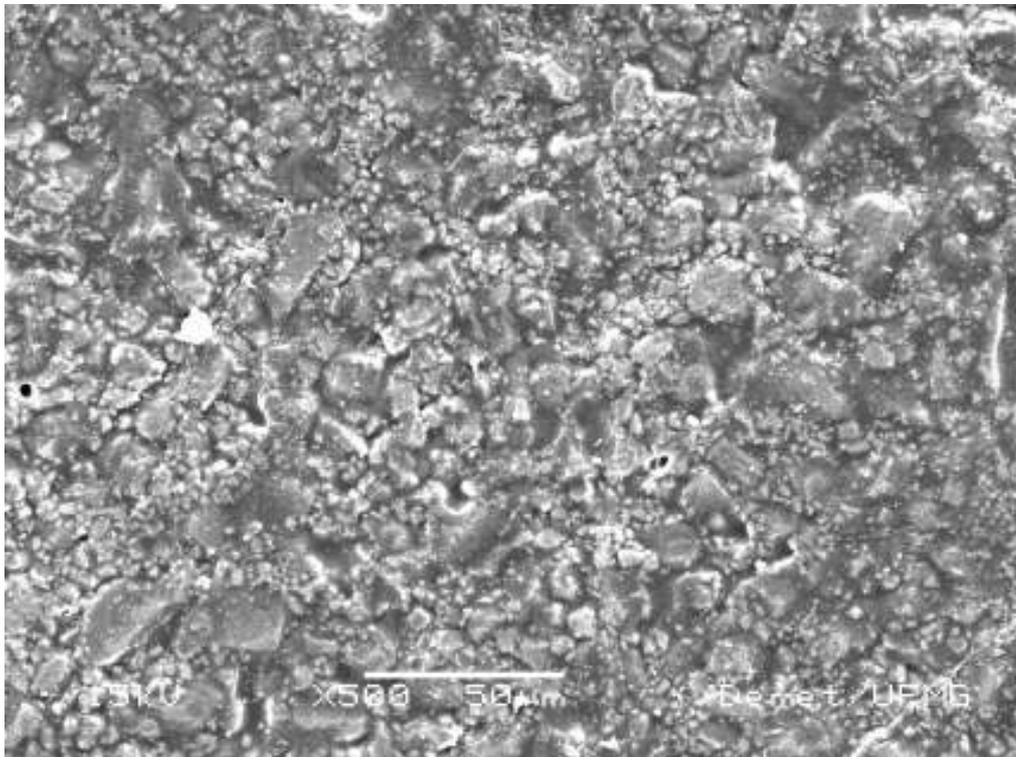


Figura 5.48 – Imagens de microscopia eletrônica obtidas para os polímeros conforme fornecidos. (a) DP88 (SE, 300X) e (b) RE5010 (SE, 750X).

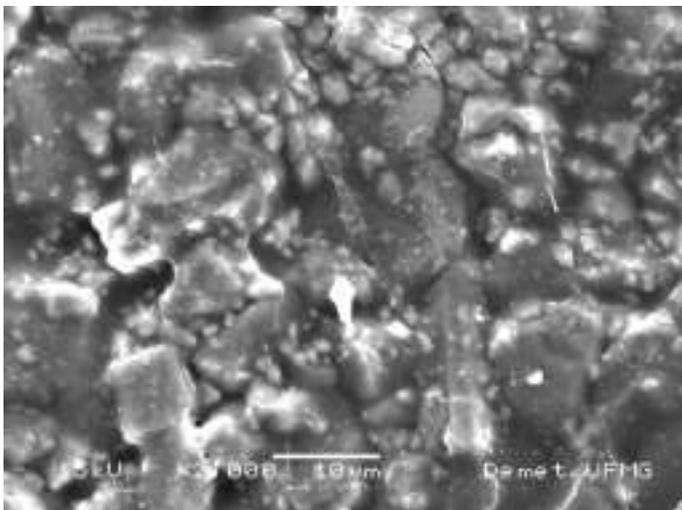
Após redispersão dos polímeros em pó em água fotomicrografias foram capturadas a partir dos filmes formados. Imagens para o polímero DP88 estão mostradas na Figura 5.49. Nestas figuras, imagens de elétrons secundários, Figuras 5.49a e 5.49b, permitem visualizar o filme polimérico no qual está imerso o material inorgânico finamente granulado, que é realçado através de imagens de elétrons retroespalhados (Figura 5.49c). No filme polimérico não são observados contornos das partículas do látex.

Imagens para o filme obtido a partir do RE5010 em pó mostrou que o filme polimérico apresentou na superfície superior do filme (em contato com o meio ambiente e por onde o solvente evaporou) algumas crateras (Figuras 5.50a e 5.50b). Acredita-se que estas crateras estejam associadas com o processo de secagem, uma vez que se observa logo após a moldagem a formação de uma película superficial. Na continuidade da secagem, a saída da água na forma de vapor de água rompe esta película, deixando para trás uma cratera pouco profunda. A incapacidade do polímero de recompor esta camada superficial pode ser associada à menor mobilidade deste polímero, em temperatura ambiente, devido ao seu maior Tg, quando comparado com o polímero DP 88. Esta menor mobilidade do polímero também está relacionada à visualização de contornos de partículas de látex de dimensões da ordem de 1 a 2 µm (Figura 5.50b). De forma similar ao verificado para o DP88, as

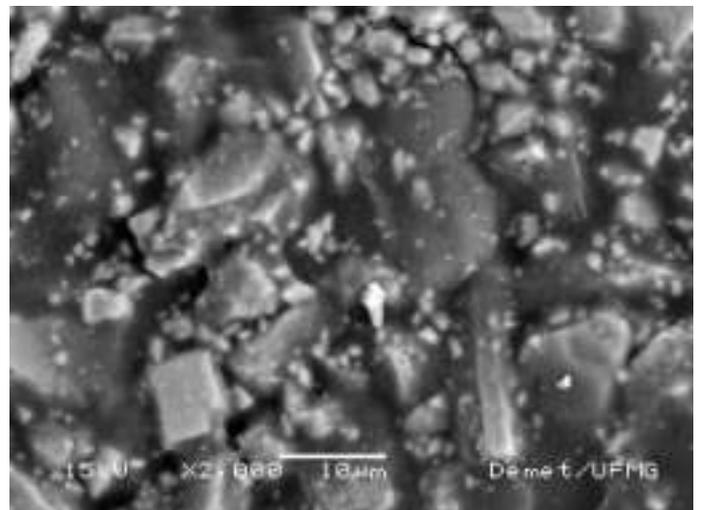
partículas inorgânicas presentes, imersas no filme polimérico (Figura 5.50c), podem ser claramente visualizadas através de imagens de elétrons retroespalhados (5.50d).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.49 – Fotomicrografia do filme polimérico formado a partir do látex do DP88 ((a) – SE, 500X; (b) – SE, 2000X; (c) – BSE, 2000X).

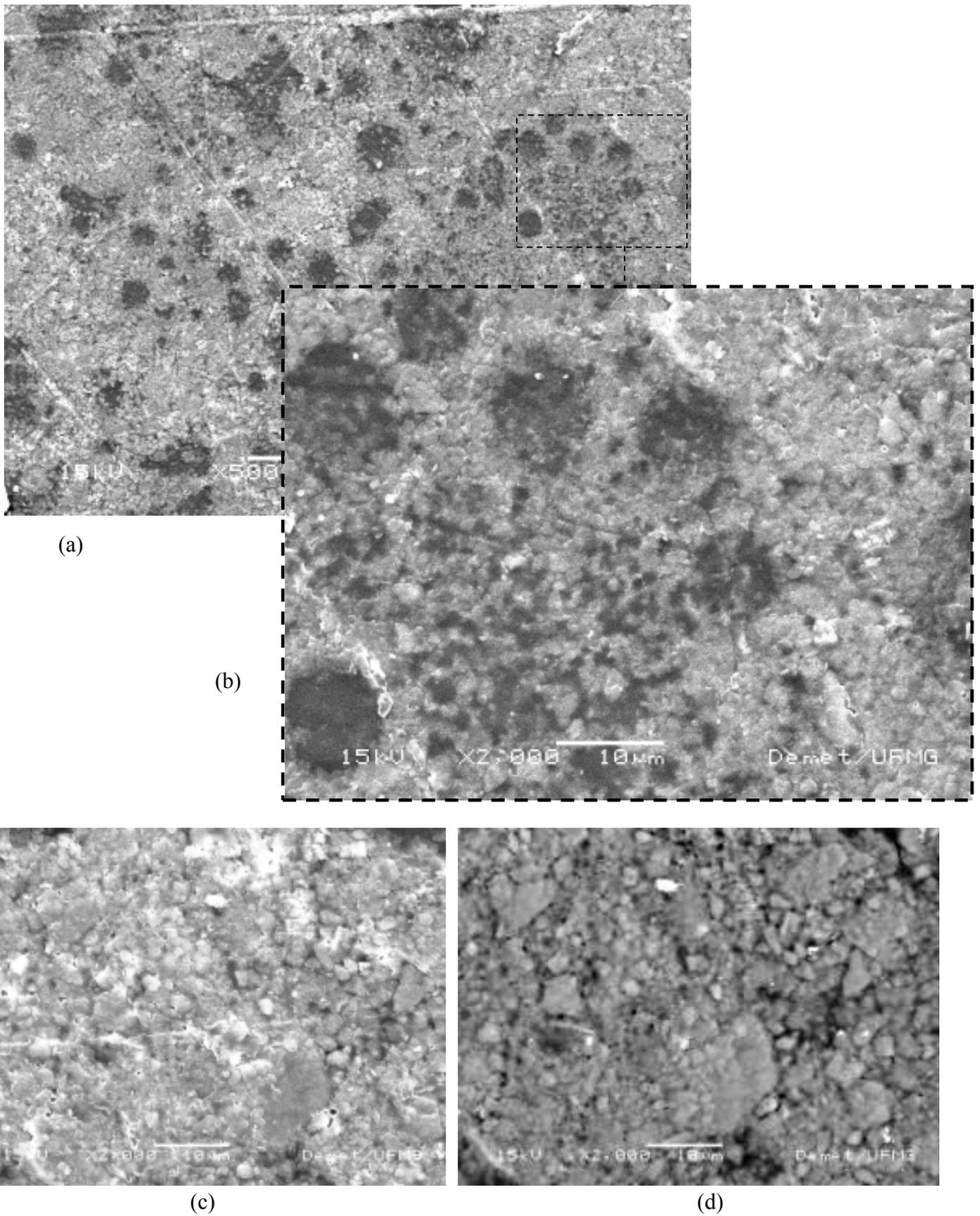


Figura 5.50 – Fotomicrografia do filme polimérico formado a partir do látex do RE5010 ((a) – SE, 500X; (b) – SE, 2000X; (c) – SE, 2000X; (d) – BSE, 2000X).

Fotomicrografias capturadas a partir de filmes obtidos a partir do EVA solubilizado, pela evaporação do diclorometano, revelaram filmes lisos e contínuos (Figuras 5.51a e 5.51c). Imagens de elétrons retroespalhados (Figuras 5.51b e 5.51d) revelam a quase completa remoção do material inorgânico dos polímeros, com apenas algum particulado residual. Novamente foram verificadas crateras na superfície dos filmes moldados a partir do RE5010 (Figuras 5.51c e 5.51d) que podem decorrer das mesmas causas discutidas anteriormente.

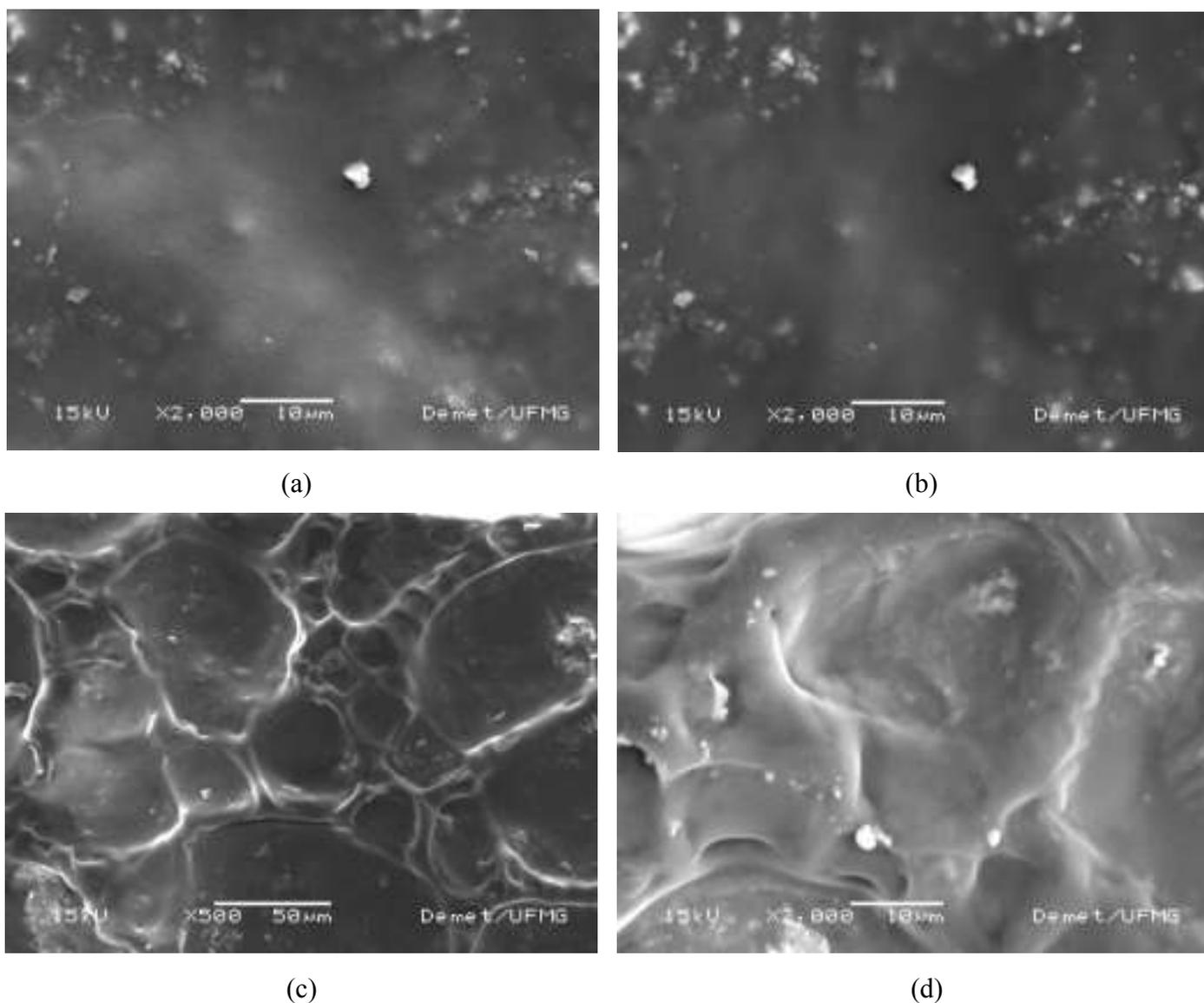


Figura 5.51 – Fotomicrografia do filme polimérico formado a partir do polímero solubilizado em diclorometano (a) DP88, SE, 2000X; (b) DP88, BSE, 2000X; (c) RE5010, SE 500X; (d) RE5010, BSE, 2000X.

#### 5.1.4.2.5. Grau de Inchamento

Ensaio de inchamento em água foram realizados com os filmes obtidos para os polímeros na forma de látex e após solubilização em diclorometano. A imersão do filmes de látex impede a obtenção de uma medida precisa na medida em que é visível a perda de material para o meio durante a imersão, a retirada da amostra e a secagem, de modo que os valores obtidos não foram computados. Para as amostras do polímero solubilizado foi identificada estabilidade em água, Os resultados de grau de inchamento determinados estão mostrados na Tabela 5.13.

Os resultados obtidos são bastante inferiores aos avaliados para os filmes de PVA sendo, inclusive, estes elevados graus de inchamento do PVA os responsáveis pela baixa resistência dos filmes de EVA na forma de látex, pela presença destes polímeros como surfactantes.

Tabela 5.13 – Resultados de grau de inchamento em água para os filmes de EVA solubilizado em diclorometano (n=6).

Amostra	Grau de Inchamento <sup>a</sup> (%)
DP88 (diclorometano)	(8,3±1,4)
RE5010 (diclorometano)	(5,4±1,0)

<sup>a</sup> (média ± desvio padrão)

#### 5.1.4.2.5. Propriedades Mecânicas

Resultados de ensaios mecânicos em realizados em filmes de EVA na forma de látex e após solubilização em diclorometano estão mostrados nas Figuras 5.52 e 5.53, respectivamente. Inicialmente, quando se comparam os materiais na forma de látex, pode-se observar uma maior resistência à tração para o RE5010 em detrimento do DP88. As propriedades mecânicas destes filmes poliméricos são resultado do conjunto de elementos que constituem o látex (agentes anti-empolamento, surfactantes e resina EVA propriamente dita, inclusive com os seus diferentes teores de cada um dos copolímeros), sendo difícil separar como cada um destes elementos influência o valor final medido.

Após imersão em água, apesar de apresentar um aumento da deformabilidade (menores E), pois a água atua como um plastificante externo (KSE, 2003), perda praticamente total de resistência à tração foi observada para os filmes obtidos a partir dos latexes, refletindo os comentários realizados no ensaio de inchamento. Esta diminuição de resistência é conseqüência da entrada de água na

cadeia do PVA, seguida de inchamento e dissolução deste polímero. Redução de resistência de aderência em sistemas cerâmicos com argamassas colantes com EVA, após imersão em água, é comumente observada e, provavelmente, é favorecida por esta desintegração parcial do filme polimérico (SILVA e OLIVEIRA, 2006).

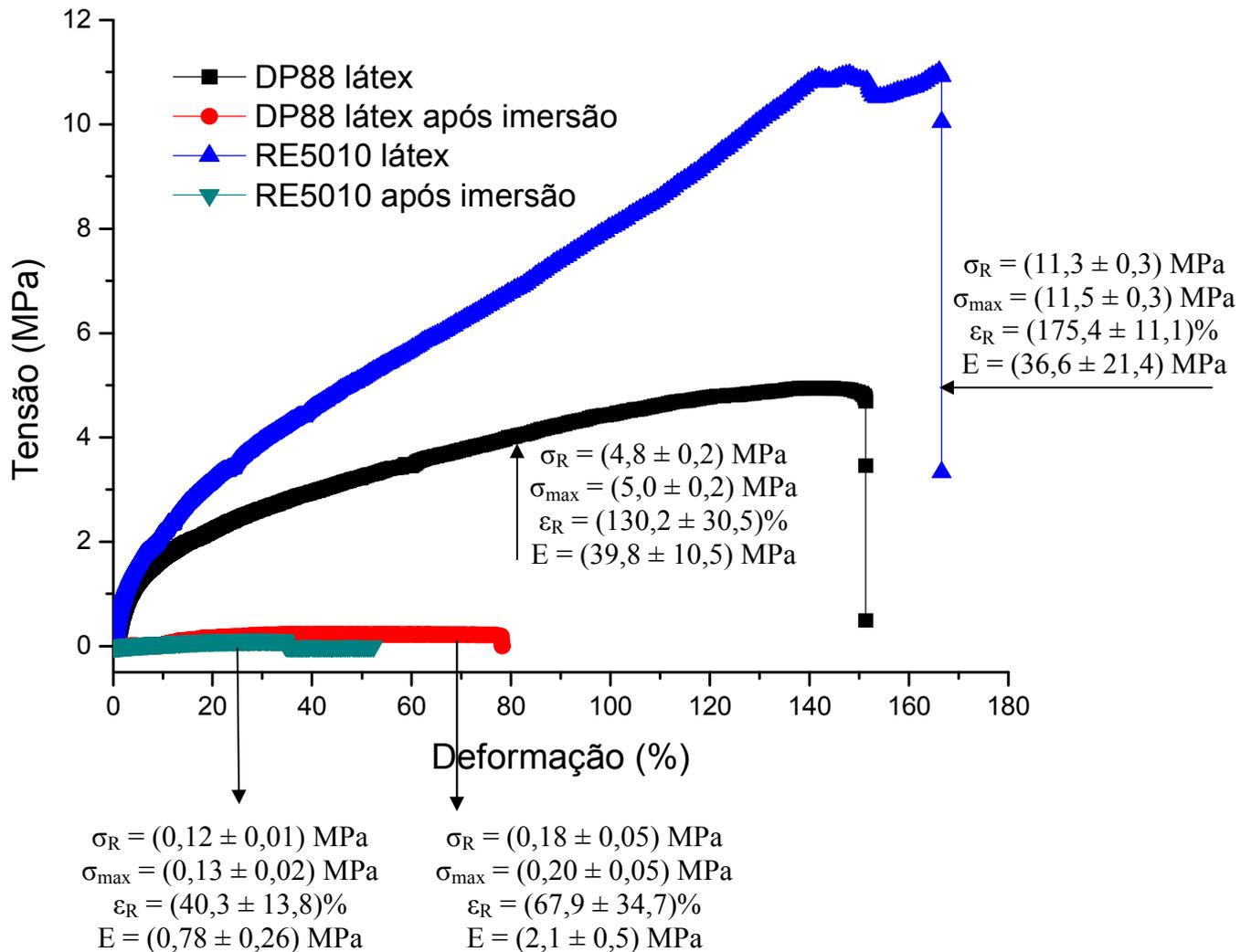


Figura 5.52 – Curvas de Tensão x Deformação típicas obtidas para os filmes de EVA na forma de látex antes e após imersão em água por 20 minutos juntamente com os resultados médios das principais propriedades mecânicas obtidas (n = 4).

Para avaliação das propriedades mecânicas do polímero puro, reduzindo/eliminando efeitos dos materiais inorgânicos e do surfactante (PVA), ensaios de tração foram realizados em filmes obtidos a partir dos polímeros solubilizados em diclorometano. Observou-se uma redução das resistências à tração para os dois polímeros, apresentando o RE5010 a maior redução. Os resultados repetem as menores resistências para o polímero DP88. Menores módulos de elasticidade e maior capacidade

de deformação foram também obtidos para os EVAs puros. Após imersão em água, as resistências do DP88 permaneceram praticamente inalteradas, enquanto que, para o RE5010, pequena redução na resistência à tração foi observada. Em todos os casos, após imersão, maior aumento da deformação simultaneamente com redução do módulo de elasticidade foram identificados, sendo detectadas maiores variações para o polímero com maior inchamento (DP88).

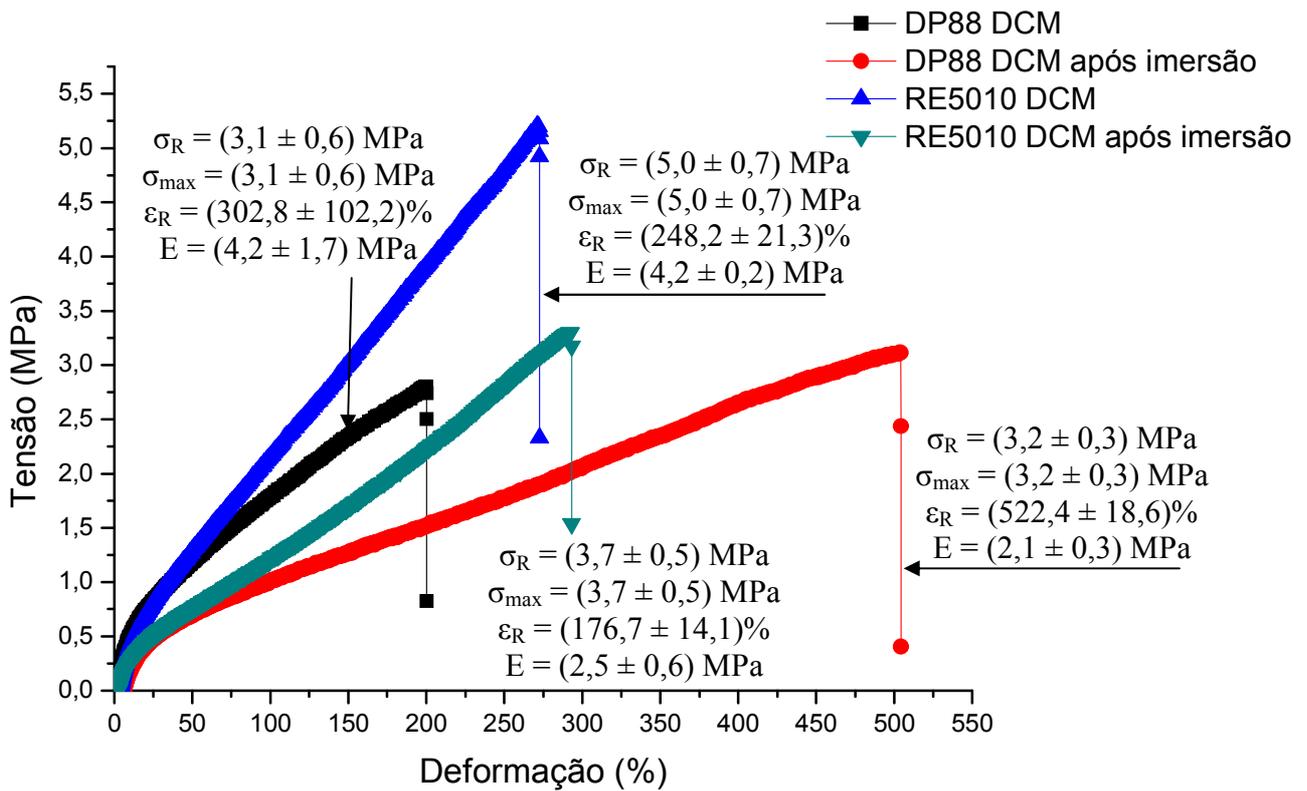


Figura 5.53 – Curvas de Tensão x Deformação típicas obtidas para os filmes de EVA dissolvidos em diclorometano, antes e após imersão em água por 20 minutos juntamente com os resultados médios das principais propriedades mecânicas obtidas (n = 4).

## 5.2. ESTABILIDADE DOS POLÍMEROS EM MEIO ALCALINO

O acompanhamento da estabilidade dos polímeros em elevados pHs é fundamental para a estimativa das características finais dos polímeros nos sistemas cimentícios em estudo, uma vez que contribuirão diretamente para as propriedades das pastas e argamassas em avaliação.

### 5.2.1. Poli (álcool vinílico)

Os valores medidos para os pHs de soluções 5% p/v de PVA de diferentes graus de hidrólise estão mostrados na Figura 5.54. A partir destes resultados, verifica-se que as soluções de PVA comportam-se como ácidos fracos, como os álcoois em geral (pKa entre 16 e 18) (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

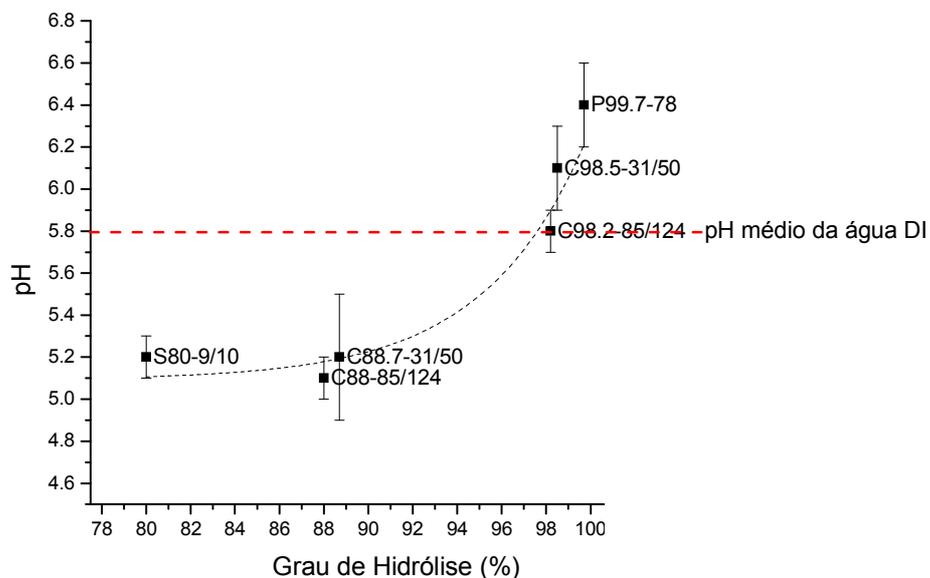


Figura 5.54 - Medidas de pH obtidas a partir das soluções 5% de PVA.

Em uma solução de um ácido fraco em água os equilíbrios mostrados nas Equações 5.3 e 5.4 coexistem (neste estudo, para facilitar a visualização do hidrogênio, será utilizada ao invés de PVA outra sigla usualmente associada a este polímero, a saber, POH).



Deve-se esperar também uma reação de equilíbrio secundária em função da interferência da água com o íon  $\text{PO}^-$  (Equação 5.5).



No entanto, considerando o pH da água e o da solução de POH sabe-se que a quantidade de  $\text{PO}^-$  em solução é desprezível podendo ser desconsiderado a contribuição deste equilíbrio no pH final da solução.

A adição de uma base forte ( $\text{Na}(\text{OH})$ ) levará a uma conversão dos hidrogênios do POH em água conforme a Equação 5.6. No entanto, como a maioria dos álcoois são ácidos ligeiramente mais fracos que a água, o lado esquerdo desta reação é favorecida (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).



Desta forma, os íons  $\text{OH}^-$  disponibilizados pela base forte serão utilizados, inicialmente, para neutralizar os íons  $\text{H}^+$  em solução atingindo o ponto de equivalência. A partir deste ponto, toda a base adicionada em excesso será utilizada para elevar o pH e promover a hidrólise do acetato de vinila presentes no copolímero. Assim, a partir da adição de uma solução de base forte em solução aquosa de PVA espera-se a ocorrência dos eventos ilustrados na Figura 5.55 (fora de escala).

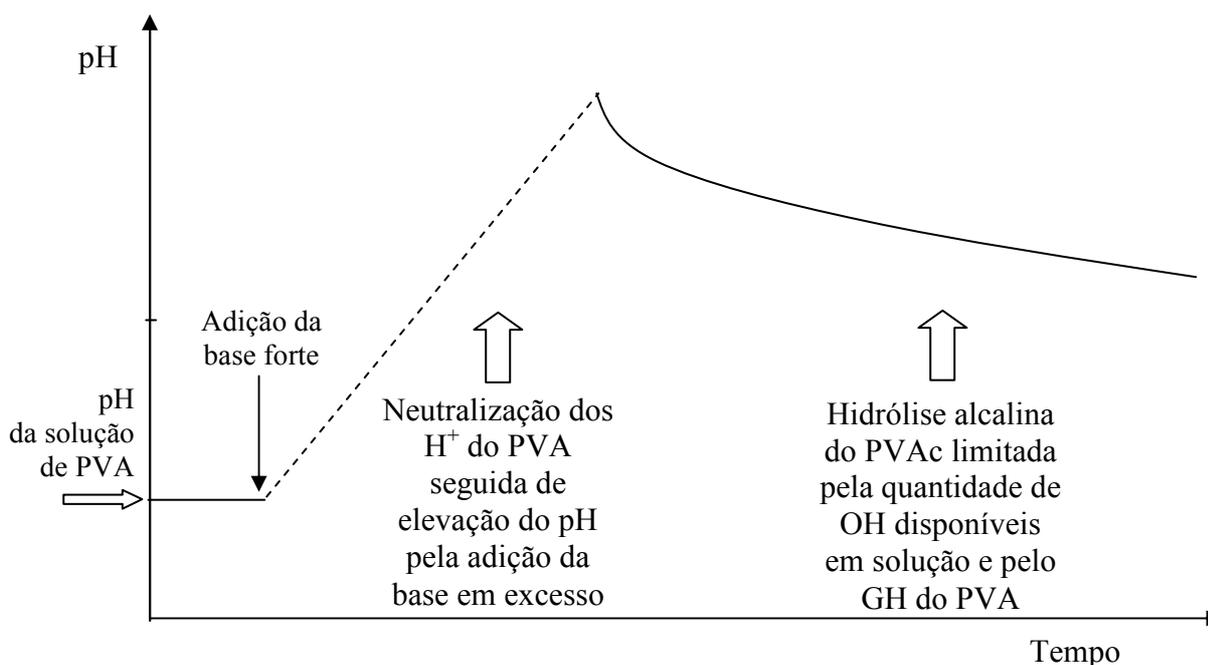


Figura 5.55 – Eventos esperados pela adição de uma base forte em solução de PVA.

Os resultados obtidos para esta análise estão mostrados na Figura 5.56 para soluções de PVA de diferentes graus de hidrólise e utilizando como base forte uma solução de NaOH 0,01M. Os valores obtidos nesta curva podem ser convertidos para grau de hidrólise com o tempo (Figura 5.57). Ambas as curvas permitem algumas considerações sobre a cinética da reação. Pode-se observar uma maior taxa de redução do pH, com conseqüente aumento do grau de hidrólise do polímero, quanto menor o GH inicial do PVA. Além disso, verifica-se que a reação foi praticamente independente do tamanho da cadeia para as faixas avaliadas e que o grau de hidrólise tendeu a um valor constante, correspondente ao completo consumo do reagente (NaOH), não sendo possível a continuidade da reação.

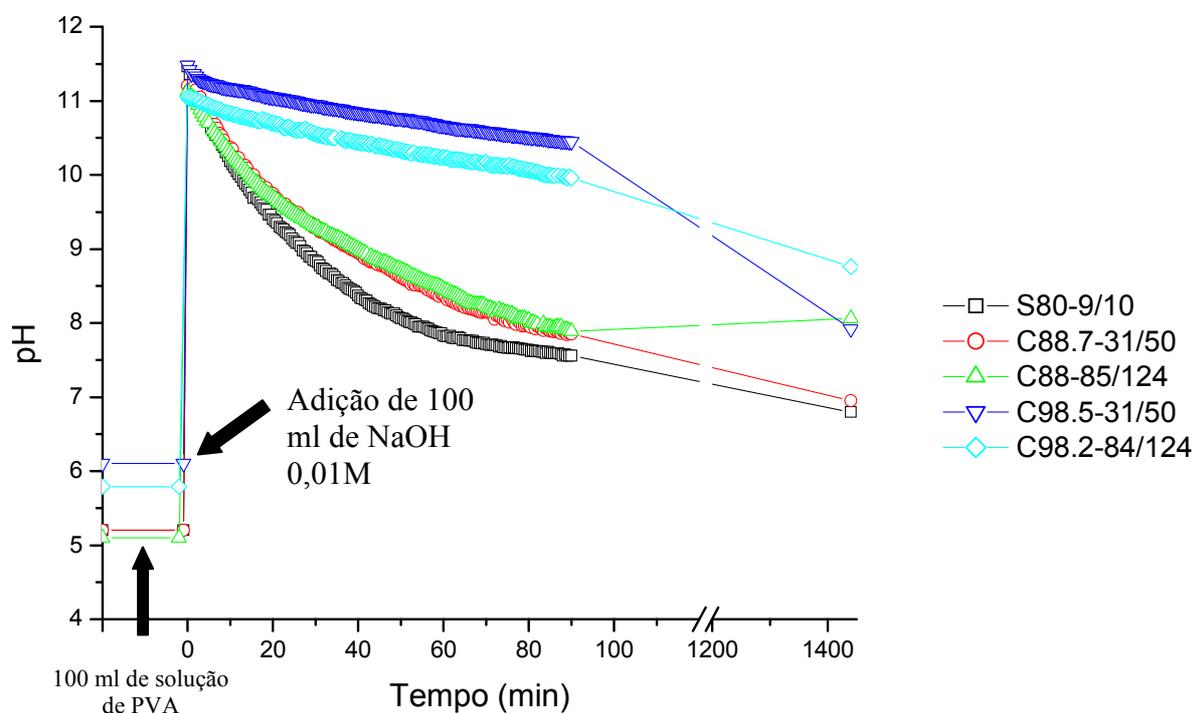


Figura 5.56 – Estudo do comportamento do PVA em solução 0,01M de hidróxido de sódio.

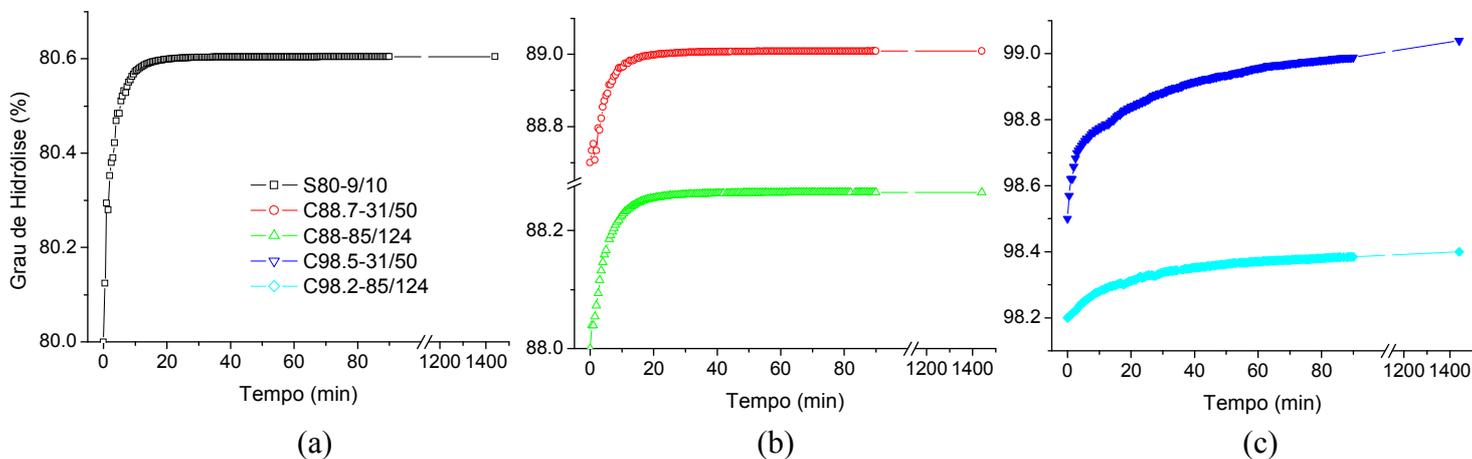


Figura 5.57 – Curva de variação do grau de hidrólise com o tempo.

A comparação dos resultados obtidos (Figuras 5.56 e 5.57) com os valores esperados, a partir do estudo teórico esquematizado na Figura 5.55 está representada na Figura 5.58. Considerando a boa correlação entre estas abordagens, foram calculados as medidas de GH de equilíbrio, quando fossem utilizadas soluções de NaOH 0,1 M (pH, na prática, medido 12,80) e 1 M (na prática, medido 13,75). Os resultados estão apresentados na Figura 5.59 e revelam que o PVA tenderá para o grau de hidrólise 100% sendo a reação limitada especialmente pela quantidade de reagente (hidroxilas) disponível.

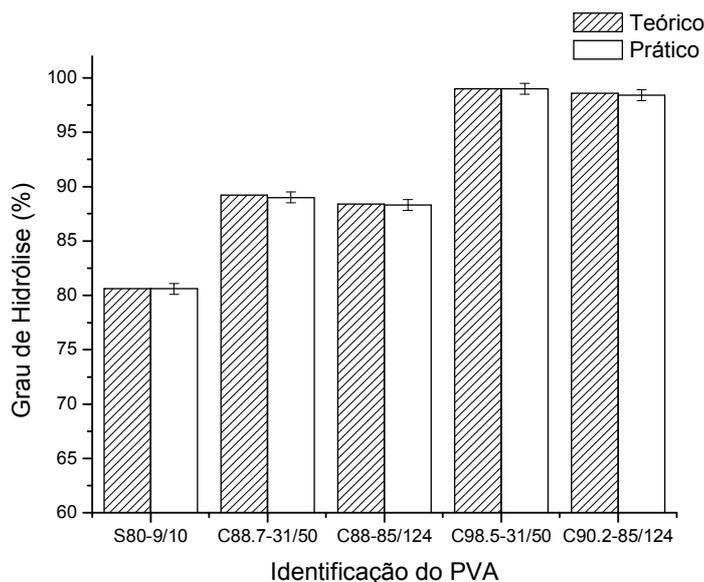


Figura 5.58 – Comparação dos resultados teóricos e práticos do estudo da hidrólise do PVA em solução de NaOH 0,01M.

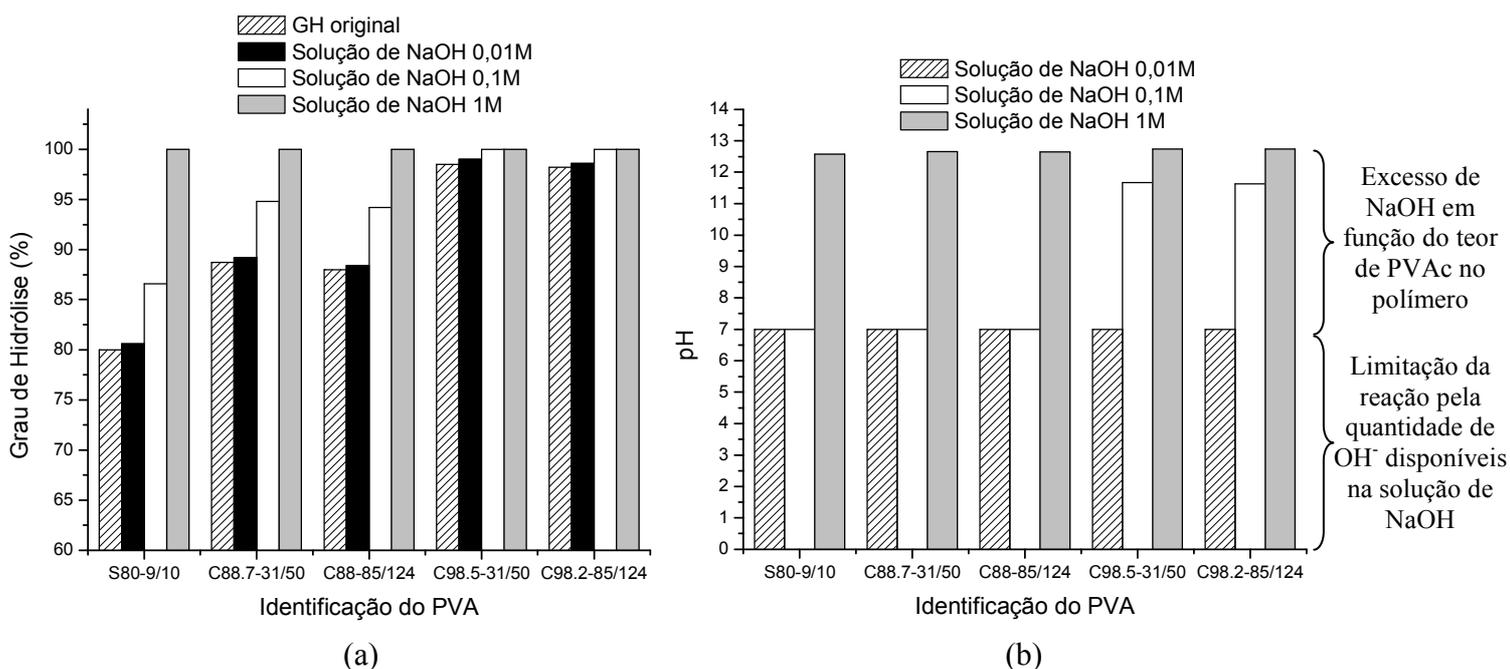


Figura 5.59 – Resultados teóricos finais para os valores de GH (a) e pH (b) para as soluções dos diferentes PVAs tratadas com soluções de NaOH de concentrações crescentes.

O estudo da estabilidade do PVA em meio alcalino também foi realizado pela obtenção espectros na região do ultravioleta que permite o acompanhamento da reação de saponificação deste polímero. Curvas típicas de UV-VIS obtidas ao longo do tempo, após a adição de solução 1 M de NaOH em solução 5% (p/v) de S80-9/10, estão mostradas na Figura 5.60.

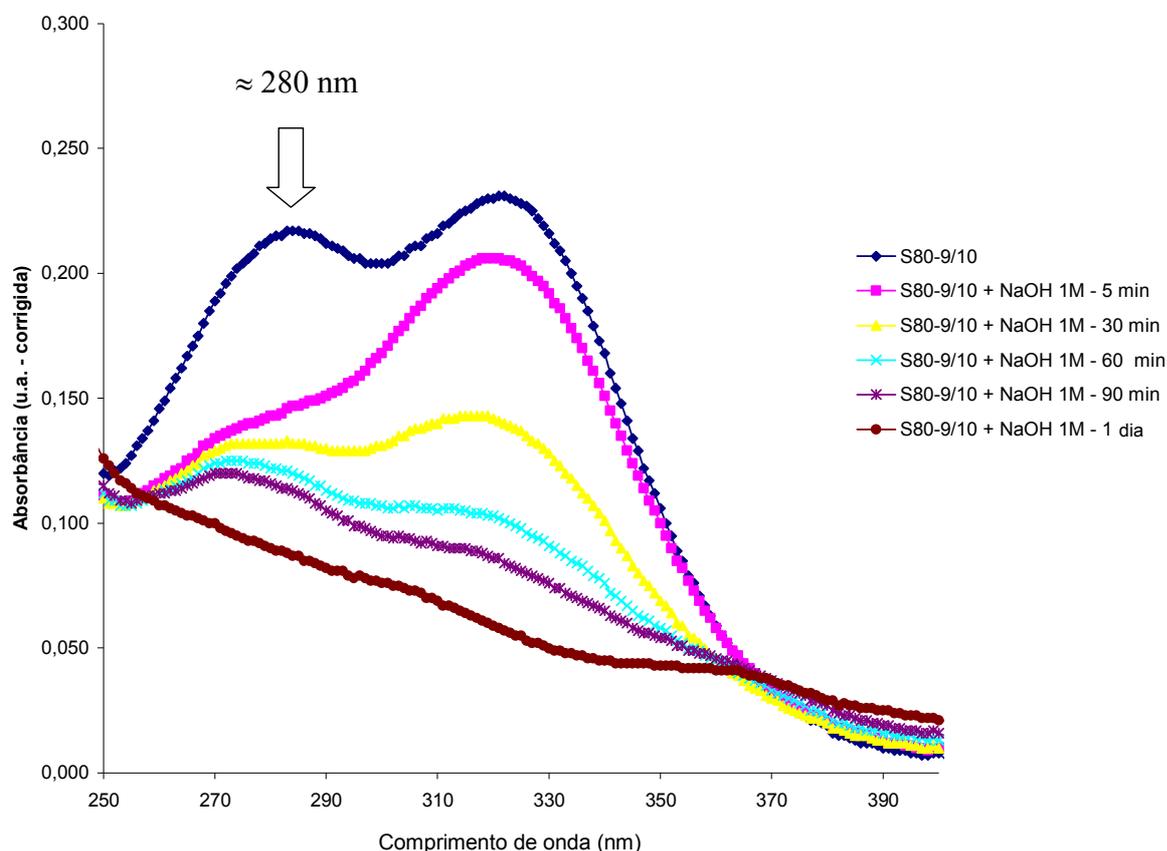


Figura 5.60 – Espectros de UV-VIS para o polímero S80-9/10 em solução de NaOH 1 M.

Na Figura 5.60 é possível acompanhar a redução da intensidade do pico no número de onda 280 nm associado com os grupos acetoxi (item 5.2.4) e que pode ser utilizado para a quantificação do grau de hidrólise do PVA. Neste sentido, uma curva de Grau de Hidrólise x Absorbância foi proposta neste trabalho (Figura 5.61) para a estimativa do GH dos diferentes PVAs ao longo do tempo, considerando a diluição do polímero nas condições adotadas neste estudo (100 ml de solução de PVA 5% em peso misturada com 100 ml de solução de NaOH na concentração especificada). A Equação 5.7 relaciona a absorbância no pico na região de 280 nm, corrigida pela absorbância no ponto de mínimo próximo a 250 nm, com o grau de hidrólise do PVA.

$$\text{Absorbância} = - 0,0036 * \text{GH} + 0,381 \tag{5.7}$$

Esta banda de absorção do PVA em 280 nm foi selecionada em detrimento daquela em 205 nm porque esta última região do espectro apresenta superposição com picos correspondentes ao NaOH e ao acetato de sódio, envolvidos como reagente e produto, respectivamente, na hidrólise do PVA (Figura 5.62).

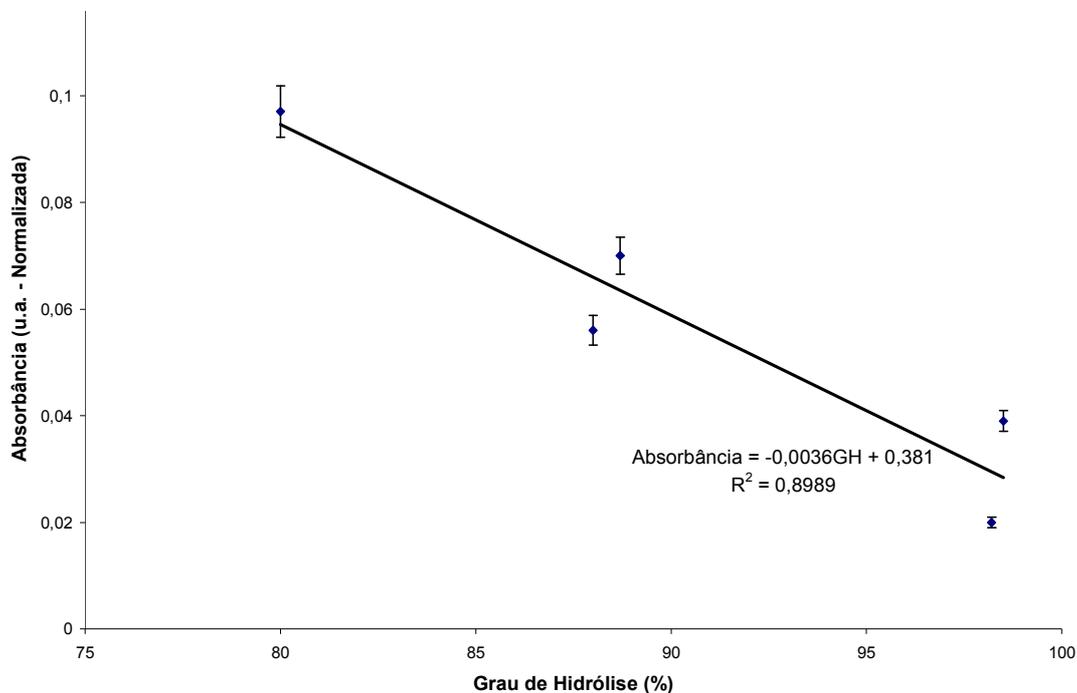


Figura 5.61 – Curva de calibração para obtenção do grau de hidrólise em função da absorbância na região de número de onda 280 nm corrigida (barra de erro = 5% do valor).

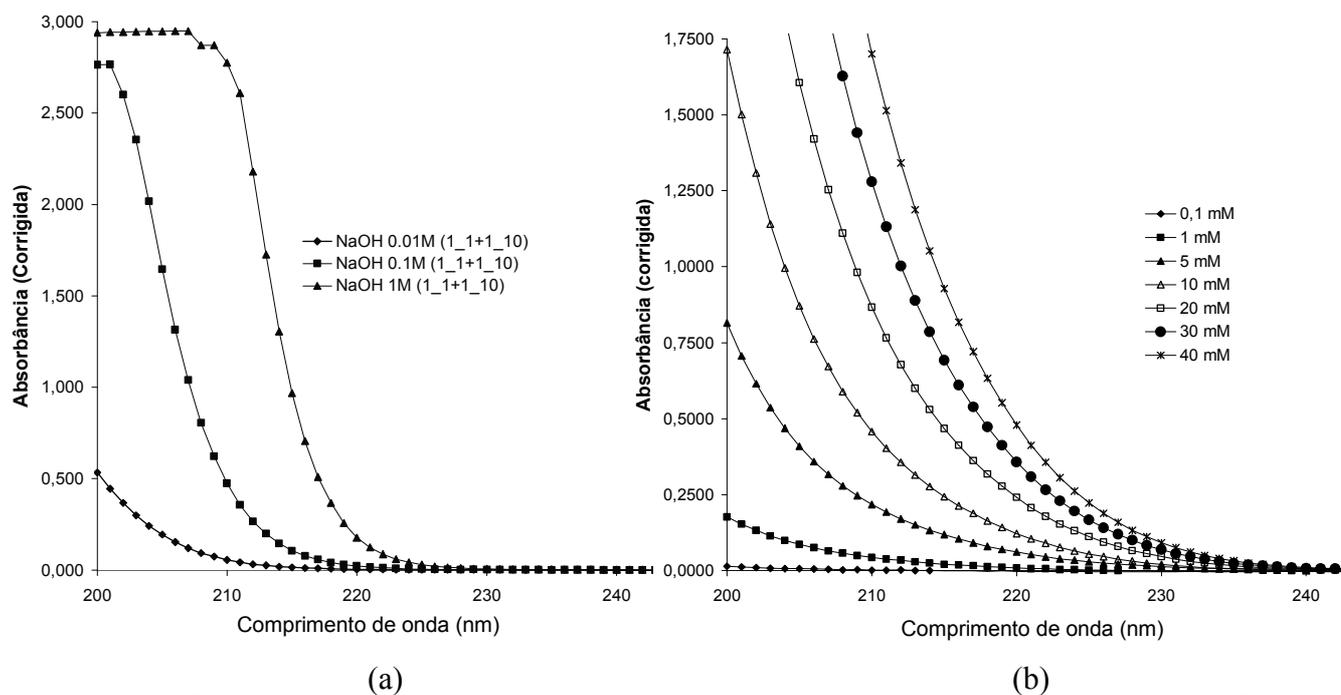


Figura 5.62 – Espectros na região do UV-VIS obtidos para diferentes concentrações de NaOH (a) e acetato de sódio (b).

A partir das curvas de Absorbância x Comprimento de Onda obtidas para os PVAs com diferentes graus de hidrólise e diferentes concentrações das soluções de NaOH foram calculadas as curvas de GH em função do tempo utilizando a Equação 5.7 e as absorbâncias em 280 nm (corrigidas). Para o S80-9/10 as curvas de variação do grau de hidrólise com o tempo estão mostradas de forma detalhada apresentando ainda os espectros de UV-VIS de origem para alguns dos tempos avaliados (Figura 5.63). A partir destes gráficos pode-se verificar que a taxa de conversão ( $dGH/dt$ ) de PVAc em PVA é tanto maior quanto maior a concentração dos íons OH em solução provenientes da dissociação do hidróxido de sódio. Além disso, pode-se observar que os valores de GH finais avaliados estão na mesma faixa observada no estudo da saponificação através de medidas de pH.

Para os diferentes PVAs foram realizados experimentos de UV-VIS em função do tempo para solução de hidróxido de sódio 0,1M. As curvas mostrando a absorbância corrigida obtida nos espectros e o GH correspondente em função do tempo, calculado a partir destes resultados estão mostradas na Figura 5.64. Os valores obtidos para o grau de hidrólise estão de acordo com os obtidos no modelamento teórico proposto neste trabalho (Figura 5.59a).

Para avaliar o efeito do ambiente alcalino da argamassa na saponificação do PVA, espectros na região do UV-VIS foram obtidos para pastas de referência, sem polímero, e modificadas com PVA S80-9/10. Os espectros observados nos diferentes tempos de análise estão mostrados na Figura 5.65. Nos espectros provenientes da pasta pura podem ser observadas regiões de absorção associadas às hidroxilas (próximo a 200 nm) e aos carbonatos (217 nm) (SKOOG e LEARY, 1992) e outros dois picos que se acredita estarem associados aos íons sulfatos provenientes da dissolução dos sulfatos alcalinos e alcalinos terrosos presentes no cimento. Os sulfatos apresentam elétrons não ligados e ligações insaturadas que permitem esperar a ocorrência de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , usualmente localizadas na faixa de entre 200 e 700 nm (SKOOG e LEARY, 1992). Além disso, foi verificado registro na literatura do uso de espectroscopia UV-VIS na quantificação de sulfatos (MOMANI et al., 2002). Nestas curvas pode-se observar, ainda, a pequena variação da absorbância destes picos inorgânicos ao longo dos intervalos de medida.

Para os espectros referentes às pastas modificadas com polímero, além dos picos identificados para a pasta de referência, foi verificada a superposição dos picos associados ao PVA. A fim de explicitar os picos referentes ao PVA, na região entre 250 nm e 400 nm, foi feita subtração dos espectros obtidos para ambas as situações, em um mesmo tempo, e permitir a quantificação do grau de hidrólise. As curvas resultantes estão mostradas na Figura 5.66.

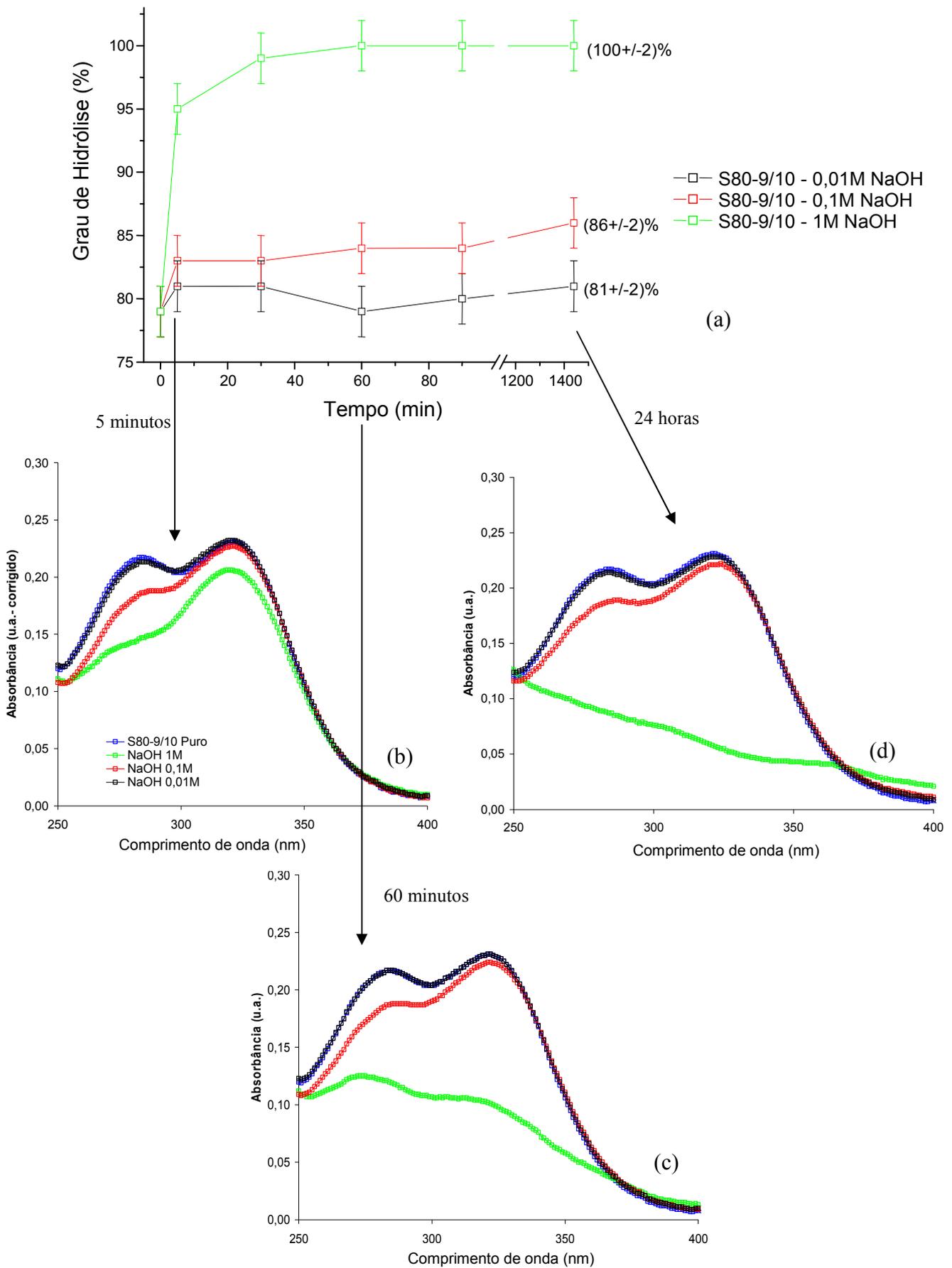


Figura 5.63 – Curva de variação do grau de hidrólise do S80-9/10 com o tempo em função das diferentes concentrações da solução de NaOH (a). Espectros de UV-VIS para os tempos de (b) 5 minutos, (c) 60 minutos e (d) 24 horas (1440 minutos).

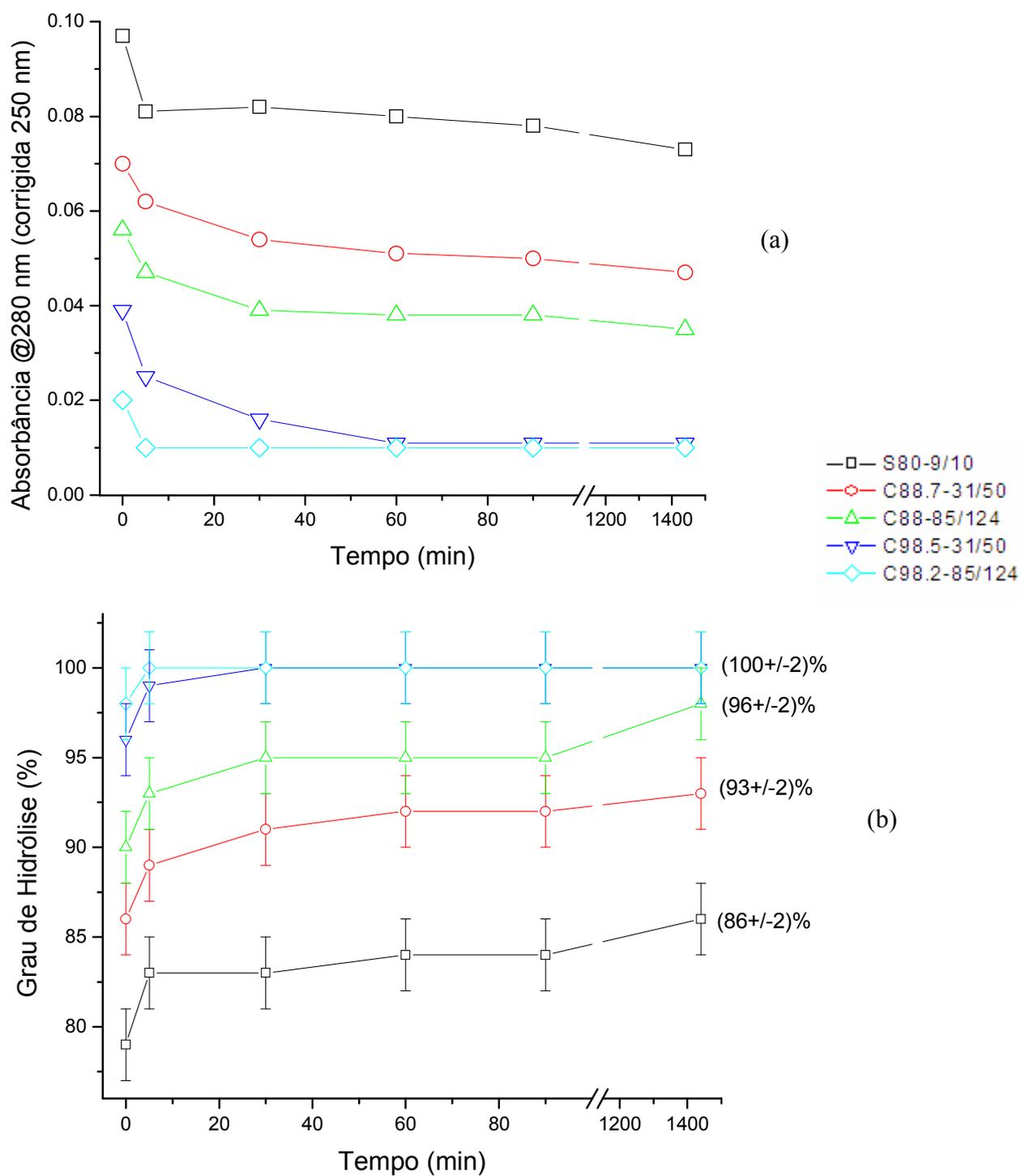


Figura 5.64 – Curvas de absorbância em 280 nm corrigida (a) e de grau de hidrólise (b) em função do tempo (barra de erro = variação média do grau de hidrólise inicial) para os diferentes PVAs em solução 0,1 M NaOH.

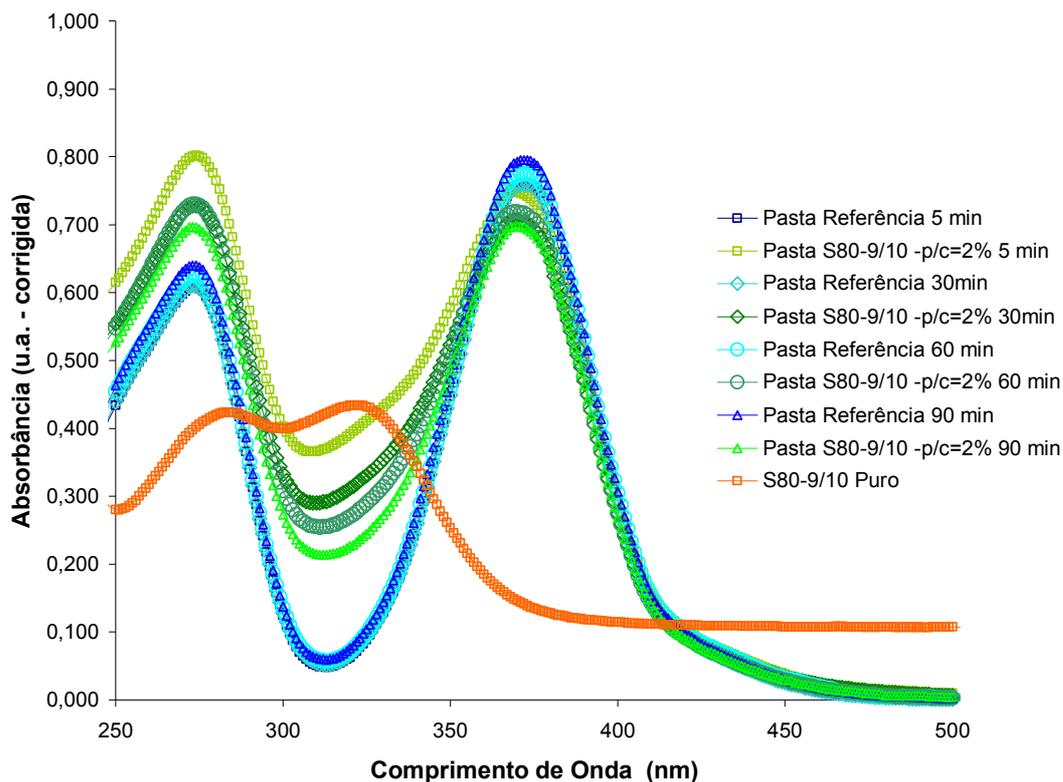


Figura 5.65 – Espectros de UV-VIS obtidos em diferentes tempos para os extratos retirados de pasta de cimento de referência e para pastas modificadas com S80-9/10, p/c = 2% comparadas com a curva obtida para o PVA puro.

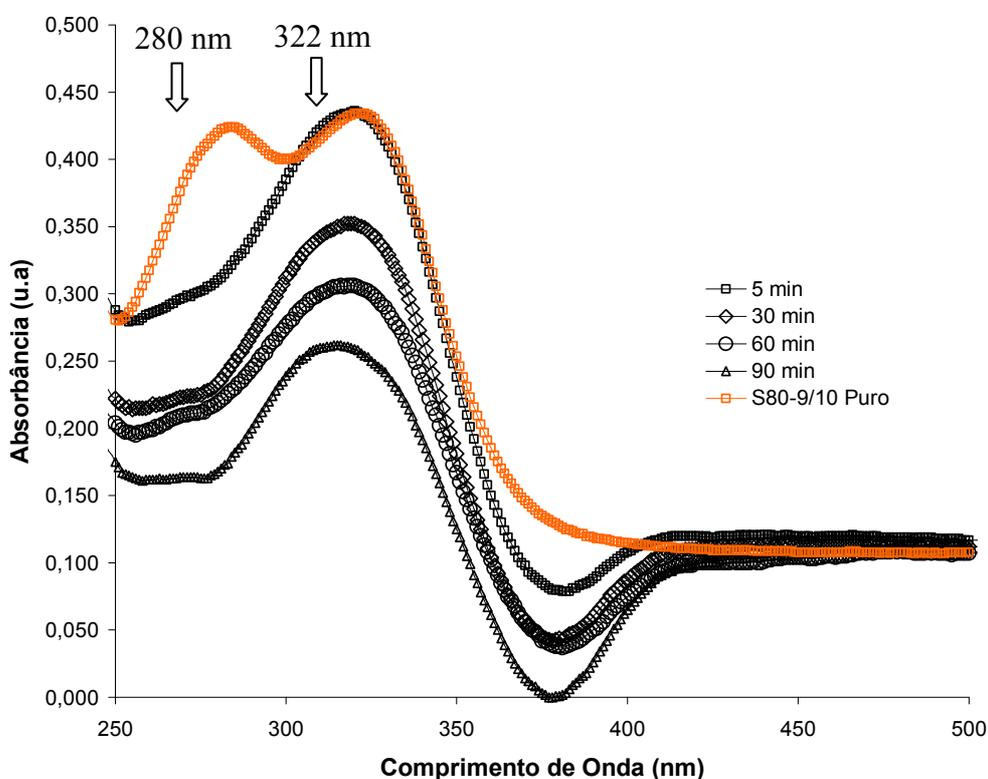


Figura 5.66 – Curvas de absorbância em função do comprimento de onda verificadas após a subtração do espectro da pasta de modificada do correspondente à pasta de referência.

A observação dos espectros da Figura 5.66 permite identificar uma maior perda de definição dos picos no comprimento de onda na região de 280 nm, associada à superposição com as bandas de absorção decorrentes dos compostos do cimento. Por outro lado, os picos em 322 nm apresentam-se bem definidos. Para o pico neste comprimento de onda, apesar de não ter sido verificada correlação entre absorvância e grau de hidrólise para todos os PVAs utilizados no estudo, relação foi verificada para os PVAs de menores tamanho de cadeia, incluindo o S80-9/10 adotado na corrente avaliação. Foi construída, então, uma nova curva de trabalho (já havia sido elaborada uma no item 5.1.4.1.5 normalizada pela absorvância em 400 nm) normalizada em 500 nm para eliminar os efeitos dos picos relativos ao cimento. A curva obtida está mostrada na Figura 5.67 que contém a Equação 5.8 que será adotada para estimativa do grau de hidrólise do PVA na pasta modificada. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.68 juntamente com os resultados da hidrólise do mesmo PVA S80-9/10 em soluções de NaOH de diferentes concentrações, anteriormente mostrada na Figura 5.63.

$$\text{Absorbância} = -0,0144 * \text{GH} + 1,5463 \quad (5.8)$$

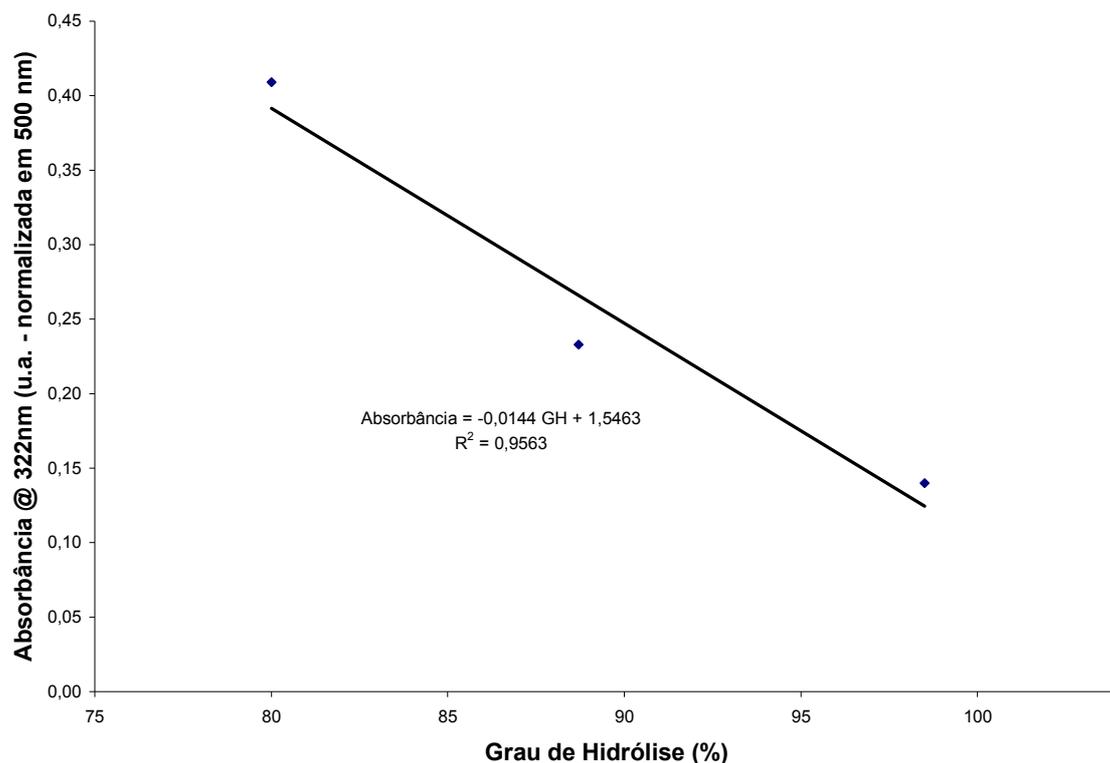


Figura 5.67 – Curva de trabalho para avaliação do grau de hidrólise do PVA em função da absorbância em 322 nm normalizada pela banda em 500 nm.

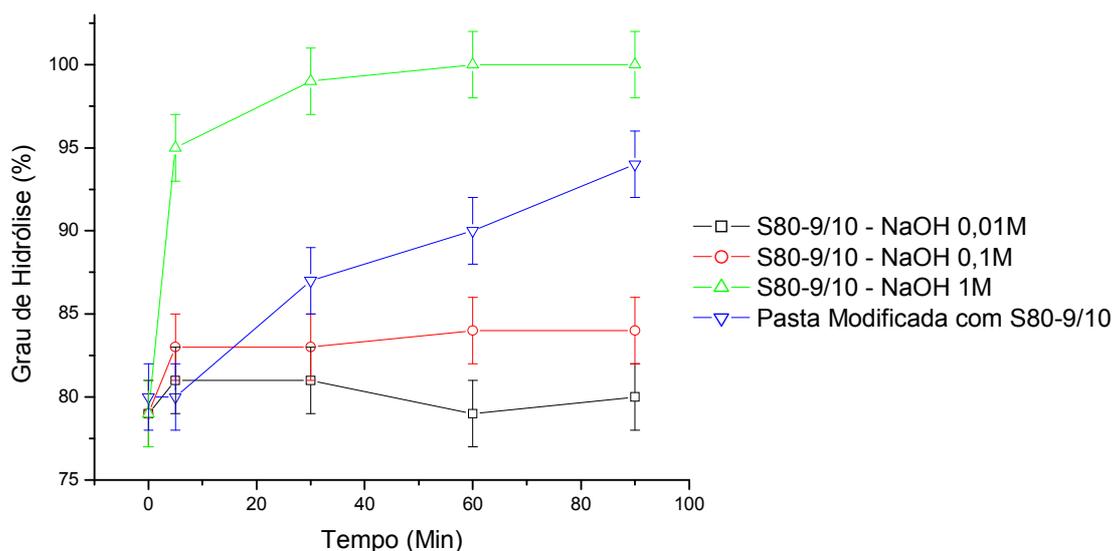


Figura 5.68 – Medida da hidrólise do PVA em pasta modificada com o polímero S80-9/10 comparado com a hidrólise do polímero em solução de NaOH.

Estes resultados estão dentro do esperado quando se observa na literatura os pHs verificados para pastas (TAYLOR, 2003; ROTHSTEIN et al., 2002). A forma ascendente da curva de hidrólise do polímero S80-9/10 na pasta modificada indica que o processo está em andamento, não tendo ainda se estabilizado. Neste caso, acredita-se que os fatores limitantes para a ocorrência da reação sejam a redução da mobilidade das espécies iônicas com o processo de cura e o próprio aumento do grau de hidrólise do polímero, reduzindo a concentração da espécie envolvida na reação até a inexistência de seqüências acetato de vinila na cadeia polimérica. Como os sistemas cimentícios são dinâmicos, a limitação da extensão da reação pela redução e completo consumo dos íons  $\text{OH}^-$  em solução não é esperada pela reação de saponificação do PVA, na medida em que se acredita em reposição destas espécies pela continuação da hidratação.

Para verificação do efeito do pH e de um maior tempo de reação, outras pastas foram preparadas e, desta vez, o pH foi avaliado antes da obtenção dos espectros. Uma outra diferença em relação ao sistema anterior diz respeito ao fator a/c utilizado. Nas curvas anteriores este parâmetro era igual a 0,5 e os próximos resultados dizem respeito a a/c igual a 1. Neste estudo foi utilizado um PVA de grau de hidrólise similar e tamanho de cadeia ligeiramente superior (C81-13/23).

Os resultados de pH e concentração de íons  $\text{OH}^-$  correspondente, para os diferentes tempos de avaliação, estão mostrados na Figura 5.69. Os valores obtidos estão coerentes com os observados na literatura considerando o teor de álcalis do cimento, a temperatura de ensaio e o fator a/c, aspectos

que afetam diretamente a concentração de íons no poro das pastas (THOMAS et al., 2003; ROTHSTEIN et al., 2002; ABDELRAZIG et al., 1999; KEIZENBERG et al., 1998). Além disso, observa-se a tendência geral de diminuição de íons em solução pela introdução do polímero. Algumas das causas sugeridas para este efeito são a adsorção do polímero na superfície dos grãos do cimento, dificultando o contato com a água e a dissolução dos compostos do cimento, o aumento da viscosidade da fase líquida e a ocorrência de interações entre os íons e os aditivos.

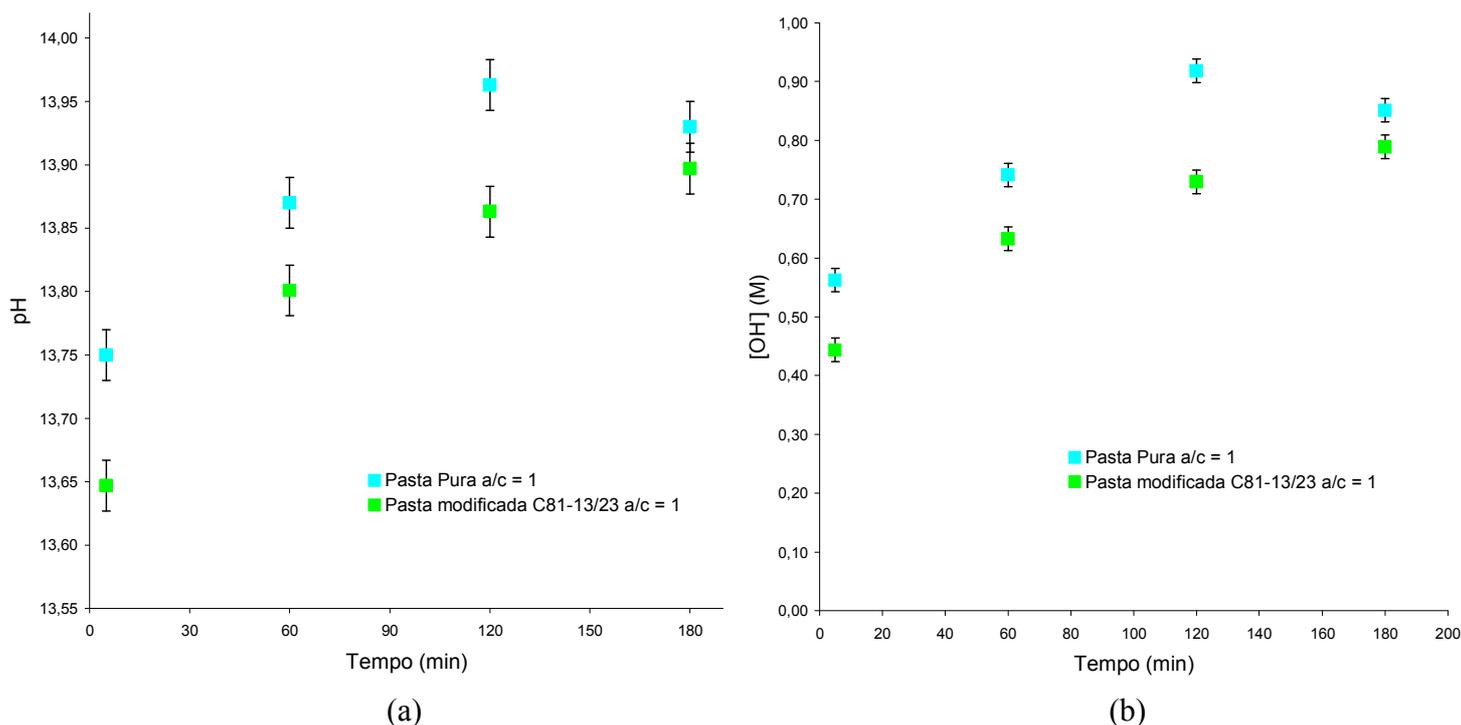


Figura 5.69 – Medidas de pH (a) obtidas e concentração de íons  $\text{OH}^-$  correspondente (b) a partir das pastas de cimento puro e modificada determinadas em mesma temperatura (barra de erro = desvio padrão,  $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ).

A Figura 5.70 apresenta os espectros obtidos após a subtração dos correspondentes às pastas modificada e pura nos diferentes tempos de avaliação para estimativa do grau de hidrólise (Figura 5.71) utilizando a Equação 5.8. Estas curvas apresentam aspecto similar às verificadas anteriormente na Figura 5.66 e os resultados de variação do grau de hidrólise verificam os valores teóricos para a faixa a concentração de hidroxilas determinada. Conforme também observado para os extratos analisados da pasta modificada com S80-9/10, a taxa inicial de conversão de grau de hidrólise/tempo é menor do que a verificada para as soluções de PVA com NaOH porque nestas últimas os íons estão prontamente disponíveis enquanto que nas pastas existe a necessidade da ocorrência de dissolução dos compostos do cimento e início da hidratação para que os íons estejam em solução.

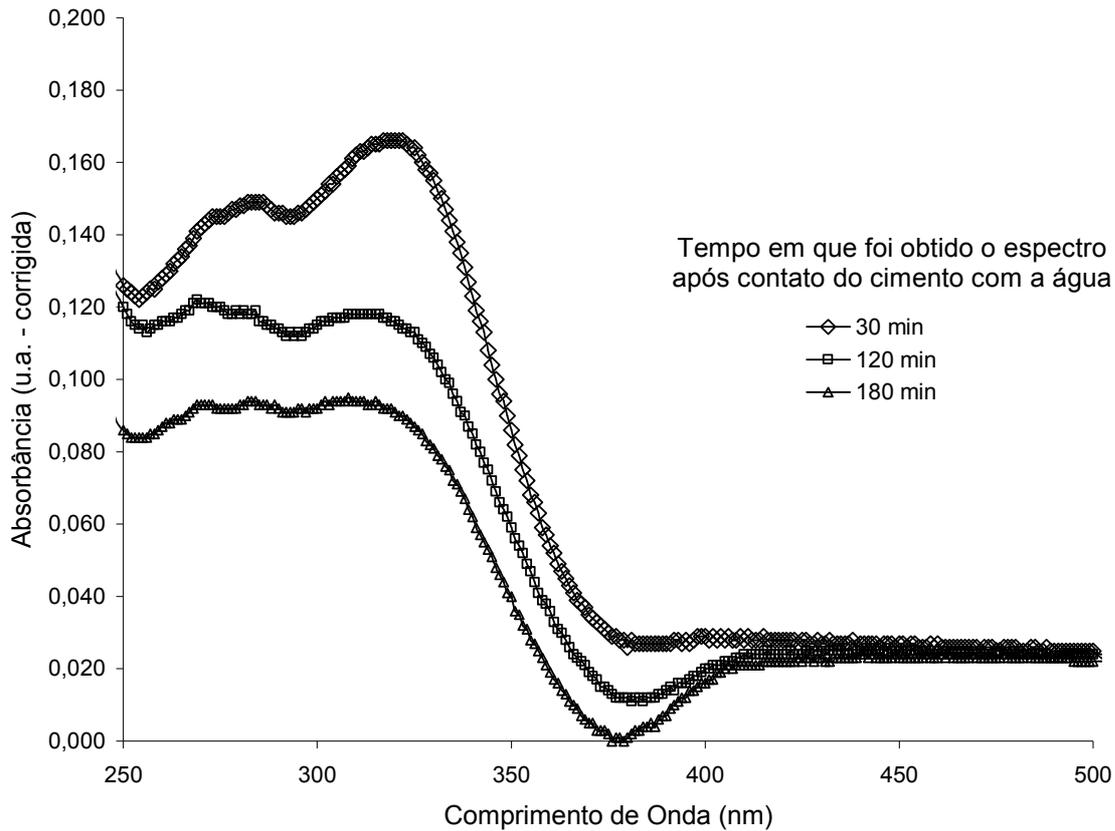


Figura 5.70 - Curvas de absorvância em função do comprimento de onda verificadas após a subtração do espectro da pasta de modificada com C81-13/23 do correspondente à pasta de referência.

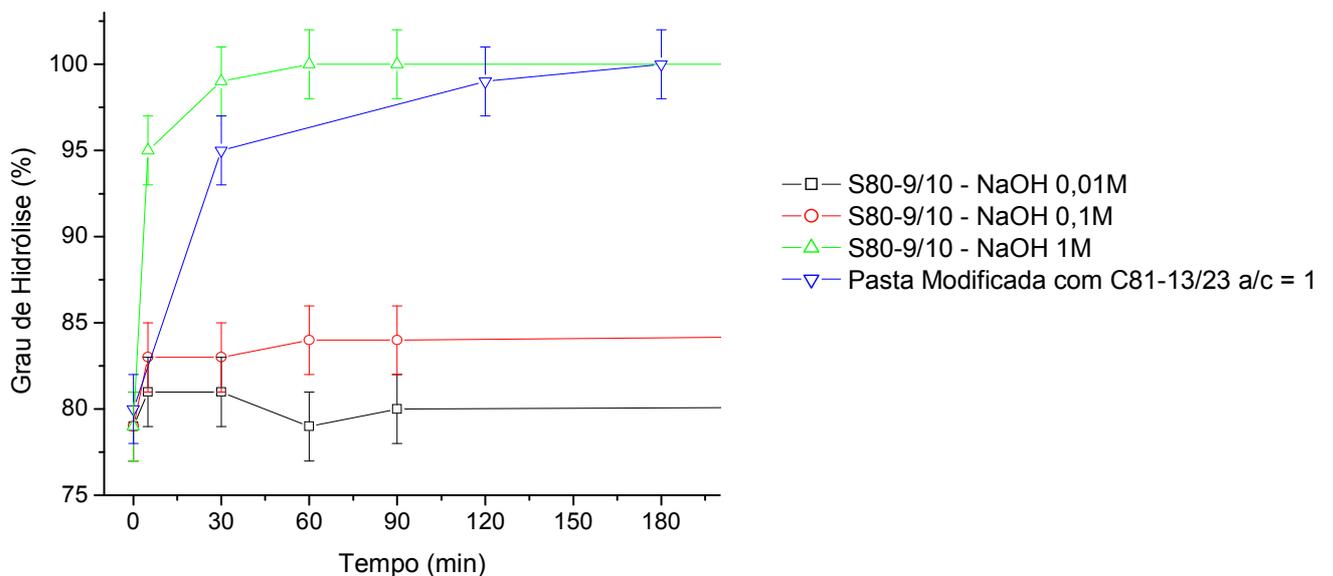


Figura 5.71 – Medida da hidrólise do PVA em pasta modificada com o polímero C81-13/23 comparado com a hidrólise do polímero em solução de NaOH.

As diferenças observadas para os graus de hidrólise para das duas pastas modificadas (em 30 minutos 87% para a pasta com S80-9/10 e 95% para a pasta com C81-13/23) pode ser especialmente atribuída à menor concentração de hidroxilas na pasta com S80-9/10 devido ao menor fator água/cimento. Para efeito de comparação, na Figura 5.72 estão mostrados resultados de pH para pastas puras do mesmo cimento com fatores água/cimento 0,6 e 1,0. Pode-se claramente verificar a redução da concentração de íons na solução quanto menor a quantidade de água (KEIZENBER et al., 1998). Para a pasta modificada com o PVA S80-9/10 esperam-se valores ainda menores pelo menor fator água/cimento (0,5) e pela adição do polímero, justificando o menor valor de GH estimado.

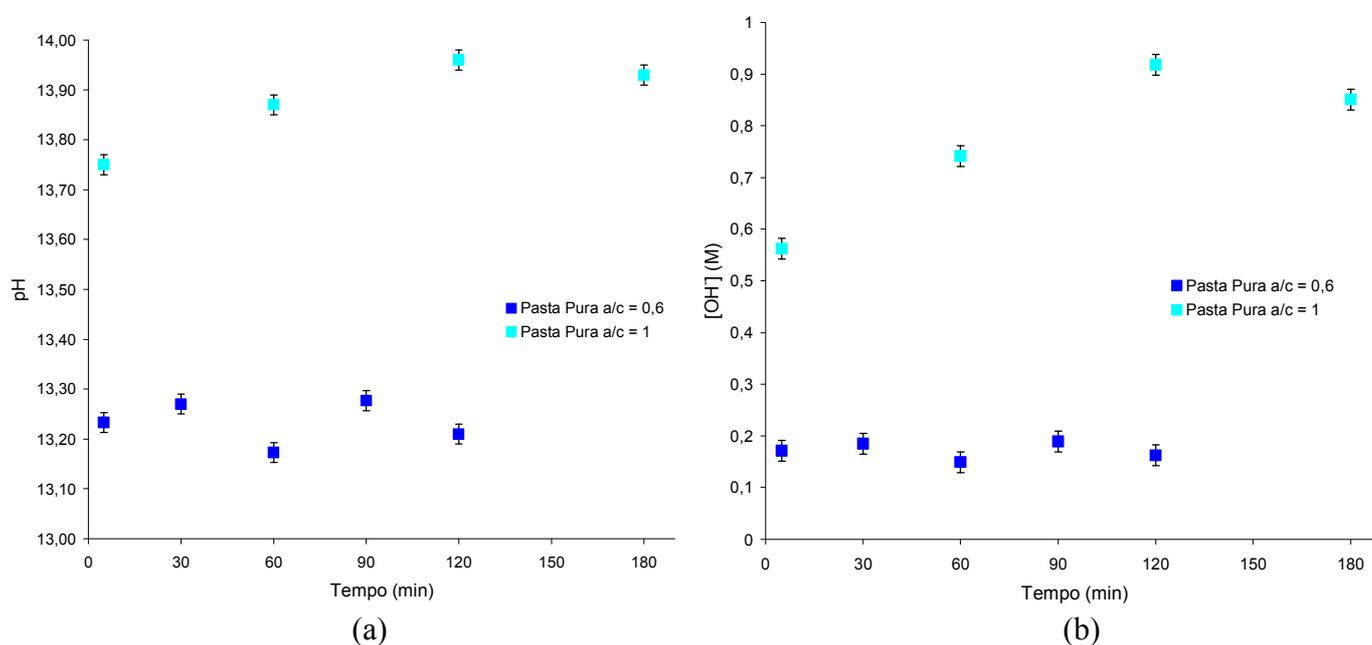


Figura 5.72 – Medidas de pH (a) e concentração de íons  $\text{OH}^-$  correspondente (b) obtidas a partir das pastas de cimento puro com diferentes fatores a/c determinadas em mesma temperatura (barra de erro = desvio padrão,  $T=(25\pm 2)^\circ\text{C}$ ).

Para pastas ( $a/c = 1$ ) preparadas com PVA de maior grau de hidrólise e tamanho de cadeia (e, conseqüentemente maior viscosidade da solução que será utilizada como água de amassamento da pasta (Tabela 4.2 do item 4.1.4)), os valores de pH medidos a partir do extrato do poro, juntamente com concentração de hidroxilas correspondente, estão mostrados na Figura 5.73. Pode-se claramente observar a menor concentração de íons  $\text{OH}^-$  disponíveis para a saponificação do PVA, esperando-se uma menor taxa e, possivelmente, extensão da reação. Deve-se enfatizar que estes valores foram obtidos para fator água/cimento bastante superior aos usualmente adotados em pastas

e argamassas, para viabilizar a extração da solução do poro, podendo-se esperar na prática limitação da saponificação em função das características do PVA e do sistema adotado.

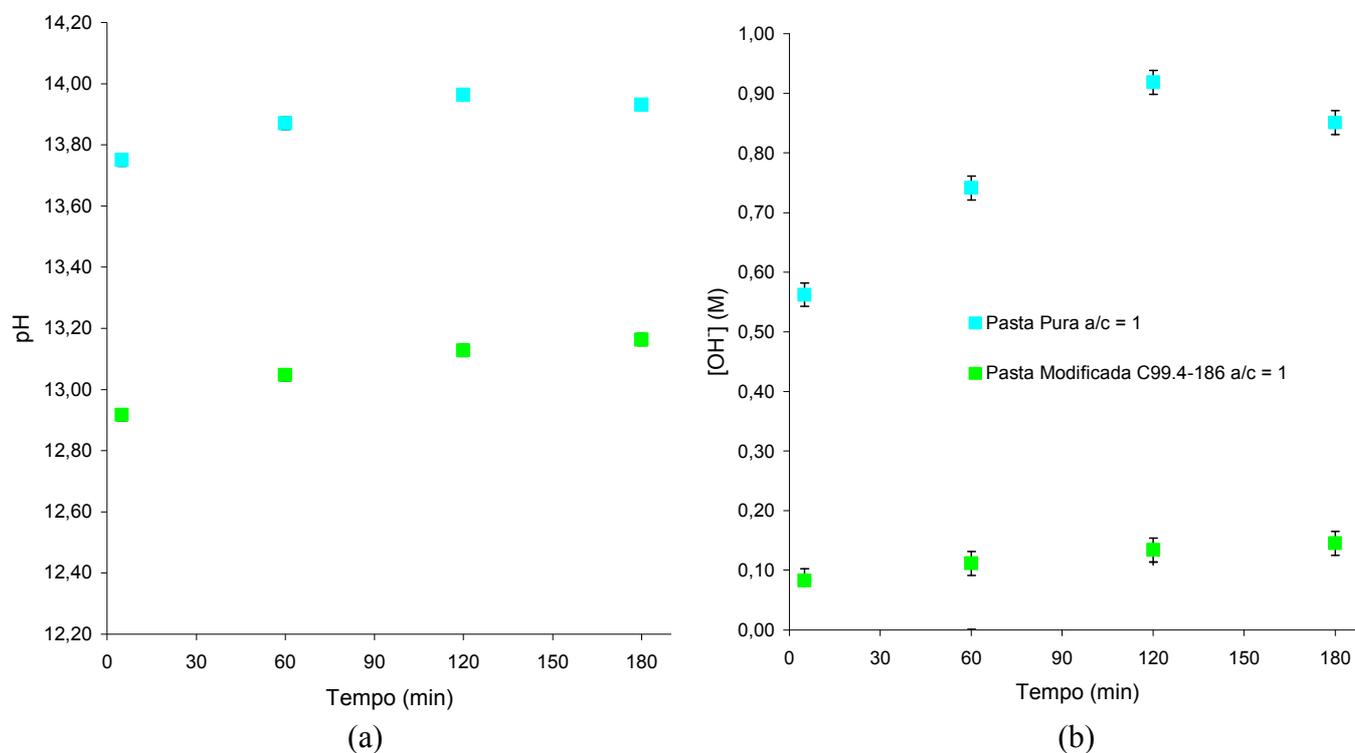


Figura 5.73 – Medidas de pH (a) e concentração de íons OH<sup>-</sup> correspondente (b) obtidas a partir das pastas de cimento puro e modificada com C99.4-186 com a/c = 1 determinadas em mesma temperatura (barra de erro = desvio padrão, T=(25±2)°C).

Em resumo, pode-se dizer que a metodologia proposta para avaliação da estabilidade do polímero em solução e em pastas de cimento foi bem sucedida, apresentando elevada correlação com os resultados teóricos. Na prática observa-se que a extensão e a cinética da saponificação dos grupos acetatos do PVA será bastante influenciada pelo grau de hidrólise inicial e pela viscosidade da solução utilizada como água de amassamento, devendo ser esperada baixa extensão de hidrólise para PVAs de elevada massa molar e grau de hidrólise e grande extensão para aqueles parcialmente hidrolisados e pequeno tamanho de cadeia.

### 5.2.2. Poli (etileno-co-acetato de vinila)

Os grupos acetato de vinila do copolímero EVA também estão sujeitos à ocorrência de hidrólise em meio alcalino, dependente do teor de acetato, da concentração da solução alcalina e da dimensão das microesferas do polímero em emulsão (FONSECA et al., 1991).

Os valores medidos para os pHs de emulsões produzidas pela dispersão dos EVAs em pó em água (5% p/v), foram de 4,40 para o RE5010 e de 8,35 para o DP88.

A emulsão do RE5010 se comporta como um ácido fraco, na medida em que, de acordo com a sua especificação, não contém solventes, plastificantes ou agentes formadores de filmes, apresentando apenas filler mineral, já identificado como caulinita, como agente anti-empolamento. A caulinita apresenta ligações covalentes fortes e difíceis de serem quebradas e, em meio aquoso, apenas adquirem carga elétrica superficial variável e dependente do pH da solução (BERTOLO, 2006). No pH verificado, 4,4, considerando os valores dos pontos isoelétricos citados na literatura, entre 3,3 e 4,6 (PARKS, 1967; BUCHANAN e OPPENHEIM, 1968; BERTOLO, 2006) pode-se afirmar que a carga na superfície será entre nula e positiva.

Considerando que o DP88 contém predominantemente calcita como agente anti-empolamento, o maior pH observado para a emulsão obtida a partir deste polímero pode ser explicado pela dissolução dos carbonatos em água que ocorre conforme a equação geral (Equação 5.14) (DERRUAU, 1988) que pode ser desdobrada em duas fases de acordo com as Equações 5.9 e 5.11 (CRISPIN, 1982; DERRUAU, 1988). O resultado global destas equações é o favorecimento da ocorrência de um meio alcalino.



Desta forma, de forma similar ao observado para o PVA, para o RE5010, a adição de base forte (NaOH) irá promover inicialmente a neutralização dos  $\text{H}^+$  em solução seguida da elevação do pH pela base em excesso. Para o DP88, toda a base adicionada será utilizada para a elevação do pH. Em seguida, os ânions  $\text{OH}^-$  disponíveis serão consumidos na hidrólise dos acetatos, conforme mostrado na Figura 5.74 levando à conversão dos acetatos em PVA transformando o copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila) em um terpolímero poli(etileno-ter-acetato de vinila-ter-álcool vinílico). Na Figura 5.75 está mostrada a mudança dos percentuais molares de cada um dos polímeros com o tempo.

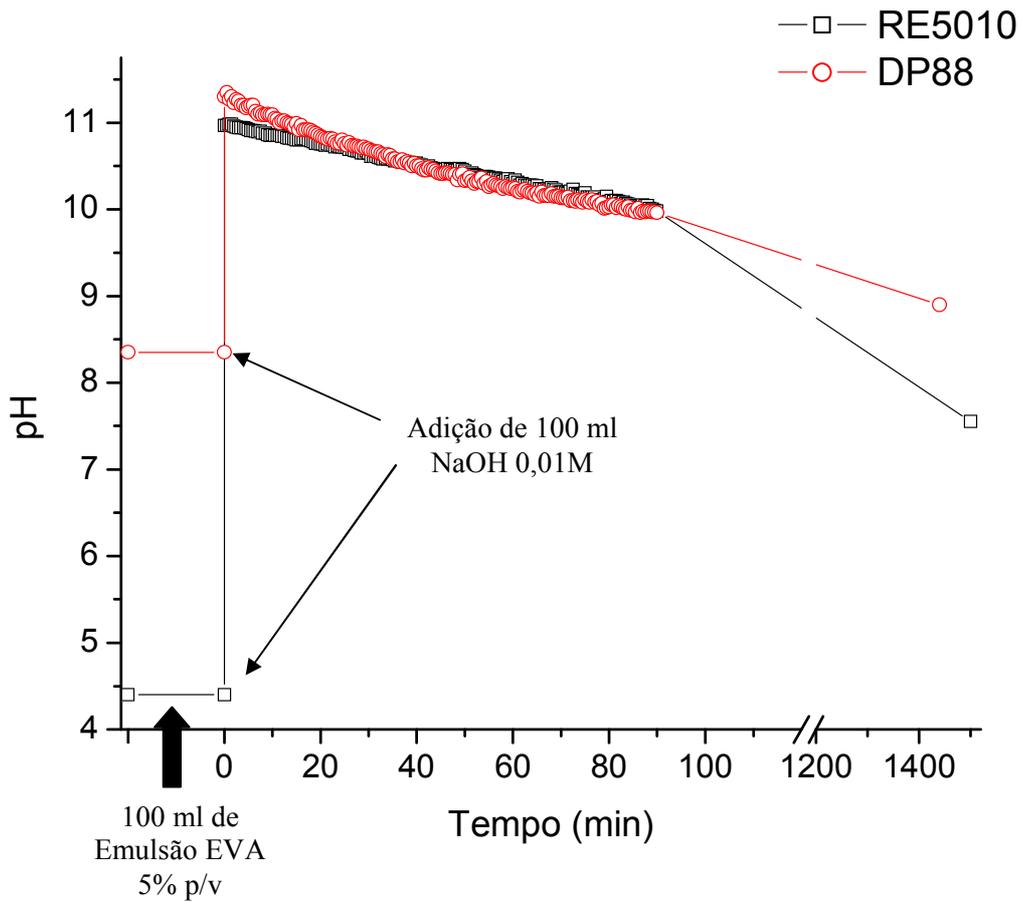


Figura 5.74 – Estudo do comportamento do EVA em solução de 0,01 M de hidróxido de sódio.

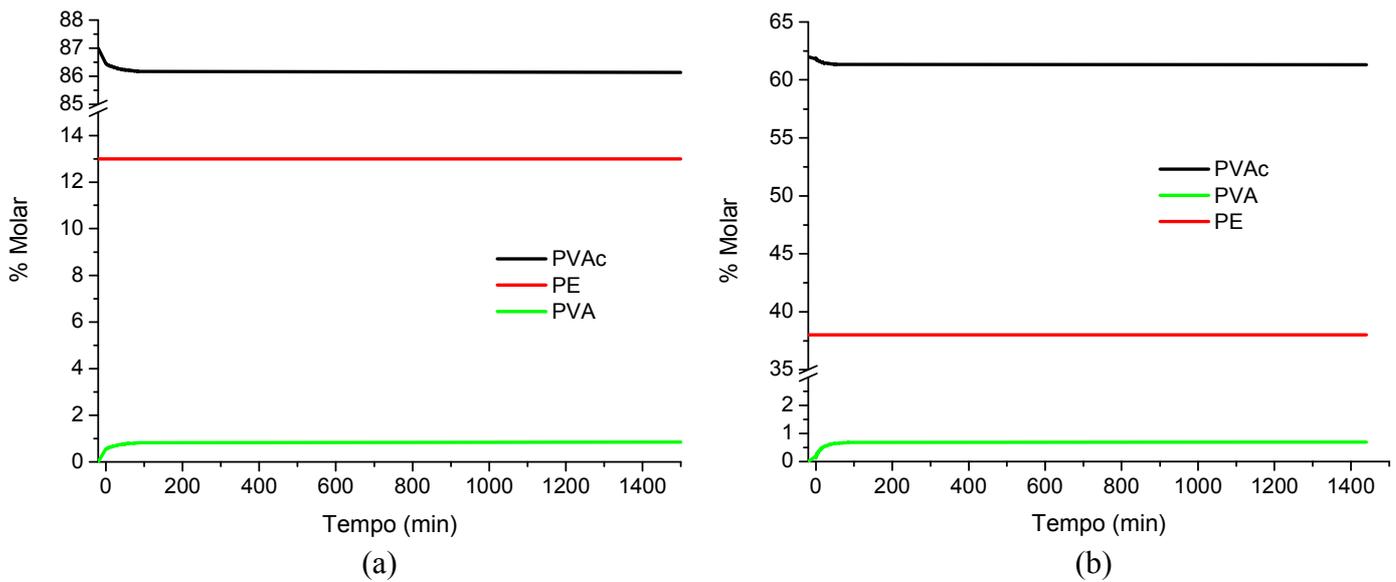


Figura 5.75 – Percentuais molares dos polímeros com o tempo após mistura com solução de NaOH 0,01 M. (a) RE5010 e (b) DP88.

Para os dois polímeros EVA em estudo, a taxa de conversão foi pequena e limitada pela quantidade de hidroxilas adicionadas ao sistema (Figura 5.75). No entanto, os valores obtidos foram similares aos esperados quando se realiza a análise teórica a partir dos pHs iniciais das emulsões e das soluções de NaOH, conforme mostrado na Figura 5.76. De forma similar ao realizado para o PVA, devido à boa aproximação entre os resultados práticos e os simulados, foram calculados os percentuais molares de cada um dos polímeros para as quantidades de hidroxilas correspondentes a soluções de NaOH 0,1 M e 1 M cujos resultados estão apresentados na Figura 5.77.

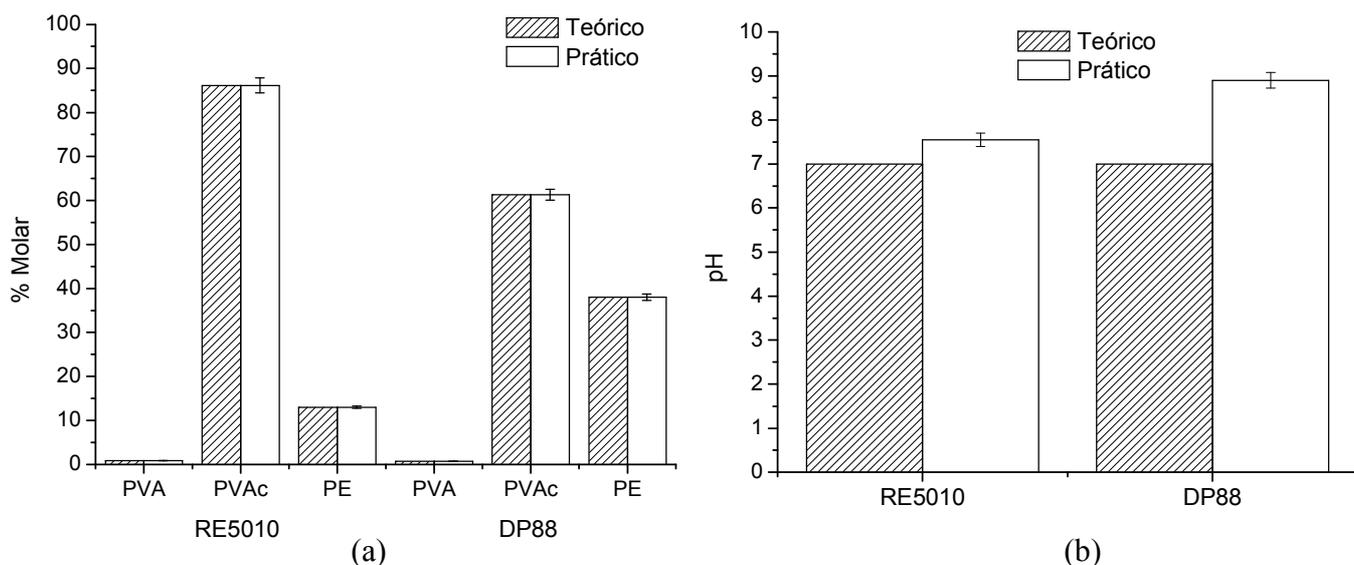


Figura 5.76 - Comparação dos resultados teóricos e práticos do estudo da hidrólise do EVA em solução de NaOH 0,01M (barra de erro = 2% do valor medido). (a) Percentuais Molares e (b) pH.

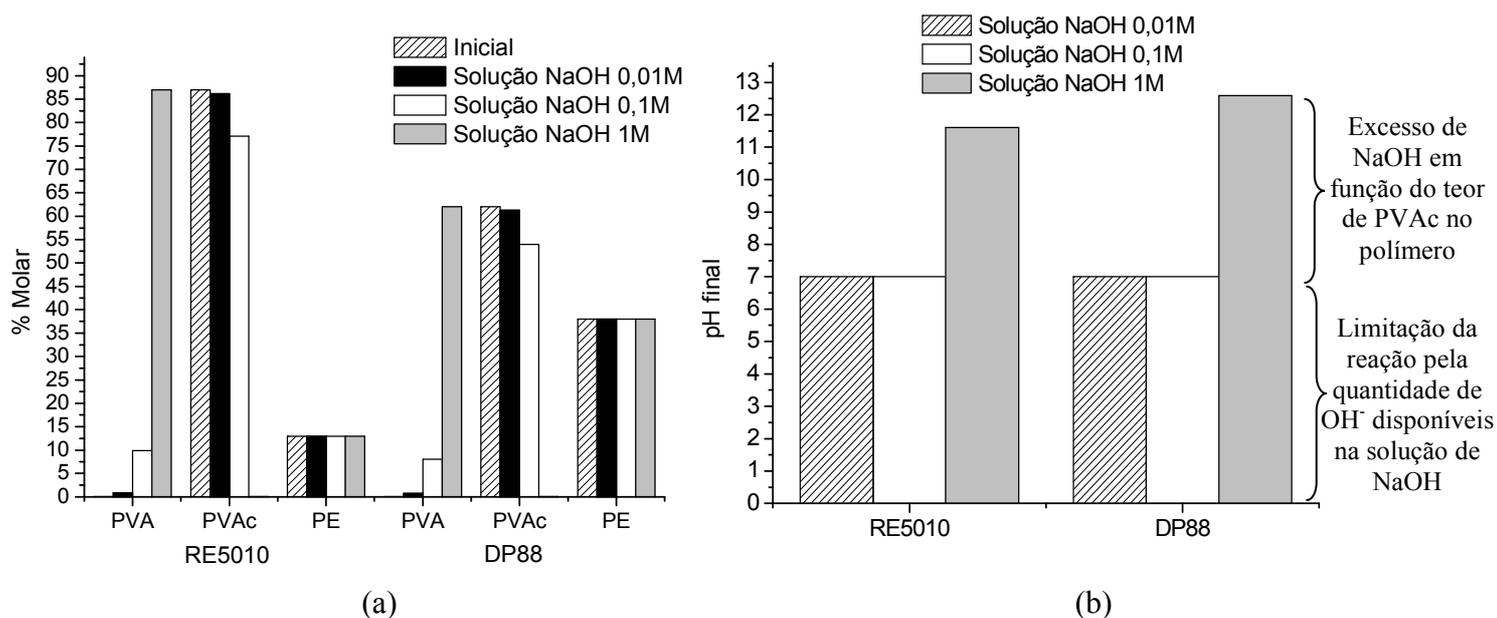


Figura 5.77 – Resultados teóricos finais para os valores dos percentuais molares (a) e pHs (b) para as emulsões de EVA em estudo tratadas com soluções de NaOH de concentrações crescentes.

O acompanhamento da hidrólise dos grupos acetatos pode ser feito através de espectroscopia de infravermelho, conforme mostrado na Figura 5.78 que contém espectros obtidos a partir de filmes moldados a partir da emulsão original (Figura 5.78a) e da mistura do EVA DP88 com solução de hidróxido de sódio 0,01M após 24 horas (Figura 5.78b). Nestes espectros pode-se observar uma pequena redução dos picos associados aos acetatos, bem representado pelo pico em  $1742\text{ cm}^{-1}$ , e o aparecimento de picos relacionados ao PVA. Além disso, identifica-se a ocorrência de pico em  $1560\text{ cm}^{-1}$  para a amostra em contato com a solução de hidróxido de sódio. As bandas de infravermelho com frequências entre  $1558$  e  $1568\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença do íon carboxilato confirmando que houve a hidrólise alcalina do grupo acetato (SILVA e RONAN, 2001).

Baseado nestes resultados, confirma-se a hidrólise dos grupos acetato do EVA em meio alcalino e estabelece-se que razão da intensidade entre os picos  $1560\text{ cm}^{-1}$  e  $1742\text{ cm}^{-1}$  pode ser utilizada como uma medida da extensão da hidrólise alcalina do EVA: quanto maior o quociente, maior a extensão da hidrólise verificada.

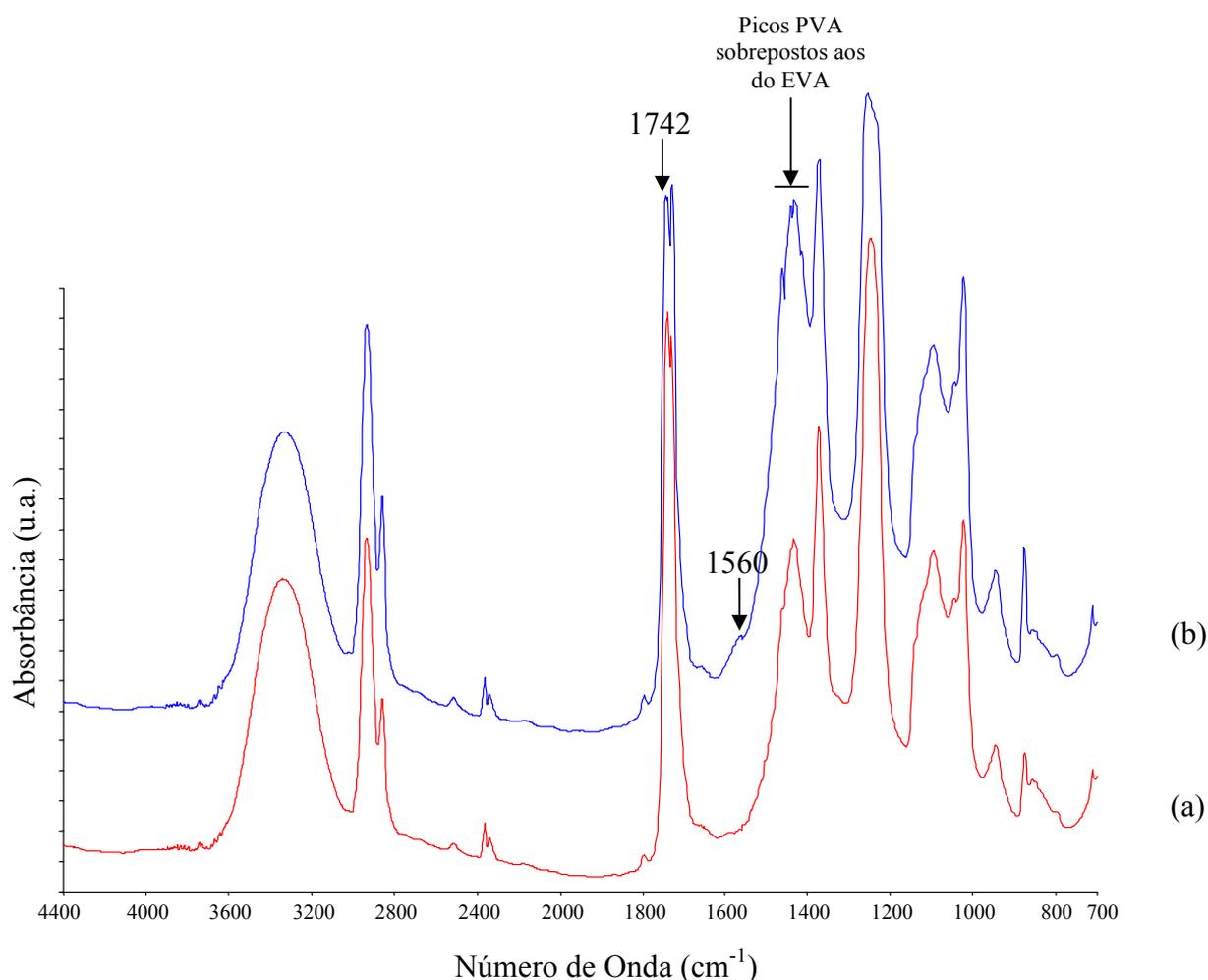


Figura 5.78 – Espectros de infravermelho obtidos para o látex DP88 antes (a) e após contato com solução de NaOH 0,01 M por 24 horas (b).

### **5.3. ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES DE CIMENTO MODIFICADAS COM PVA**

Após verificar a instabilidade dos polímeros em estudo na solução alcalina característica dos sistemas cimentícios, outro aspecto importante é avaliar como o polímero interage com os grãos do cimento nas pastas e argamassas no estado fresco. As características reológicas das suspensões, pastas e argamassas influenciam diretamente o preparo e aplicação destes produtos.

A organização interna dos sistemas cimento-água ou cimento-água-polímero define a natureza das interações entre os grãos do cimento e a intensidade das forças a serem vencidas quando do espalhamento da argamassa e assentamento da placa cerâmica determinando aspectos cruciais como quantidade de água de mistura, extensão da aderência e gradientes de *a/c*.

#### **5.3.1. Estudo de Sedimentação**

A curva de sedimentação obtida para o cimento sem qualquer aditivo pode ser visualizada na Figura 5.79. A curva é característica para sistemas floculados/coagulados, situação usualmente verificada para suspensões de cimento com frações de sólidos elevadas (YANG et al., 1997; NACHBAUR et al., 1998). Para sistemas floculados/coagulados como este, os flocos sedimentam com velocidade relativamente elevada, o que é visualizada como uma frente de sedimentação que se desloca a partir da superfície do líquido para baixo deixando o líquido acima dela límpido e sem partículas como pode ser visualizado nas fotografias que acompanham a curva de sedimentação da Figura 5.79 e foi esquematicamente representado na Figura 4.5 (item 4.5).

Estudos teóricos de sistemas cimentícios (YANG et al., 1997) confirmam os resultados verificados na prática de floculação/coagulação das suspensões. Inicialmente, observa-se que os grãos do cimento, como todos os materiais em geral, apresentam ligações incompletas na superfície contribuindo para a presença de cargas superficiais. Segundo YOSHIDA et al. (2002), a combinação de fases que compõem o cimento apresenta um potencial zeta médio negativo ( $< -30$  mV em pH maiores que 12) apesar de os compostos apresentem potenciais zeta diferentes, com os silicatos de cálcio ( $C_2S$  e  $C_3S$ ) apresentando cargas negativas enquanto que o  $C_3A$  e  $C_4AF$  possuem cargas positivas.

Quando o cimento é adicionado na água, um novo mecanismo de desenvolvimento de cargas na superfície dos sólidos ocorre, a dissolução dos sólidos, que além de influenciar as cargas superficiais também introduz íons na solução alterando a sua força iônica (RILEY e SKIRROW,

1975). O contato dos silicatos com a água resulta na hidroxilação superficial das partículas de silicato e na sua dissolução resultando em íons cálcio e hidroxilas em solução. Além destes, considerando a presença dos outros componentes do cimento, íons monovalentes de sódio e potássio e divalentes dos sulfatos também são verificados (HOPPE et al., 2005; POWERS, 1968) praticamente desde o contato do cimento com a água permanecendo praticamente constante nos próximos 150 min (ABDELRAZIG et al., 1999; THOMAS et al. 2003; TAYLOR, 2003).

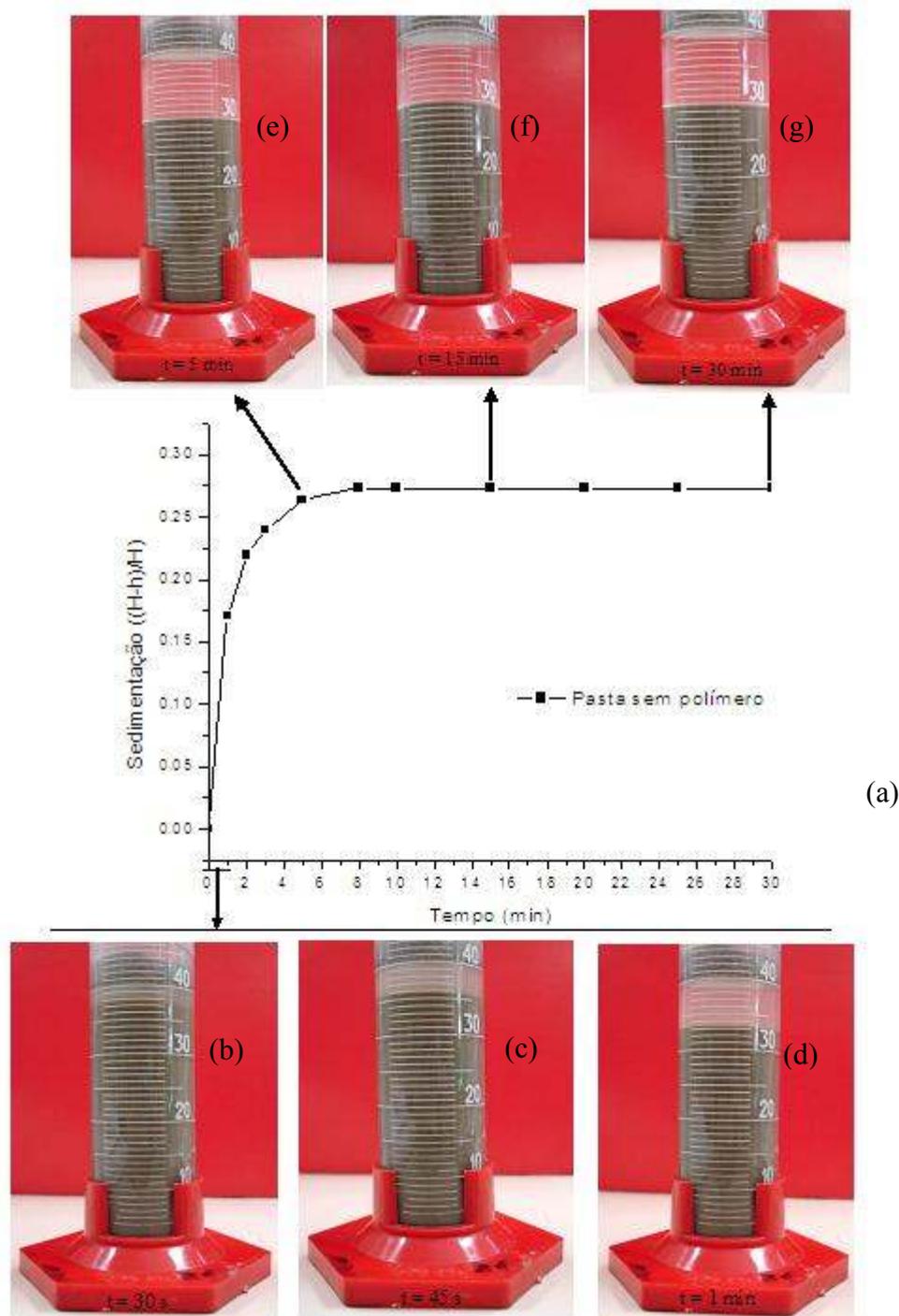


Figura 5.79 – Curva de sedimentação obtida para o cimento CC (a) com imagens correspondentes aos tempos de (b) 30 s, (c) 45 s, (d) 1 min, (e) 5 min, (f) 15 min e (g) 30 min.

Na superfície potencialmente negativa dos grãos de cimento, uma vez que os silicatos de cálcio constituem a maior parte dos grãos do cimento Portland, os íons cálcio são fortemente adsorvidos, abaixando o potencial da superfície e podendo, inclusive, inverter a carga no plano de cisalhamento, resultando em um potencial zeta positivo. No momento em que o potencial zeta é nulo, espera-se uma coagulação máxima pela ausência das forças de repulsão eletrostática (NEUBAUER et al., 1998; JIANG et al., 1995). Os íons cálcio, portanto, podem ser considerados íons determinadores de potencial (PDI – *Potential Determining Ions*) nos sistemas cimentícios sem quaisquer adições de aditivos e eletrólitos. Na literatura consultada os valores para o potencial zeta obtidos variaram entre – 5 mV e 11 mV para pastas puras (POWERS, 1968; YANG et al., 1997; PARKS, 1975).

A indicação de que o potencial desenvolvido nos grãos de cimento não é suficiente para promover desagregação dos grãos com a formação de um sistema disperso pode vir de dados práticos, uma vez que se considera que desagregação não é observada em situações de potencial zeta menores que 25 mV, inferior aos valores anteriormente obtidos nas pastas (REED, 1995). Além disso, estimativas utilizando a força iônica de suspensões cimentícias, juntamente com outras considerações, permitiram identificar as pastas de cimento como suspensões coaguladas, uma vez que a força iônica obtida era acima da concentração crítica necessária para coagulação (YANG et al. 1997).

O uso de aditivos e polímeros pode alterar o estado de floculação do cimento e de outras suspensões. No caso em estudo, a adição de PVA nas suspensões de cimentos não alterou o estado de floculação da suspensão cimentícia como pode ser visualizado nas curvas de sedimentação para as pastas modificadas com os PVAs em estudo em diferentes proporções p/c (Figura 5.80).

A análise destas curvas de sedimentação permite as seguintes considerações:

- Em todas as situações avaliadas, o volume do sedimento obtido para as suspensões com adição de PVA, após estabilização, foi maior que o previamente obtido para sedimentação com água deionizada. O volume (e altura h) do sedimento está indicado nas curvas indiretamente através do parâmetro *Sedimentação* (Equação 4.5), sendo tanto maior quanto menor o valor obtido para a *Sedimentação*;
- Observa-se que um mesmo valor de sedimentação é atingido inicialmente pela suspensão em água, seguida pela suspensão a 0,5%, 1% e 2%;

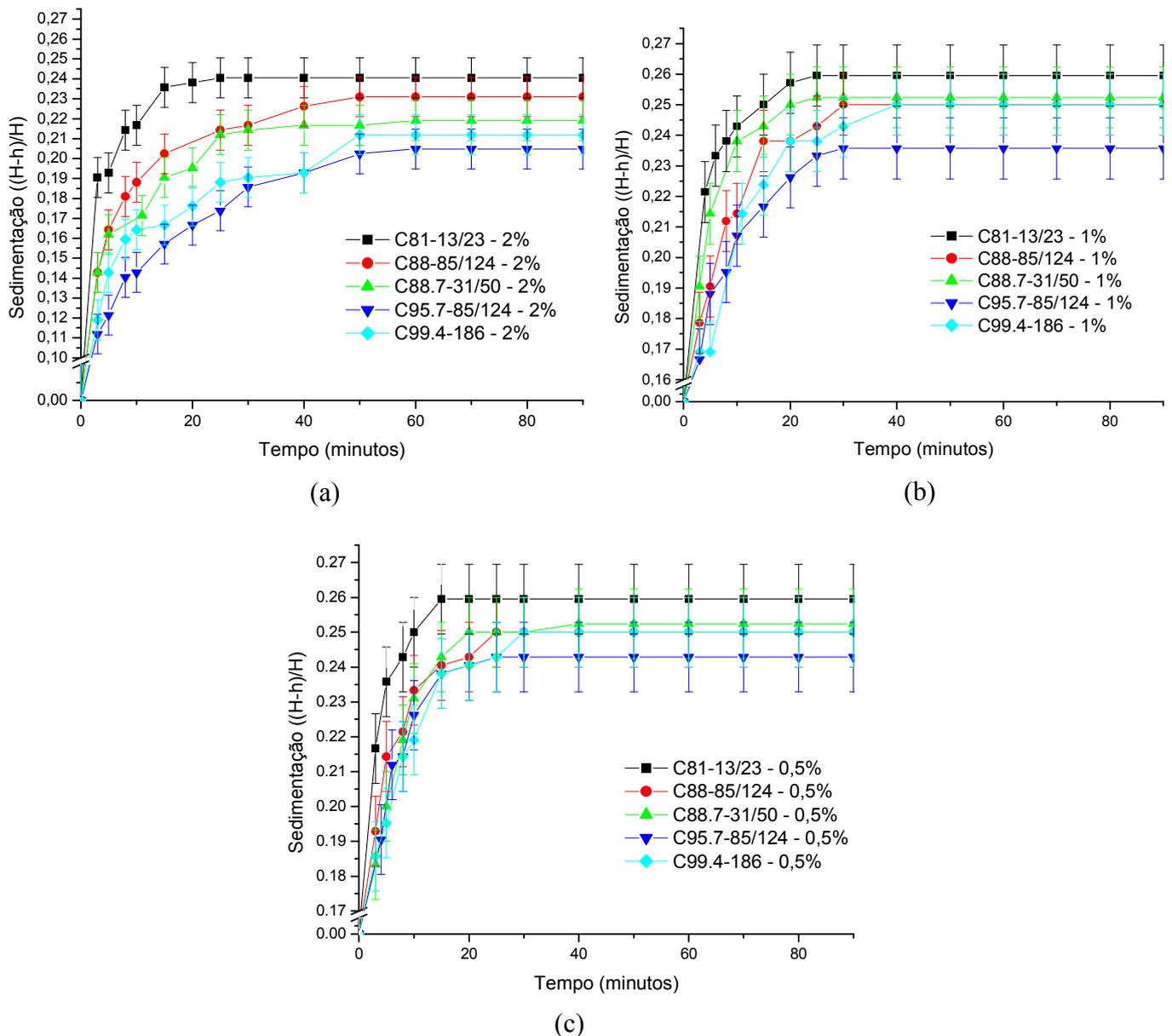


Figura 5.80 – Curva de sedimentação para o cimento CT para os diferentes PVAs na concentração p/c de 2,0% (a), 1,0% (b) e 0,5% (c).

- Para os casos extremos de quantidade de cadeias (maior razão p/c) e tamanho das cadeias (maior Mw) foram obtidas as maiores diferenças no volume do sedimento, especialmente em maiores concentrações;
- O volume do sedimento para as concentrações p/c iguais a 0,5% e 1,0% foram praticamente coincidentes para um mesmo PVA e sempre inferiores à observada para a concentração de polímero 2,0%.

A justificativa para a primeira consideração está associada com a presença de polímero nas suspensões. Na medida em que os polímeros adotados apresentam elevadas massas molares,

qualquer que seja a forma que o polímero atue na suspensão (dispersando ou floculando) ele estará envolvendo, mesmo que parcialmente, as partículas, ocupando espaço entre elas. Isto pode ser visualizado na configuração obtida para o volume de sedimento com o polímero C88.7-31/50 nas diferentes proporções conforme mostrado na Figura 5.81. Pode-se observar, inclusive, nas curvas obtidas, uma tendência de aumento do volume do sedimento com o aumento do tamanho da cadeia do polímero.

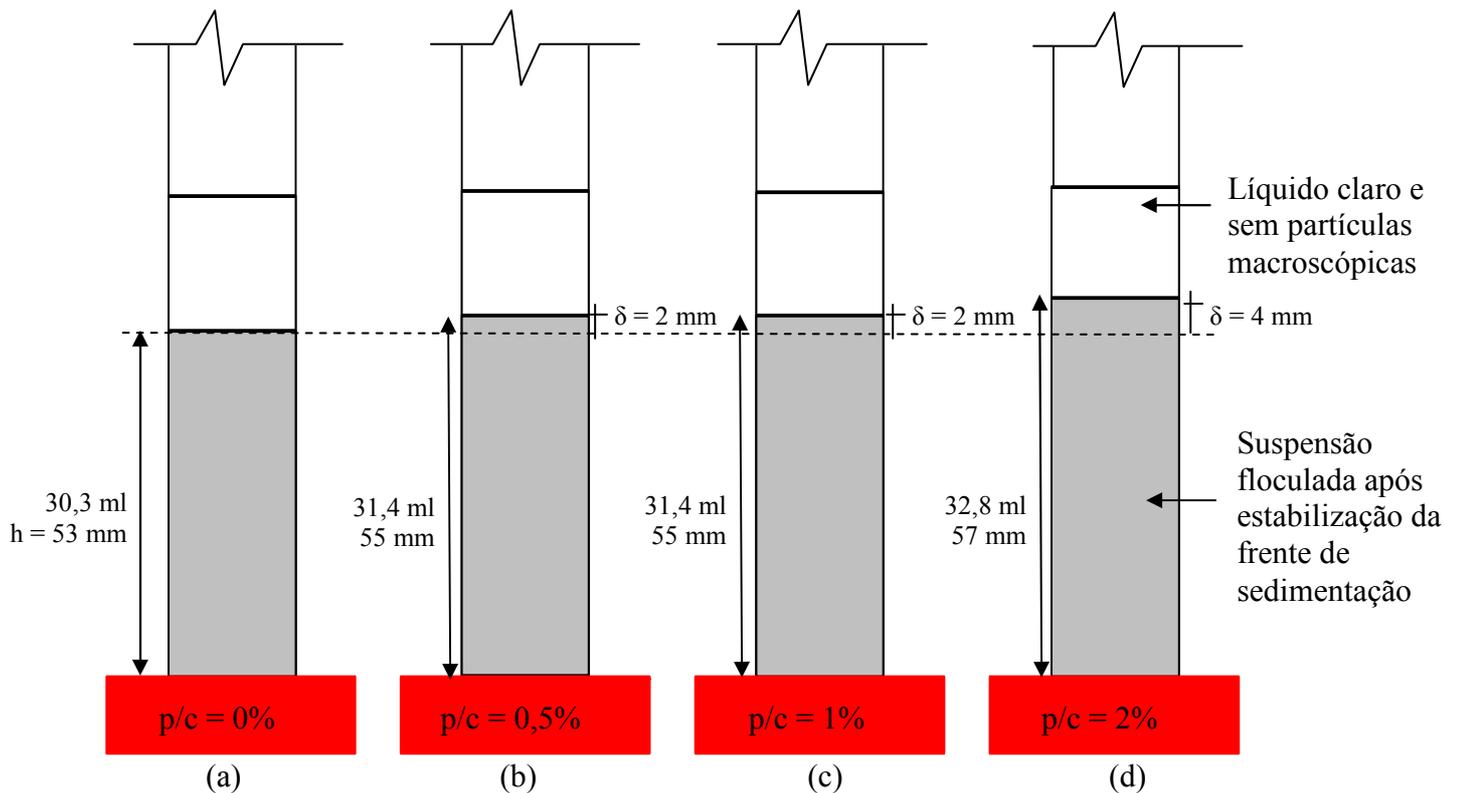


Figura 5.81 – Volumes de sedimento pela adição de polímero (neste caso C88.7-31/50) nas suspensões cimentícias sem polímero (a) e com p/c = 0,5% (b), 1,0% (c) e 2,0% (d) (fora de escala).

A segunda consideração é explicada pelo aumento da viscosidade do meio líquido pela adição do polímero, tanto maior quanto o teor de polímero em solução. Desta forma, uma vez que o tempo de queda de uma partícula em um meio qualquer é diretamente proporcional à viscosidade do meio, espera-se que o movimento em um meio mais viscoso seja mais lento.

Apesar dos casos extremos de tamanho de cadeia mostrar que a  $M_w$  do PVA é o fator determinante do volume do sedimento (terceira consideração), em cada caso, no entanto, o valor final do sedimento é função da condição de equilíbrio atingida definida pelo pH da solução, pelo grau de hidrólise final, pelo tamanho da cadeia de PVA e pela concentração de íons do cimento e de acetatos em solução. O pH do sistema é especialmente dependente do tamanho da cadeia do PVA,

mas também define a extensão com que a reação de saponificação irá ocorrer (item 5.2 anterior). Além disso, as hidroxilas, responsáveis pelo pH, também atuam dificultando a adsorção do PVA na superfície do cimento uma vez que para elevados valores de pH observam-se cátions hidratados adsorvidos na superfície negativamente carregada dos compostos do cimento dificultando a sua aproximação (SO et al., 2001). A hidrólise do PVA não afeta o valor da força iônica da suspensão uma vez que para cada íon acetato liberado na solução um íon hidroxila é retirado para formação do poli(álcool vinílico) mantendo-se o equilíbrio. No entanto, como os íons acetatos ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) são maiores que os  $\text{OH}^-$ , acredita-se que eles vão atuar dificultando a adsorção do polímero na superfície do cimento, como já comentado para os  $\text{OH}^-$ . Desta forma, apesar dos diferentes fatores que contribuem para o volume de equilíbrio do sedimento, o tamanho da cadeia pode ser considerado o mais importante tanto porque ele afeta diretamente outros fatores, quanto as dimensões das cadeias do PVA em solução são bastante superiores às dos raios dos íons que atuam em conjunto (ver discussão sobre o tamanho da cadeia dos polímeros no item a seguir).

Baseado nos resultados e considerações anteriores, propõe-se um modelo para a flocculação das pastas cimentícias que verifica os volumes de sedimentos praticamente idênticos para as proporções de polímero 0,5% e 1% para um mesmo PVA (GH e Mw) e maiores volumes para p/c igual a 2%. Quando da adição de 0,5% de polímero, acredita-se que as cadeias presentes ocupam sítios de adsorção na superfície dos grãos, não sendo suficientes para envolver todas as partículas de cimento, mas sendo capazes de estabelecer pontes entre elas definindo um espaçamento entre os grãos. Nas suspensões mais concentradas em PVA (p/c = 1%), mais cadeias poliméricas estão disponíveis ocupando mais sítios na superfície dos sólidos do que anteriormente observado, mas mantendo o mesmo mecanismo e conseqüente espaçamento entre os grãos. A quantidade de polímero em ambas as situações seria suficiente para recobrir apenas parte e no máximo todos os sítios de adsorção disponíveis na superfície dos sólidos. Na situação correspondente à concentração de 2%, as moléculas de PVA seriam capazes de adsorver em todos os sítios disponíveis e ainda seriam observadas interações entre as moléculas de PVA entre si através de ligações de hidrogênio que podem se estabelecer entre estas cadeias devido ao seu elevado caráter polar (Figura 5.82).

Informações que corroboram com este modelo proposto estão anotadas na sequência:

- Os PVA podem ser considerados polímeros multipolares devido aos grupamentos  $-\text{OH}$  presentes nos monômeros. Neste tipo de moléculas, ligações multipontos podem ser

desenvolver entre partículas e o polímero, bem como interações intra e intermoleculares, que são capazes de produzir uma cobertura completa da superfície (LEJA, 1982; REED, 1995);

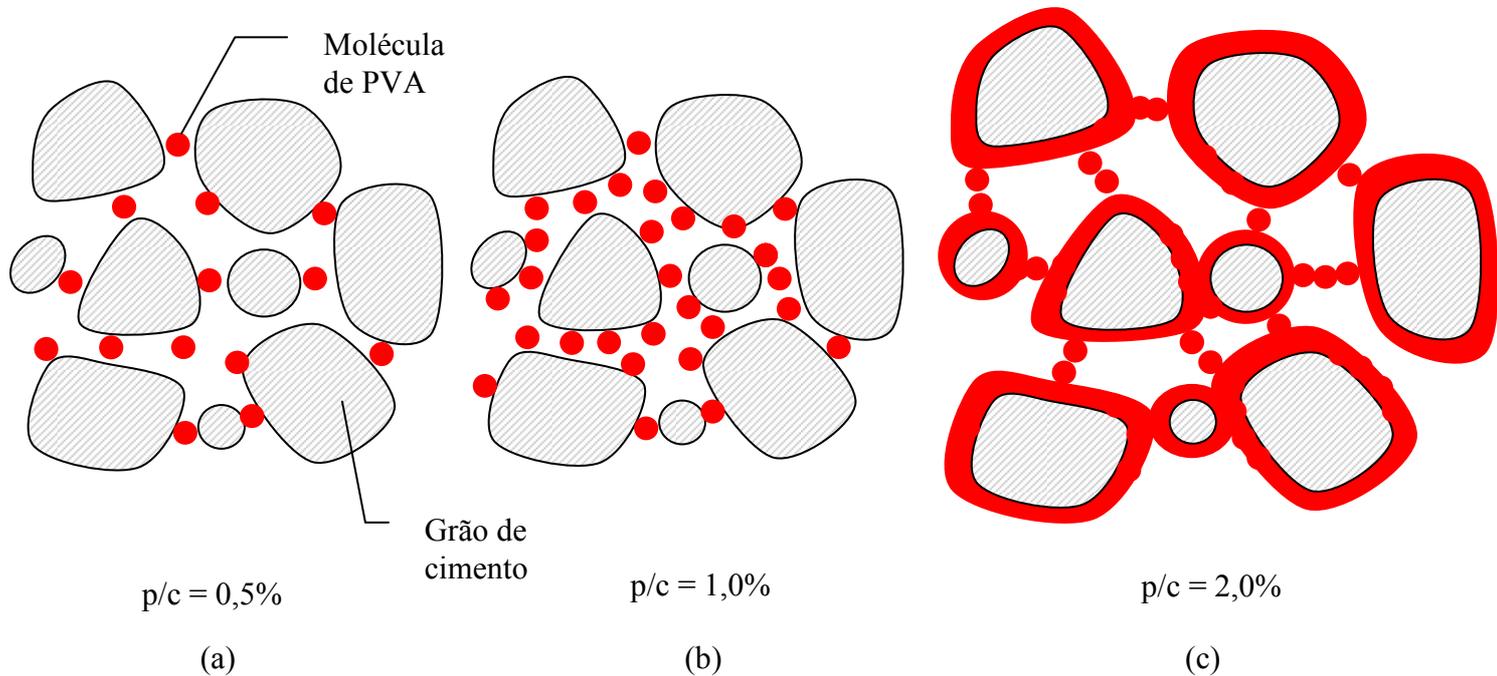


Figura 5.82 – Modelo esquemático para a flocculação para teores de p/c iguais a 0,5% (a), 1,0 % (b) e 2,0% (c) (sem escala).

- Segundo WALLSTROM et al. (2004), o PVA é um polímero que induz a flocculação através de mecanismo de ponte, ao contrário de outros polímeros que atuam através do mecanismo de flocculação por depleção;
- Estudos de adsorção com o PVA mostram que eles são capazes de adsorver nos silicatos tanto nos grupos silanol (Si-OH) da superfície dos sólidos, através de ligações de hidrogênio utilizando o seu grupamento hidroxila, quanto nos grupamentos hidrofóbicos siloxano (Si-O-Si), através dos radicais acetato. Considerando o processo de dissolução que se desenvolve na superfície do cimento em contato com a água, previamente descrito, sítios silanóis estão disponíveis para adsorção (RACHAS et al., 2000; SO et al., 2001; SJOBERG et al., 1999).

Uma outra análise importante para endossar o modelo foi a avaliação da capacidade de cobertura dos grãos de cimento com o polímero adicionado. Neste sentido, foi feita, inicialmente, a estimativa do tamanho da espiral aleatória que o polímero assumiria como conformação em solução. Considerando de forma bastante simples, um primeiro valor pode obtido através do cálculo da distância média entre as extremidades de cadeias ( $r$ ) através da Equação 5.12 (ORÉFICE, 2003):

$$r = \ell * \left( \frac{MM}{MMi} \right)^{1/2} \quad (5.12)$$

onde: MM = massa molar do polímero;  
MMi = massa molar do monômero;  
 $\ell$  = tamanho da unidade de repetição.

Para o polímero C88-31/50, que apresenta grau de hidrólise 88%, adotando um tamanho de cadeia médio de 40000 g/mol, e tamanho da unidade de repetição,  $\ell$ , igual 6 Å, obteve-se um valor de r de 17,5 nm (Figura 5.83), excluindo efeitos de temperatura, rotação restrita, volume excluído e interação com o solvente.

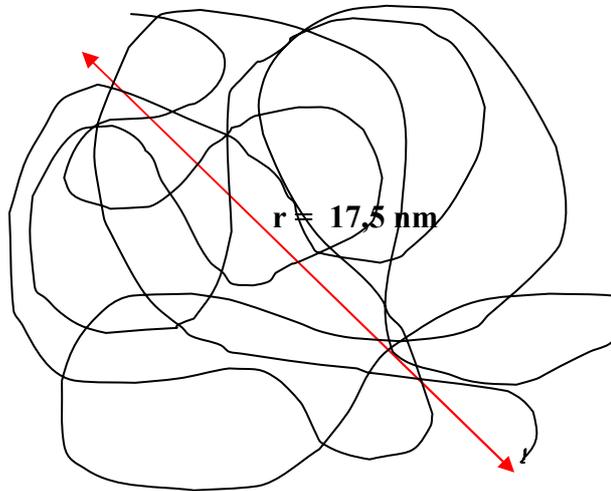


Figura 5.83 – Estimativa do tamanho da espiral aleatória associada à conformação do polímero em solução pela distância média entre as extremidades (r).

Na literatura (MONDAIN-MONVAL et al., 1998) foi obtido resultado relativo a um polímero de mesmo grau de hidrólise e  $M_w = 55000$  g/mol, indicando que a espessura da camada de PVA na superfície do sólido era de 9 a 11 nm e que este valor era da ordem do raio de gição das cadeias em solução. A partir deste dado foi possível avaliar o valor de r através da Equação 5.13, obtendo-se um valor de  $r = 24,5$  nm, quando se considera um raio de gição ( $R_g$ ) de 9 nm.

$$R_g^2 = \frac{1}{6} * r^2 \quad (5.13)$$

O aumento do valor de r quando comparados os valores obtidos através da espiral aleatória simples e através do raio de gição refletem especialmente o efeito da adição do solvente. A água, conforme verificado pela solubilidade do PVA neste meio e pelo comportamento de inchamento

previamente identificado, atua expandindo as cadeias pela tendência de maximização das interações polímero solvente (ORÉFICE, 2003).

Baseado nestes resultados, estimando-se o volume ocupado por uma cadeia de PVA como sendo o correspondente a uma esfera de raio igual a 24,5 nm obtém-se um volume de 7700 nm<sup>3</sup>/cadeia. Com este dado pode-se propor avaliar o volume ocupado pelas cadeias poliméricas nas soluções de PVA de diferentes concentrações, conforme resumido na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Volume ocupado pelas cadeias poliméricas.

Concentração do polímero, em peso, na solução aquosa (%)	Número de cadeias de PVA	Volume ocupado pelas cadeias (cm <sup>3</sup> )	Volume ocupado pelas cadeias/volume de líquido na solução (%)
0,5	2,26 x 10 <sup>18</sup>	17	57
1,0	4,52 x 10 <sup>18</sup>	34	<b>113</b>
2,0	9,03 x 10 <sup>18</sup>	70	<b>230</b>

A partir dos valores obtidos, verifica-se que para a menor concentração de polímero, as cadeias ocupam aproximadamente cerca de 50% do sistema aquoso, enquanto que para as demais concentrações o volume ocupado pelas cadeias seria superior ao volume de água presente na suspensão. A partir destes dados, pode-se afirmar que para as maiores concentrações de aditivo, a sobreposição das cadeias poliméricas necessariamente ocorre.

Neste momento, para continuidade das análises é necessário avaliar a área superficial das partículas de cimento. Considerando o valor de área específica média para os dois cimentos estudados (Tabela 5.4, item 5.1.1) pode-se estimar a área superficial de todos os grãos em  $1 \times 10^{13} \mu\text{m}^2$ .

Visando obter situações limites de adsorção do PVA na superfície dos grãos de cimento, a área ocupada pelas cadeias poliméricas foi estimada em duas situações conforme ilustrado na Figura 5.84. Na primeira situação, considera-se que o polímero está ligado ao sólido através de sua cauda e na segunda considera-se que o polímero apresenta diversos pontos da região no interior da espiral adsorvidos no grão.

Na primeira situação será considerado que o contato do polímero com o sólido ocupa a área correspondente a um círculo do tamanho da cadeia do monômero (diâmetro = 6 Å) e na segunda

condição, que o diâmetro da cadeia em contato com o grão é da ordem da distância entre as extremidades do polímero (diâmetro = distância entre as extremidades da cadeia ( $r$ ) = 24,5 nm).

A partir dos resultados resumidos na Tabela 5.15 verifica-se que a condição de cobertura total das partículas de cimento é possível de ser alcançada para qualquer uma das três concentrações de polímero adotada, sendo maior a probabilidade quanto maior o teor de polímero adotado. A possibilidade da ocorrência de uma situação intermediária, favorecida pela existência de um número de sítios de adsorção limitada na superfície e pela presença de PVA no fluido claro acima da frente de sedimentação, verifica o modelo de floculação proposto.

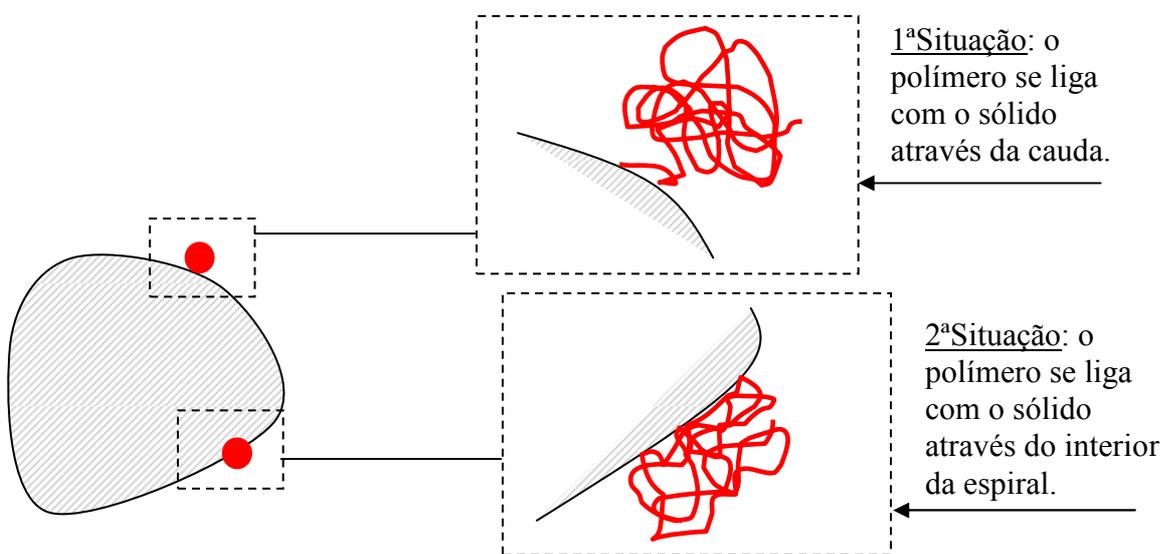


Figura 5.84– Situações consideradas na estimativa da cobertura da superfície do sólido pelo polímero (sem escala).

Tabela 5.15 –Área da superfície dos sólidos possível de ser ocupada pelas cadeias poliméricas.

Concentração do polímero (%)	Número de cadeias de PVA	Área ocupada pelas cadeias ( $\mu\text{m}^2$ )		Área ocupada pelas cadeias/Área total dos grãos (%)	
		1ª situação	2ª situação	1ª situação	2ª situação
0,5	$2,3 \times 10^{18}$	1ª situação	$6,4 \times 10^{11}$	1ª situação	2
		2ª situação	$1,1 \times 10^{15}$	2ª situação	> 100
1,0	$4,5 \times 10^{18}$	1ª situação	$1,3 \times 10^{12}$	1ª situação	13
		2ª situação	$2,1 \times 10^{15}$	2ª situação	> 100
2,0	$9,0 \times 10^{18}$	1ª situação	$2,6 \times 10^{12}$	1ª situação	26
		2ª situação	$4,3 \times 10^{15}$	2ª situação	> 100

Para avaliação do efeito do tamanho da partícula de cimento no comportamento de sedimentação de suspensões com ou sem PVA foi utilizado o cimento CT1A. Este cimento apresenta partículas mais grosseiras pela presença de grãos aglomerados seja pela compactação ao longo do tempo, seja pelo início de hidratação dos grãos. Curva de sedimentação típica obtida utilizando cimento está mostrada na Figura 5.85.

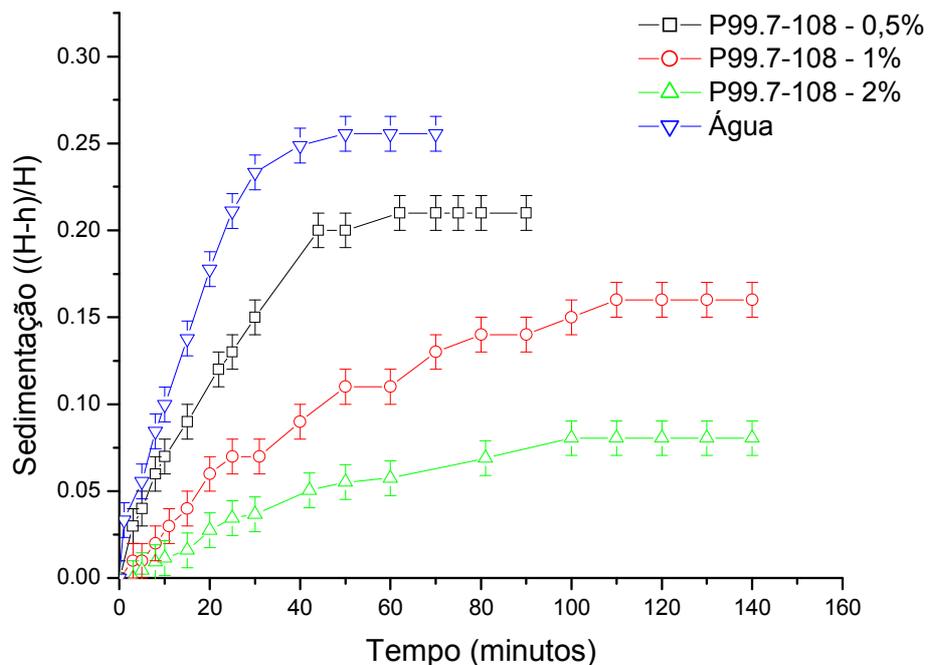


Figura 5.85 – Curvas de sedimentação para suspensão de cimento conforme fornecido peneirado com adição de P99.7-108 em diferentes proporções.

Novamente, verificou-se um sistema floculado, mas foram observadas variações na taxa de sedimentação com o tempo, na altura do volume final depositado e no tempo de estabilização do sedimento. Estas variações refletem o maior tamanho médio dos grãos de cimento conforme o seguinte:

- Uma menor área superficial implica em menor velocidade de dissolução do cimento seja pela menor área disponível seja pela menor reatividade associada com maiores raios de curvatura, aumentando o tempo para disponibilização dos sítios de adsorção, reduzindo a adsorção e aumentando o tempo de sedimentação;
- A menor área superficial necessita de uma menor quantidade de polímeros para completa cobertura da superfície ficando uma maior quantidade de PVA na solução, resultando em maiores volumes do sedimento. Os polímeros livres na suspensão interagem com as cadeias

adsorvidas nos grãos de cimento, entre si e com a água da suspensão, conforme mostrado na Figura 5.86 utilizando como exemplo o P99.7-108 (NEUBAUER et al., 1998; SO et al., 2001; FILHO et al., 2001).

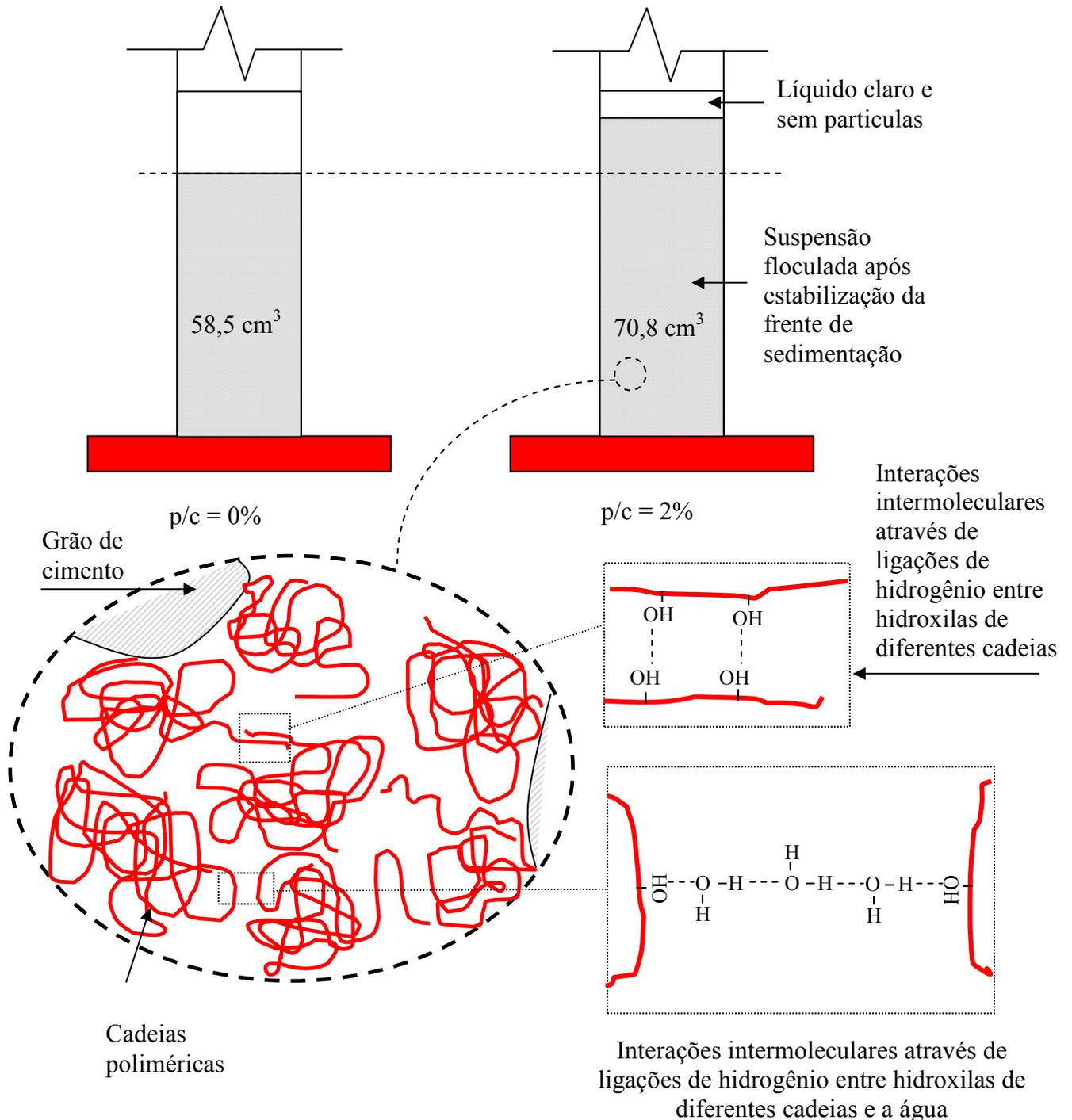


Figura 5.86 – Modelo para interação entre as cadeias poliméricas livres e/ou adsorvidas na superfície do cimento (sem escala).

Baseado nos resultados, a partir dos modelos propostos, os maiores volumes de sedimentos obtidos quando se considera a suspensão com adição de polímeros, em relação ao sem qualquer adição,

revela que os grãos de cimento tendem a estar individualizados, sendo maior o afastamento entre os grãos quanto maior o teor de polímero e o tamanho da cadeia do polímero, conforme mostrado no desenho esquemático (fora de escala) da Figura 5.87. As interações cimento-cimento são substituídas por interações cimento-polímero-cimento ou cimento-polímero-água-polímero-cimento. O sistema permanece floculado, mas alteraram-se as forças de atração entre as partículas que causam o estado de floculação nas pastas puras, bem como a forma de distribuição das partículas no meio líquido. Para este sistema água/polímero/cimento mais integrado esperam-se menores gradientes a/c e menor segregação, fatores que atuam favoravelmente no desenvolvimento de propriedades de pastas e argamassas.

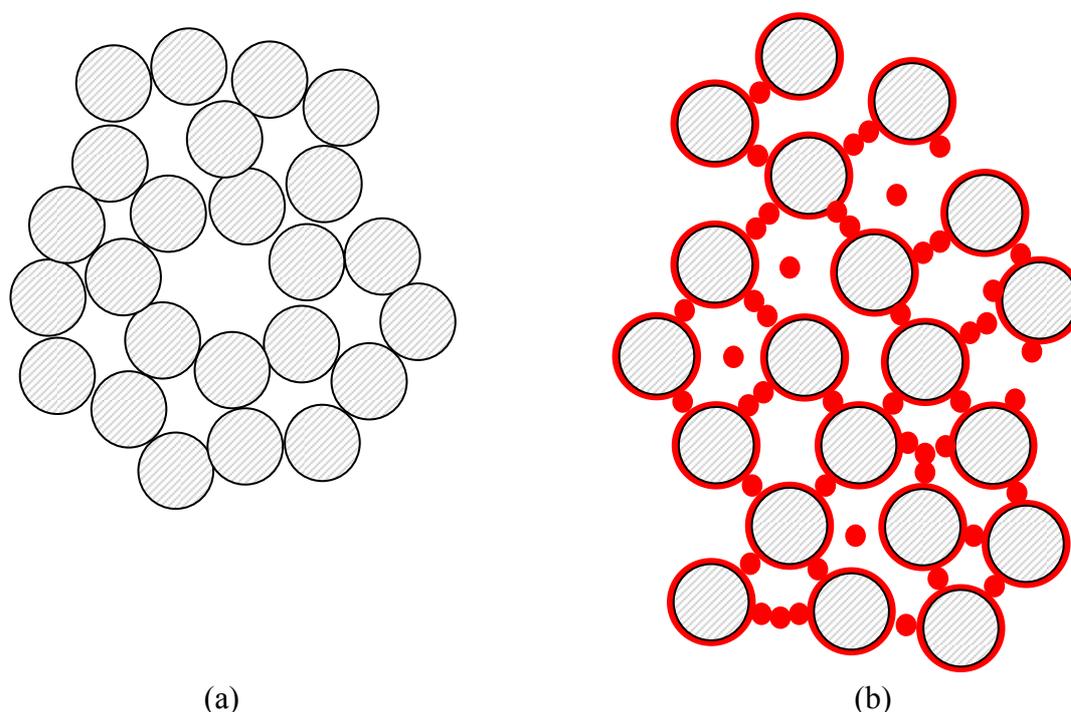


Figura 5.87 – Desenho esquemático dos grãos de cimento na situações sem (a) e com aditivos PVA (b) adicionados na suspensão

### 5.3.2. Estudo da Viscosidade

Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento (curvas de escoamento) para as suspensões modificadas com polímero C81-13/23 nas proporções p/c iguais a 0,5%, 1% e 2%, 5 min após a mistura, podem ser visualizadas na Figura 5.88.

Através das curvas de escoamento obtidas (Figura 5.88) pode-se verificar um comportamento linear, conforme os valores de  $R^2$  anotados no gráfico. Baseado nestes resultados, o escoamento das suspensões utilizadas neste estudo será analisado considerando o modelo de Bingham ideal.

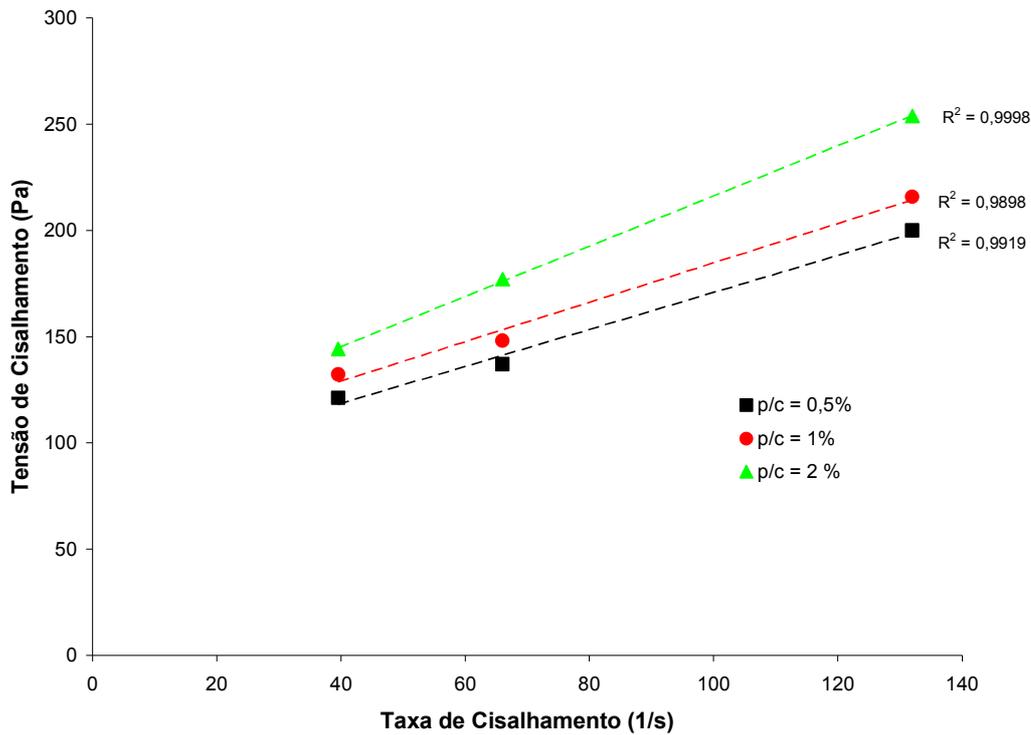


Figura 5.88 – Curvas de escoamento para as suspensões modificadas com PVA C81-13/23 com p/c igual a 0,5%, 1% e 2%.

Neste modelo, descrito pela relação de Bingham (Equação 5.14), o fluido apresenta um comportamento viscoplástico exibindo um limite de escoamento. Um material com um comportamento ideal de Bingham é um sólido elástico em baixas tensões de cisalhamento e um fluido Newtoniano acima do valor crítico denominado limite de escoamento de Bingham. A região de comportamento plástico apresenta uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento correlacionados pela viscosidade plástica constante (BANFILL, 2003; BANFIL, 2005; HACKLEY et al., 2001).

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} * \gamma \quad (5.14)$$

onde:  $\tau$  = tensão de cisalhamento

$\tau_0$  = limite de escoamento

$\eta_{pl}$  = viscosidade plástica = viscosidade diferencial (Bingham ideal) =  $\partial\tau/\partial\gamma$

$\gamma$  = taxa de cisalhamento

Segundo BANFILL (2003) existem desavenças qualitativas e quantitativas quanto às curvas de escoamento de pastas cimentícias, sendo o modelo de Bingham ideal um dos modelos reportados na literatura.

O uso deste modelo permite obter diretamente o limite de escoamento extrapolando os dados obtidos para  $\gamma$  igual a zero. Para as pastas puras e modificadas com alguns PVAs as curvas de cisalhamento juntamente com as relações de Bingham para cada caso estão mostrados nas Figura 5.89, Figura 5.90 e Figura 5.91.

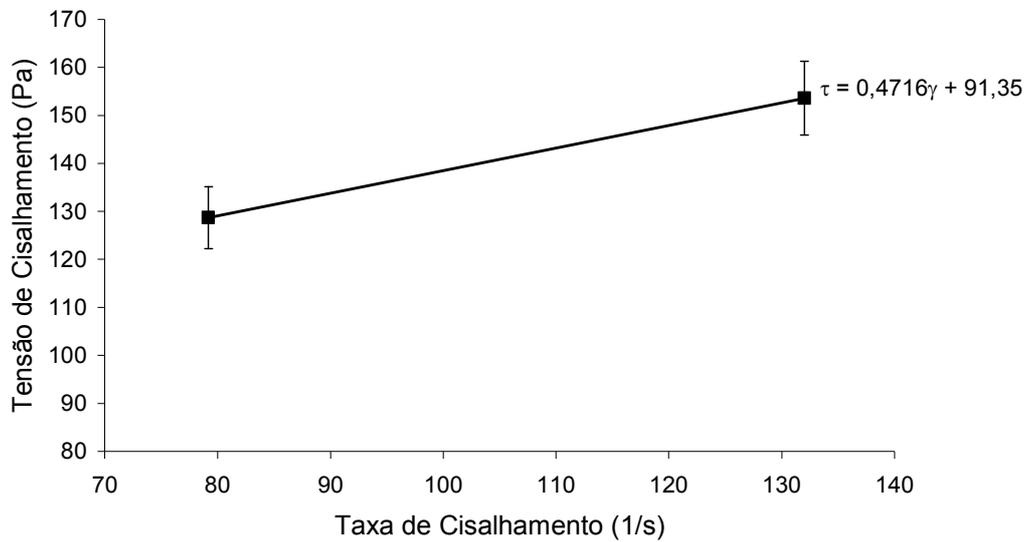


Figura 5.89 – Curva de escoamento para a pasta pura (medida em 5 min, T = 25°C).

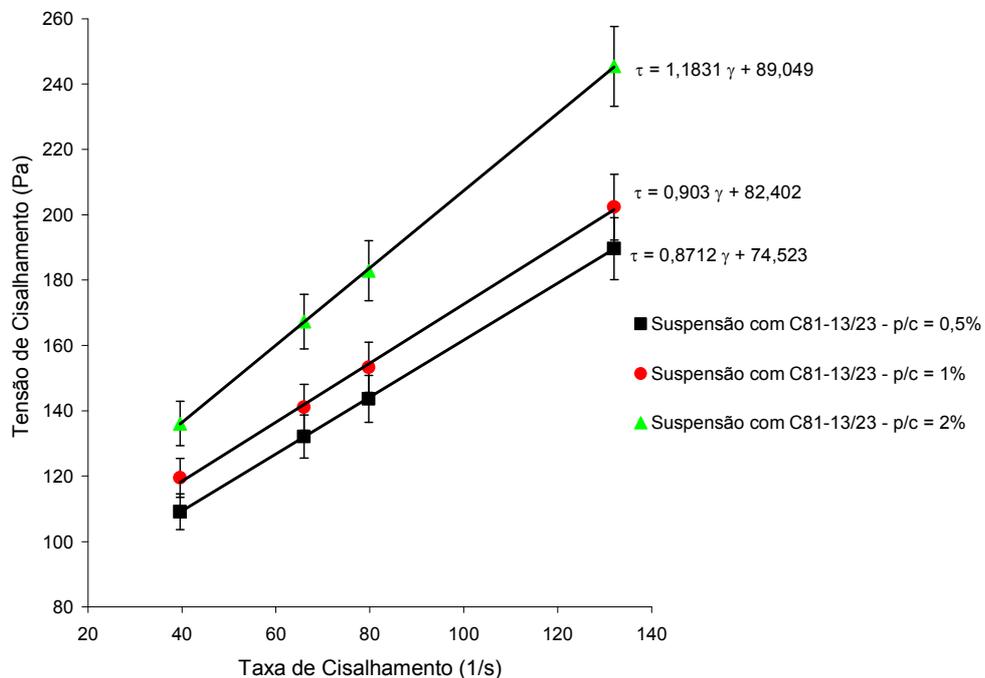


Figura 5.90 – Curva de escoamento para a pasta modificada com C81-13/23 em diferentes teores p/c (medida em 5 min, T = 25°C).

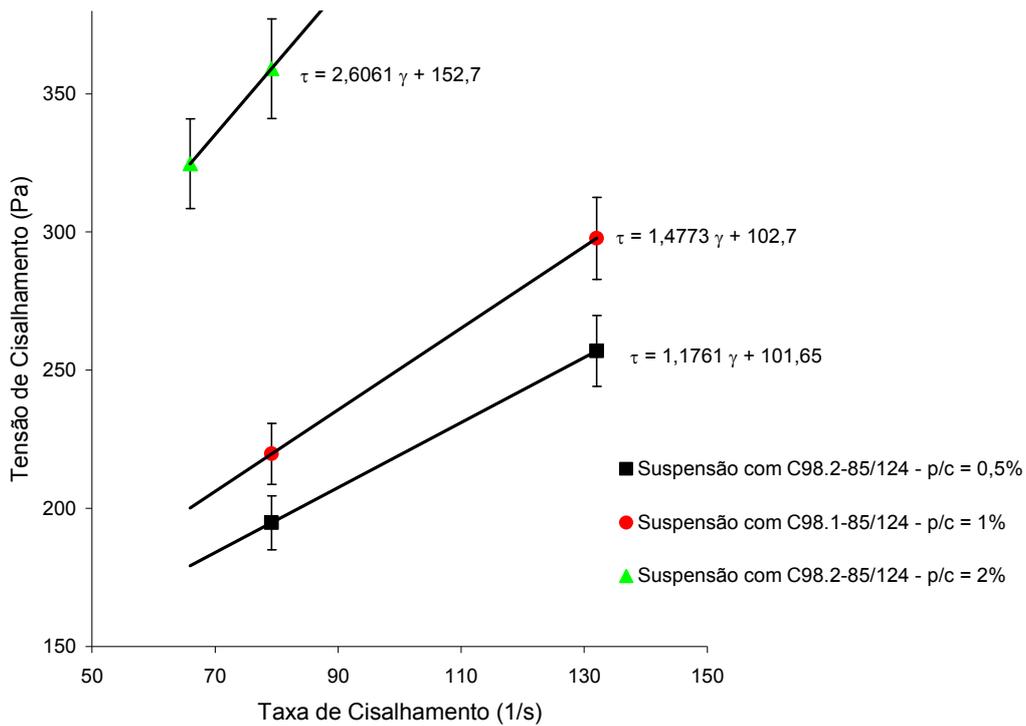


Figura 5.91 – Curva de escoamento para a pasta modificada com C98.2-85/124 em diferentes teores p/c (medida em 5 min, T = 25°C).

O resumo dos limites de escoamento medidos está mostrado na Figura 5.92.

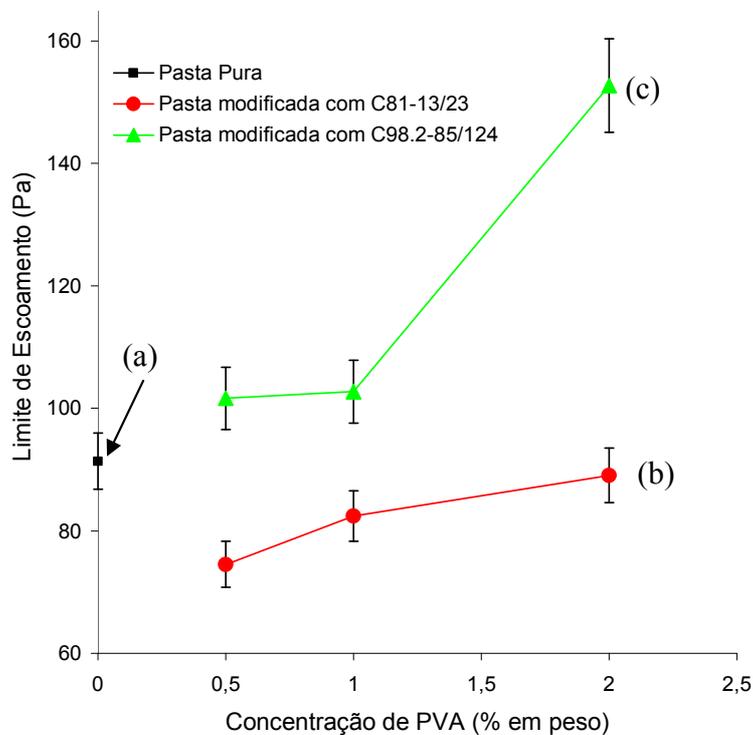


Figura 5.92 – Limites de escoamento para as pastas com e sem adição de polímero. (a) Sem polímero, (b) modificada com C81-13/23 e (c) modificada com C98.2-85/124.

Nas pastas sem polímero, observou-se limite de escoamento dentro dos geralmente observados para pastas, entre 10 e 100 Pa (BANFILL, 2005; RUPNOW et al., 2006). A adição do polímero C81-13/23 reduziu o limite de escoamento das pastas para todas as concentrações de PVA estudadas. Por outro lado, a incorporação do polímero de elevada massa molar, C98.2-85/124 ( $M_w=85000$  a  $124000$  g/mol) aumentou de forma significativa tensão necessária para promover o escoamento da pasta. Na prática, estes resultados obtidos indicam uma maior trabalhabilidade e facilidade de espalhamento para a pasta modificada com PVA de baixo peso molecular, seguida pela pasta pura, e uma menor trabalhabilidade e capacidade de espalhamento para a pasta com PVA de elevado peso molecular.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento estão mostradas nas Figuras 5.93 e 5.94. Em todas as curvas pode-se identificar uma redução da viscosidade com o aumento da energia de rotação do viscosímetro, medida como o aumento da taxa de cisalhamento. Estes resultados são tipicamente obtidos para pastas cimentícias (BANFILL, 2003; RUPNOW et al., 2006; HOPPE et al., 2005). Este aspecto é característico de sistemas aglomerados já que uma maior dispersão das partículas é conseguida por efeito mecânico. A maior taxa de cisalhamento promove uma maior desestruturação dos aglomerados liberando a água aprisionada e aumentando, conseqüentemente, a fluidez das pastas (HOPPE et al., 2005; SO et al., 2001).

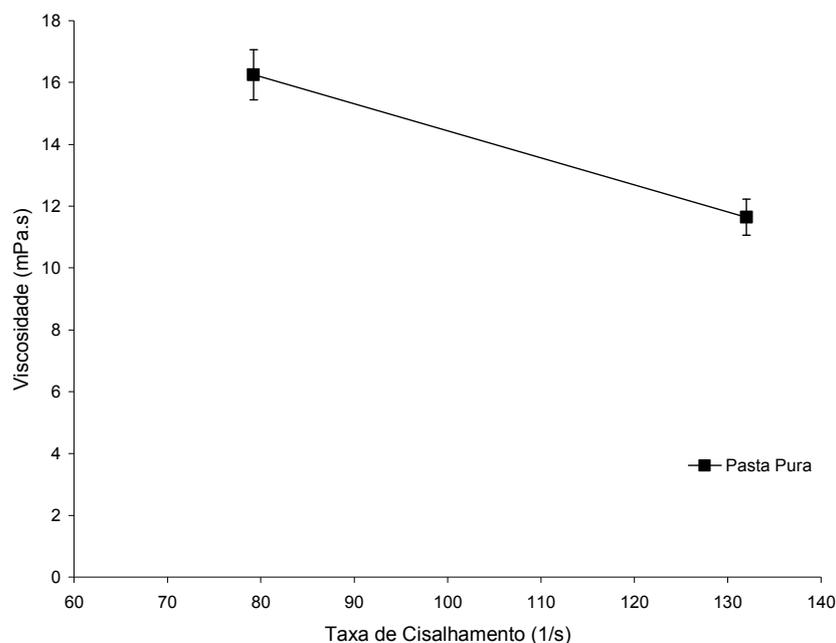


Figura 5.93 – Curva de viscosidade para a pasta pura em função da taxa de cisalhamento.

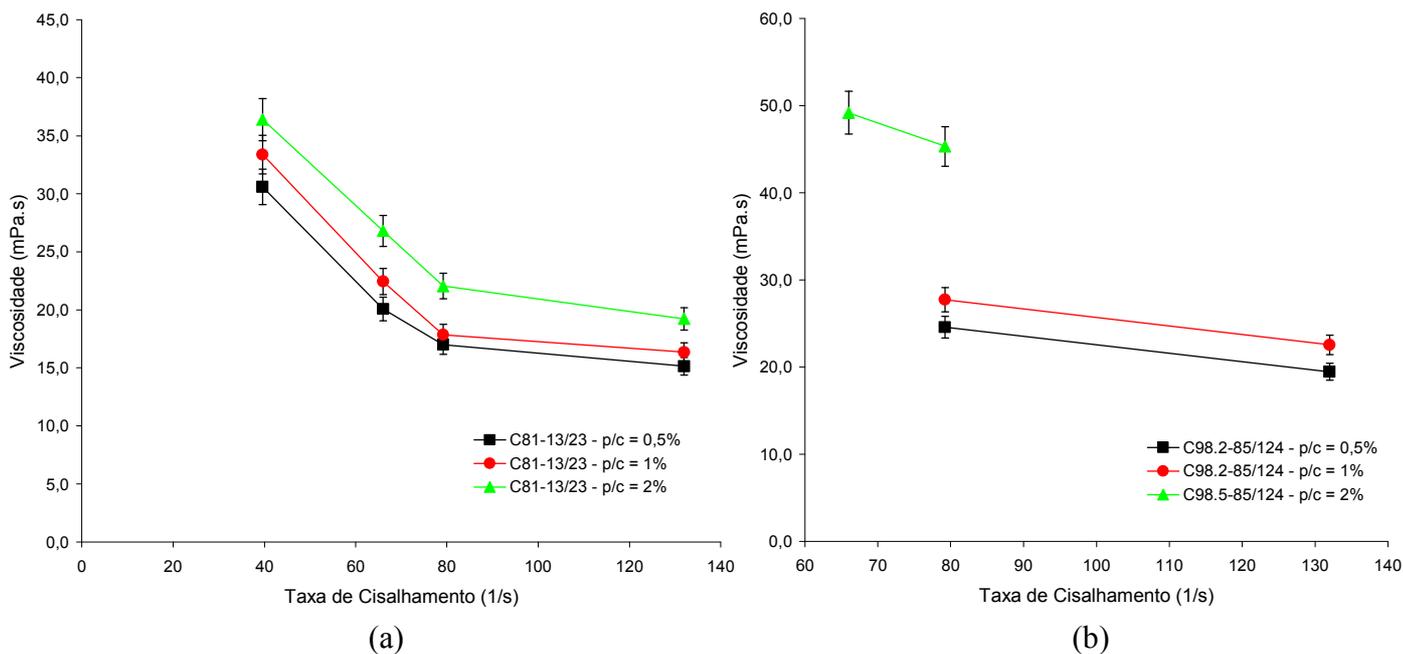


Figura 5.94 – Curva de viscosidade para as pastas modificadas com PVA. (a) C81-13/23 e (b) C98.2-85/124.

Os resultados obtidos até o momento demonstram um efeito significativo do tamanho da cadeia do PVA nas propriedades avaliadas. O tamanho da cadeia está diretamente relacionado com a viscosidade da solução que, geralmente, é tanto maior quanto maior o tamanho da cadeia e maior a concentração do polímero (BRISCOE et al., 2000). As curvas da Figura 5.95, obtidas a partir dos polímeros em estudo, ilustram estes aspectos.

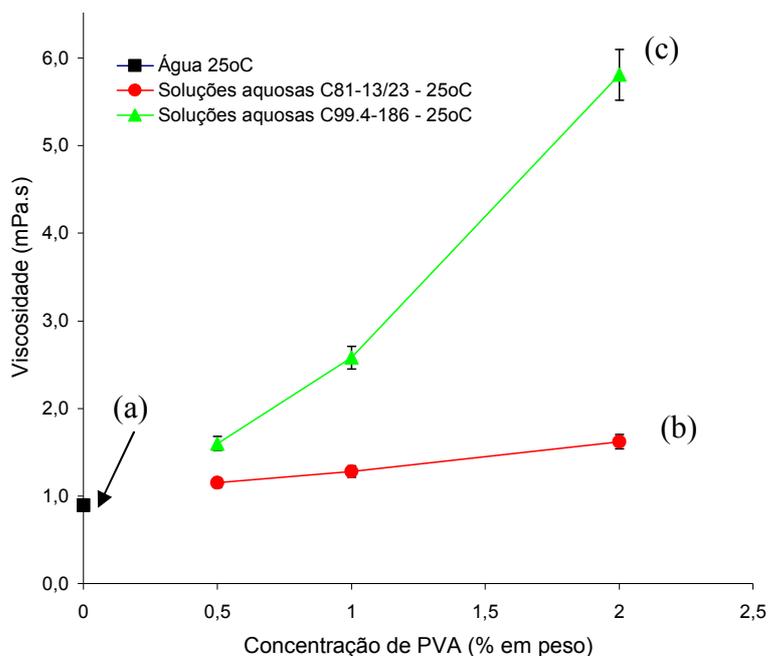


Figura 5.95 – Medidas de viscosidade (60 RPM) para a água ou soluções de PVA em água utilizadas para o preparo das suspensões. (a) Sem polímero, (b) modificada com C81-13/23 e (c) modificada com C99.4-186.

Neste sentido, com o objetivo de eliminar o efeito do espessamento da fase aquosa pelo polímero adicionado, viscosidades relativas (Equação 5.15) foram obtidas e comparadas (Figura 5.96).

$$\text{Viscosidade Relativa} = \frac{\text{Viscosidade da Suspensão}}{\text{Viscosidade da fase aquosa}} \quad (5.15)$$

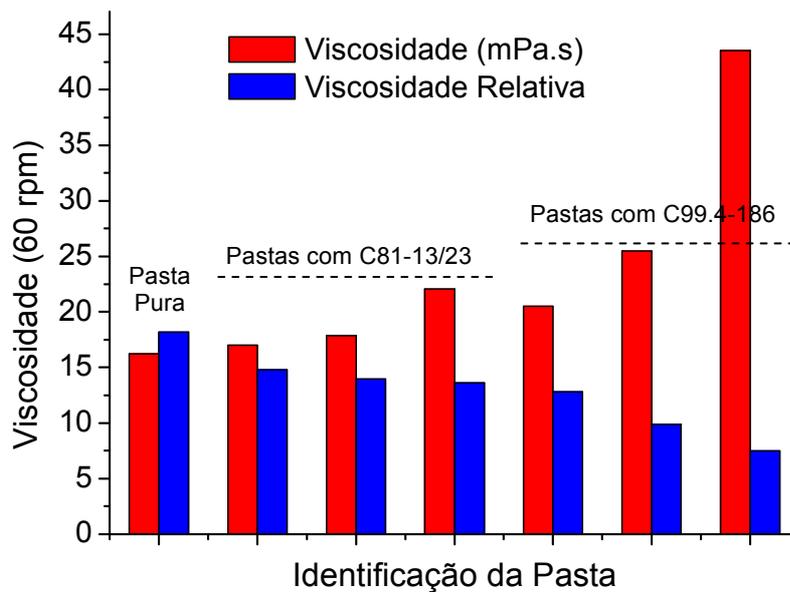


Figura 5.96 – Medidas de viscosidade e viscosidade relativa para a pasta pura e pastas modificadas com PVA de baixa e elevada massa molar em diferentes concentrações de polímero.

Os resultados mostram que as pastas com C99.4-186 apresentaram as menores viscosidades relativas, tanto menor quanto maior a concentração de polímero. Quando o efeito da viscosidade da solução de PVA é eliminado, os valores obtidos para viscosidade relativa estão diretamente relacionados com as forças que atuam entre as partículas. Considerando que o potencial entre as partículas é o somatório dos efeitos de atração, devido às forças de London-van der Waals, e de repulsão resultante das cargas superficiais e que a força de atração é proporcional a  $1/d^2$  ( $d$  = distância entre as partículas), espera-se para um maior afastamento entre os grãos de cimento menores valores de viscosidade relativa (YANG et al. 1997).

Neste sentido, os valores de viscosidade relativa calculados estão de acordo com os resultados obtidos nas curvas de sedimentação: maiores volumes finais de sedimento foram observados para os polímeros de maiores massas molares decorrentes do maior afastamento entre os grãos de cimento pela interposição de partículas de polímero entre eles, conforme o modelo proposto nas Figuras

5.82 e 5.86. A correlação dos resultados de sedimentação (medida indireta da altura final do sedimento) medidos para suspensões com as viscosidades relativas está mostrada na Figura 5.97.

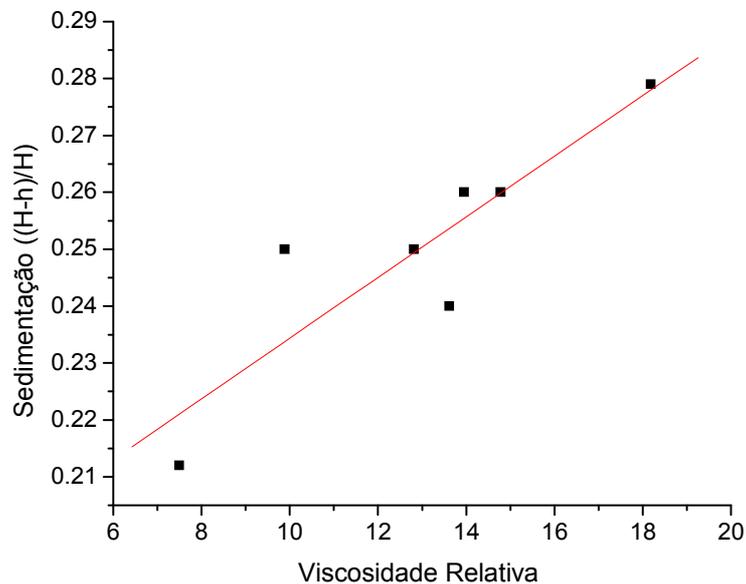


Figura 5.97 – Curva de correlação dos resultados de sedimentação com os valores de viscosidade relativa.

Além de confirmar os resultados obtidos no estudo da sedimentação, os estudos de viscosidade mostraram a possibilidade de redução do limite de escoamento das pastas e argamassas pela presença de PVA de baixo tamanho de cadeia, o que favorece diretamente a extensão da aderência de uma argamassa modificada com este polímero em um substrato.

## 5.4. PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS MODIFICADAS COM POLÍMEROS

### 5.4.1. Argamassas Modificadas com Poli(álcool vinílico)

#### 5.4.1.1. Consistência

Os resultados de consistência obtidos para os diferentes PVAs na condição de fator a/c = 0,60 estão mostrados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Medidas de consistência para as argamassas modificadas com PVA.

Polímero	p/c (%)	Índice de consistência (n = 2) <sup>a</sup> (mm)
-	0 % (referência)	(301±4) mm
C81-13/23	2,0%	(288±7) mm
C88-85/124	2,0%	(228±8) mm
C88.7-31/50	2,0%	(284±6) mm
C95.7-85/124	2,0%	(206±7) mm
C99.4-186	0,5%	(275±4) mm
	1,0%	(232±4) mm
	2,0 %	(181±10) mm

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

Uma vez que o ensaio de consistência adotado mede o espalhamento da argamassa, pode-se observar que a adição do polímero aumentou a consistência da argamassa reduzindo a fluidez do sistema, o que aparece como uma redução do valor do índice de consistência (Ic). Os resultados indicam, ainda que, menores valores do índice de consistência, isto é, um menor espalhamento da argamassa, foram obtidos para os maiores tamanhos de cadeia do PVA.

Em geral, a adição de polímeros para a produção de argamassas modificadas com polímeros, promove uma melhoria da fluidez das argamassas, tanto maior quanto a razão polímero/cimento (OHAMA, 1998), permitindo inclusive a redução da água necessária para obtenção de uma mesma consistência. Para alguns polímeros, no entanto, esta melhoria de fluidez não é observada (WU et al., 2002). KIM et al. (1999) observou um aumento do abatimento do tronco de cone (quanto maior o abatimento, maior a fluidez) em concretos modificados com PVA utilizando um polímero parcialmente hidrolisado (87-89%) e com massa molar entre 31000-50000 g/mol, sendo tanto maior o abatimento quanto maior a razão PVA/cimento. Os resultados obtidos nos ensaios de consistência da argamassa mostraram tendência contrária destes reportados por KIM et al. (1999).

No caso em estudo, apesar do PVA adsorver na superfície dos grãos do cimento e produzir uma individualização dos grãos de cimento, desfazendo os flocos capazes de reter água, conforme visto no item 5.4.1, as interações cimento-cimento, foram substituídas por interações polímero-polímero ou polímero-água-polímero através de ligações de hidrogênio, ficando a água da pasta retida próximo das moléculas de PVA em uma estrutura organizada (NGUYEN, 1996). Desta forma, o aumento da água livre, liberada da superfície dos grãos e dos flocos, que poderia aumentar a fluidez não é verificada ficando a consistência determinada pela afinidade do PVA pela água, o que na faixa estudada mostrou-se pouco influenciada pelo grau de hidrólise e definido pelo tamanho da cadeia, determinante da viscosidade da solução que atua como água de amassamento da argamassa.

O efeito do tamanho da cadeia polimérica na viscosidade da solução de PVA utilizada para o amassamento da argamassa, como pode visto na Tabela 5.17 que mostra os valores de viscosidade fornecidos pelo fabricante do PVA. Considerando a viscosidade da água a 20°C, obtida através de tabela encontrada na literatura (REED, 1995), sendo igual a 1,005 cps, a introdução de polímeros resulta em uma viscosidade da solução polimérica ( $\eta$ ) maior que a viscosidade do solvente ( $\eta_0$ ), sendo tanto maior o aumento a quanto maior o tamanho da cadeia, conforme também já medido para alguns PVAs no item 5.4.2.

Tabela 5.17 – Viscosidades para a água e para soluções de PVA fornecidas pelo fabricante.

Polímero	Viscosidade Brookfield (20°C em solução 4% de PVA) (mPa.s)
C81-13/23	3,2
C88-85/124	29,1
C88.7-31/50	5,4
C95.7-85/124	29,1
C99.4-186	68,9

Este resultado é esperado considerando que a viscosidade pode ser vista como a resistência ao deslocamento de um fluido. A introdução de polímeros em um solvente aumenta sensivelmente a viscosidade da solução devido ao fato das espirais aleatórias incharem quando em contato com um solvente adequado, dificultando o escoamento do fluido. Além disso, a cadeia polimérica sob a ação de um fluido com gradiente de velocidade acaba sofrendo movimentos de rotação que consomem energia do fluido em deslocamento. Quanto maior a cadeia polimérica, maior será este consumo de energia, resultando em uma maior resistência ao escoamento do fluido (ORÉFICE, 2003).

Os dados dos polímeros anotados na Tabela 5.17 são para soluções a 4% em água a 20°C, que é um valor muito próximo da concentração das soluções de PVA em água (3,4%) para o teor de p/c igual a 2,0%, de modo que estes valores foram utilizados para verificação da relação entre a viscosidade da solução de PVA e o índice de consistência, conforme mostrado na Figura 5.98.

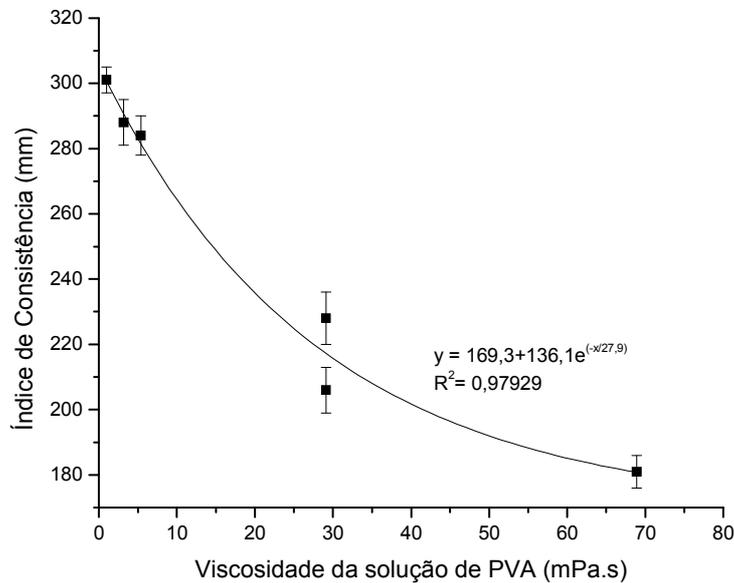


Figura 5.98 – Curva obtida para Viscosidade x Consistência para o fator a/c constante igual a 0,60 e p/c = 2% (barra de erro = desvio padrão).

A curva obtida apresenta uma redução do índice de consistência com o aumento da viscosidade da solução de PVA. O mesmo comportamento foi verificado para a relação entre o índice de consistência e a razão polímero/cimento: um aumento no teor de polímero resultou em uma argamassa menos fluída para o polímero C99.4-186 (Figura 5.99).

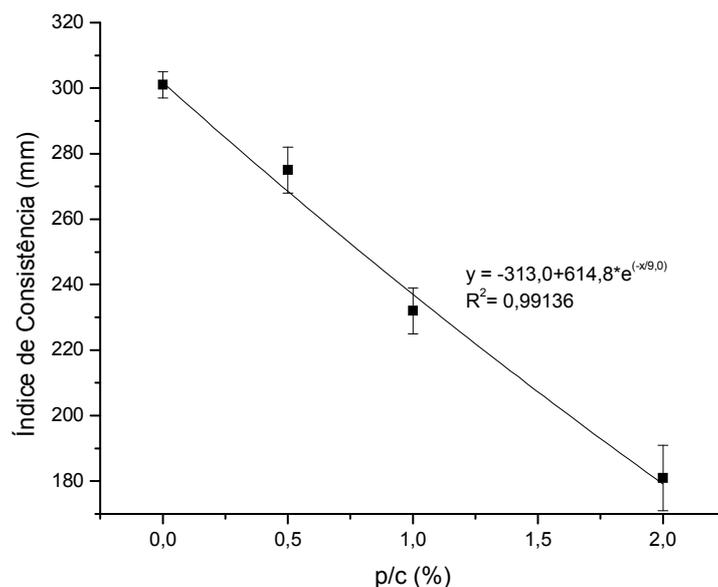


Figura 5.99 – Curva obtida para a relação polímero/cimento em relação ao índice de consistência para o PVA C99.4-186 com fator a/c constante igual a 0,60 (barra de erro = desvio padrão).

Para as proporções polímero C99.4-186/cimento utilizadas, 0,5%, 1,0% e 2,0%, foram estimadas as viscosidades das soluções de PVA para o polímero C99.4-186 correspondentes a cada uma das diferentes razões p/c. Para tal, foi utilizada uma curva de viscosidade em função da concentração de polímero em solução aquosa (Figura 5.100). Os dados de viscosidade foram medidos utilizando um viscosímetro capilar de Ubbelohde que avalia a viscosidade a partir do tempo necessário para o deslocamento do fluido em um capilar de dimensões conhecidas. Obtém-se inicialmente uma viscosidade cinemática -  $\eta/\rho$  (tempo de deslocamento do fluido x constante do equipamento -  $\alpha$ ) que através da densidade da solução ( $\rho$ ) é convertida para viscosidade, em mPa.s. É interessante observar que os resultados obtidos através desta técnica foram bastante similares aos determinados anteriormente (Figura 5.109 item 5.4.2).

A partir da curva da Figura 5.100, a Tabela 5.18 foi obtida. A Figura 5.101 mostra a curva de relaciona os índices de consistência obtidos com a viscosidade da solução de PVA utilizada como água de amassamento da argamassa. Novamente, foi observada uma redução do índice de consistência com o aumento da viscosidade da solução de PVA.

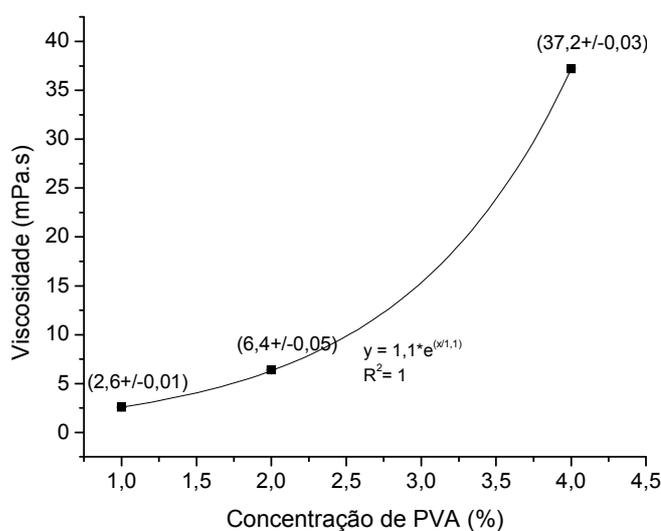


Figura 5.100 – Curva de viscosidade (viscosímetro de Ubbelohde) em função da concentração de PVA em água para o PVA C99.4-186.

Para o PVA com ânions carboxílicos (K96.7), os resultados obtidos para o índice de consistência podem ser verificados na Tabela 5.19. Considerando a viscosidade Brookfield (4% em água a 20°C) deste PVA sendo 30,9 mPa.s, observa-se que este polímero verifica de forma satisfatória a curva obtida na Figura 5.98, para consistência em função da viscosidade para a/c constante (0,60) e p/c=2% (207 mm obtido experimentalmente x 214 mm obtido através da equação).

Tabela 5.18 – Valores de viscosidade para os diferentes valores de p/c utilizados nos estudos de consistência obtidos a partir da curva da Figura 5.100.

p/c (%)	Concentração de PVA na solução aquosa formada pelo polímero + água de amassamento da argamassa (%)	Viscosidade obtida para a solução de PVA através da equação para a viscosidade do C99.4-186 (mPa.s)
0	0%	1,005 mPa.s
0,5%	0,84%	2,26 mPa.s
1,0%	1,68%	4,69 mPa.s
2,0%	3,35%	21,08 mPa.s

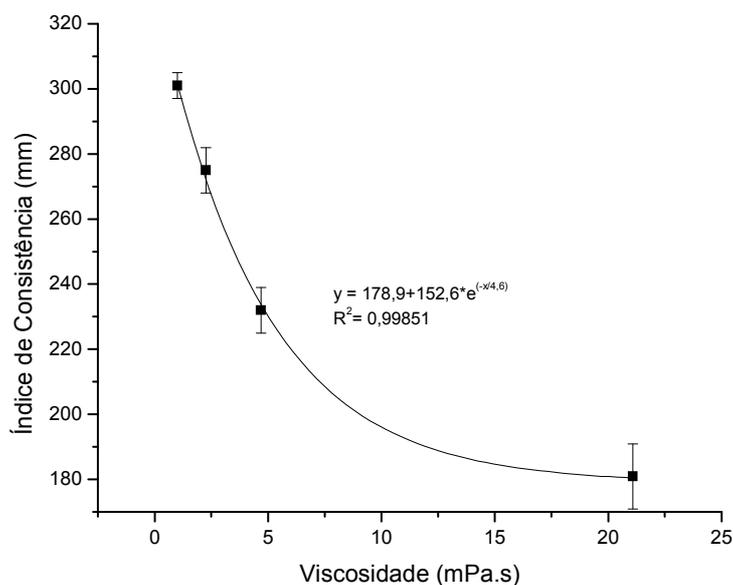


Figura 5.101 – Curva de consistência em função da viscosidade da solução de PVA (viscosímetro de Ubbelohde) para os diversos valores de p/c utilizados no estudo, identificados através da consistência da solução utilizada como “água de amassamento da argamassa” (barra de erro = desvio padrão).

Tabela 5.19 – Medidas de consistência para as argamassas com PVA modificado.

Polímero	p/c (%)	Índice de consistência (n = 2) <sup>a</sup> (mm)
-	0 % (referência)	(301±4) mm
K96.7	0,5%	(266±7) mm
	1,0%	(236±7) mm
	2,0 %	(207±1) mm

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

De forma similar à obtida anteriormente, observou-se uma diminuição do índice de consistência com o aumento do teor de polímero na argamassa (Figura 5.102).

Para as argamassas dosadas para a faixa de consistência (298±15) mm, a identificação dos fatores a/c necessários para atingir o índice de consistência dentro dos limites estabelecidos estão mostrados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – Identificação dos fatores a/c e dos índices de consistência para as diferentes argamassas modificadas com polímero para atendimento à faixa de consistência estabelecida (p/c = 2%).

Polímero	Fator a/c	Índice de consistência (n = 2) <sup>a</sup> (mm)
-	0,600	(301±4) mm
C81-13/23	0,600	(288±7) mm
C88-85/124	0,670	(292±4) mm
C88.7-31/50	0,600	(284±6) mm
C95.7-85/124	0,690	(289±7) mm
C99.4-186	0,700	(291±7) mm
K96.7	0.675	(313±7) mm

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

Deve-se observar que os valores obtidos de consistência pelo aumento da quantidade de água da mistura não mais verificam a curva de Viscosidade x Índice de consistência obtida anteriormente como pode ser verificado na Tabela 5.21 e Figura 5.103 para o caso do C99.4-146/186.

Tabela 5.21 – Características da argamassa modificada com polímero C99.4-186 dosada por consistência.

Argamassa C99.4-186 dosada por consistência	
a/c	0,700
p/c	2,0%
Concentração de polímero em solução (polímero/água)	2,9%
Viscosidade da “água de amassamento” através da curva da Figura 5.106	15,4 mPa.s
Índice de Consistência da argamassa através da curva da Figura 5.107	184 mm
Índice de Consistência obtido no ensaio	291 mm

Acredita-se que este valor de índice de consistência de 184 mm, obtido através da viscosidade da água de amassamento, será verificado em ensaio na mesa de consistência, quando a razão polímero/água for o mesmo valor de 2,9%, mas decorrente de um fator a/c igual a 0,60 e de um teor de polímero da ordem de 1,7%. Porque neste caso, a proporção entre o cimento, a água e o agregado será a mesma utilizada na obtenção da curva da Figura 5.101. O maior índice de consistência obtido

para a mesma proporção de materiais secos e polímero, decorre da adição de água em argamassas ser, freqüentemente, a principal causa de variação na consistência das argamassas (CROWE, 2006). No nosso caso, da argamassa dosada com fator  $a/c = 0,60$  para a dosada com fator  $a/c = 0,70$ , para a obtenção da consistência desejada, houve um incremento de água de mais de 90 ml.

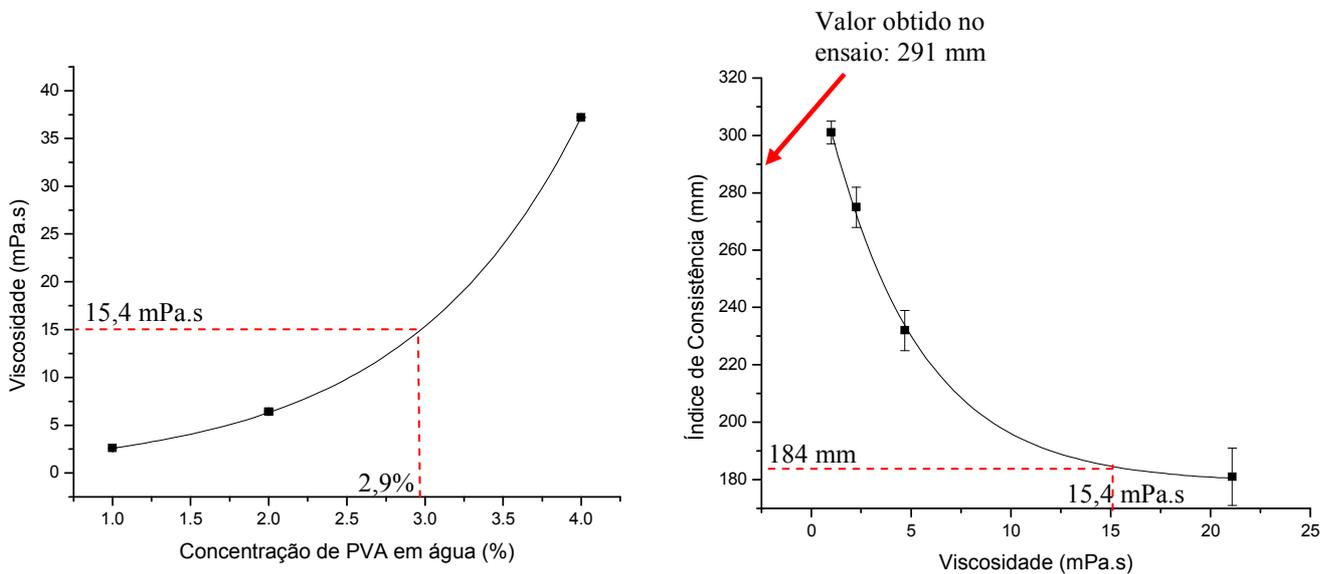


Figura 5.103 – Obtenção dos valores de viscosidade e consistência para o C99.4-186 considerando apenas a viscosidade da água de amassamento da argamassa.

Este fato pode ser explicado pelo comportamento da água juntamente com os materiais que compõem a argamassa, conforme descrito a seguir. Na mistura de materiais cimentícios com a água, segundo HOPPE et al. (2006) apud WANG et al. (2003), a água atua de três formas distintas no sistema: como película adsorvida nos grãos de cimento, como água retida nos aglomerados e como água livre. A água adsorvida está fortemente aderida nos grãos movendo-se com eles. A água retida preenche os vazios do sistema particulado aglomerado, não provendo dispersão dos grãos, não sendo capaz de movimentar as partículas. Já a água livre é capaz de promover o movimento dos grãos, sendo responsável pela fluidez do sistema, de modo que um aumento da água livre promoverá um aumento da fluidez do sistema. No que diz respeito à água misturada com agregados, observa-se que a água disponível preenche os vazios entre as partículas, apresentando ou não efeitos de tensão hidrostática, dependendo da quantidade de água misturada com o agregado (POWERS, 1968).

Em uma mistura de cimento, agregado e água, as propriedades originais fluidez da pasta são diluídas pela presença do agregado, alterando profundamente as características reológicas da pasta, seja pela capacidade de resistir a deformações do agregado, seja pelo aumento do contato entre as partículas e do intertravamento das superfícies (BANFILL, 2006). Segundo o mesmo autor, dois

cimentos com parâmetros reológicos (limite de escoamento e viscosidade plástica) diferentes por um fator de dois produzem concretos com comportamento de fluidez similar.

Pode-se especular, portanto, a água adicionada em excesso em relação a água original ( $a/c = 0,60$  constante) entra como na sua maior parte como água livre contribuindo para a fluidez do sistema e garantindo índices de consistência bastante superiores aos esperados considerando a concentração e a viscosidade da água de amassamento da argamassa (Figura 5.103).

O aumento do índice de consistência com o aumento do teor de água na argamassa, conforme descrito anteriormente, pode ser verificado na curva da Figura 5.104. Neste gráfico, foi verificada uma tendência de crescimento exponencial do índice de consistência com o aumento do teor água/cimento, para o PVA C95.7-85/124 na concentração de  $p/c$  igual a 2%.

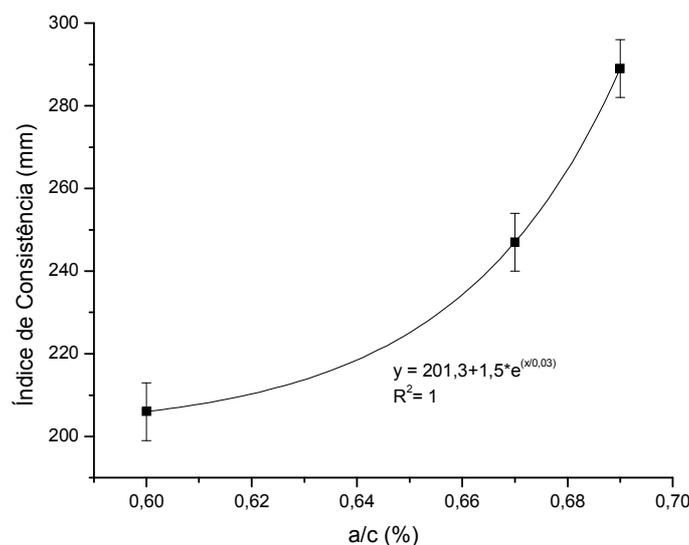


Figura 5.104 – Curva de índice de consistência em função do fator água/cimento ( $a/c$ ) para o C95.7-85/124 com  $p/c = 2\%$ .

Portanto, a dependência do índice de consistência com a viscosidade está limitada à condição de mesmo proporcionamento entre os materiais, a saber água, cimento, agregados, variando-se apenas o teor do polímero ou suas características, especialmente tamanho de cadeia. De forma similar, curvas que relacionam o índice de consistência com a quantidade de água adicionada no sistema também podem ser obtidas, para um mesmo proporcionamento entre cimento, agregados e polímeros, variando-se o fator  $a/c$ .

### 5.4.1.2. Retenção de Água

Os resultados de retenção de água obtidos para as argamassas na condição de fator a/c = 0,60 (constante), estão mostrados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Medidas de retenção de água para as argamassas modificadas com PVA.

Polímero	p/c (%)	Retenção de Água (n = 2) <sup>a</sup> (%)
-	0 % (referência)	(87±2) %
C81-13/23	2,0%	(91±2) %
C88-85/124	2,0%	(95±2) %
C88.7-31/50	2,0%	(93±1) %
C95.7-85/124	2,0%	(96±2) %
C99.4-186	0,5%	(91±2) %
	1,0%	(94±2) %
	2,0 %	(98±2) %

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

Os resultados indicam um aumento da retenção de água da pasta com a adição de polímero, sendo o aumento da retenção tanto maior quanto o maior o tamanho da cadeia de PVA e praticamente independente do grau de hidrólise do PVA. Além disso, mostra um aumento da retenção de água com o aumento do teor de polímero da pasta.

Este aumento da retenção de água com a adição do polímero é usualmente observado nas argamassas modificadas com polímeros (OHAMA, 1998; CHANDRA e FLODIN, 1987; AFRIDI et al., 1995). A partir dos resultados obtidos, acredita-se que neste ensaio adotado, o valor final da retenção de água foi menos dependente das propriedades hidrofílicas do PVA (grupos OH) e do efeito de selagem dos poros pela formação de filme polimérico, sendo significativamente afetado pelo aumento da viscosidade da fase líquida pela adição do polímero.

Considerando que o tamanho da cadeia pode ser avaliado indiretamente através da viscosidade da solução, de forma similar ao realizado para o índice de consistência, foram utilizadas as viscosidades das soluções a 4% em água a 20°C, por ser um valor muito próximo da concentração das soluções de PVA em água (3,4% para p/c = 2%), para verificação da relação entre a viscosidade da solução de PVA e a retenção de água, conforme mostrado na Figura 5.105a. Para os diferentes teores de polímero/cimento para o PVA C99.4-186 foram também representados os dados de viscosidade Ubbelohde (Figura 5.100 anterior) versus retenção de água (Figura 5.105b).

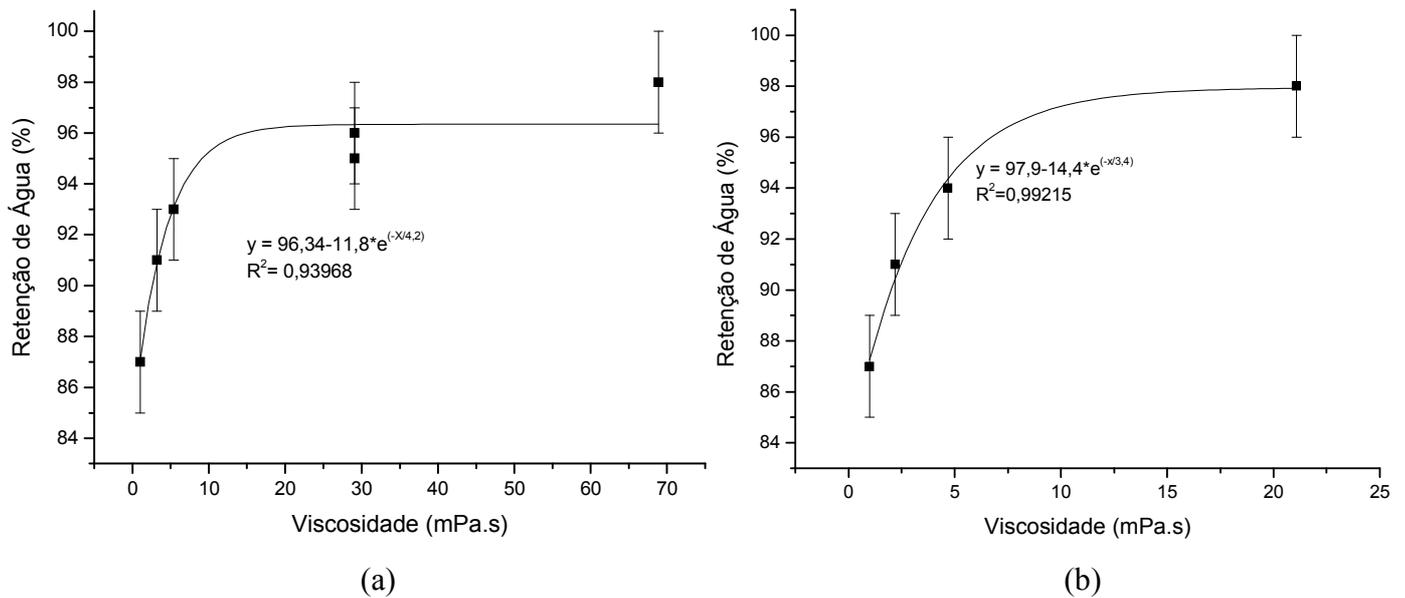


Figura 5.105 – Curva de retenção de água em função da viscosidade para teores p/c = 2% para argamassas modificadas com os diferentes PVAs em estudo (a) e com o PVA C99.4-186 nas diferentes proporções de polímero/cimento avaliadas (b) (barra de erros = desvio padrão).

Baseado nas curvas obtidas na Figura 5.105, a viscosidade da solução aquosa de PVA de amassamento das argamassas é o fator determinante da retenção de água das argamassas modificadas com PVA. A baixa dependência com o grau de hidrólise (efeito das propriedades hidrofílicas) pode ser visualizada na Figura 5.106 onde a retenção de água foi avaliada em conjunto com a concentração molar de hidroxilas do PVA.

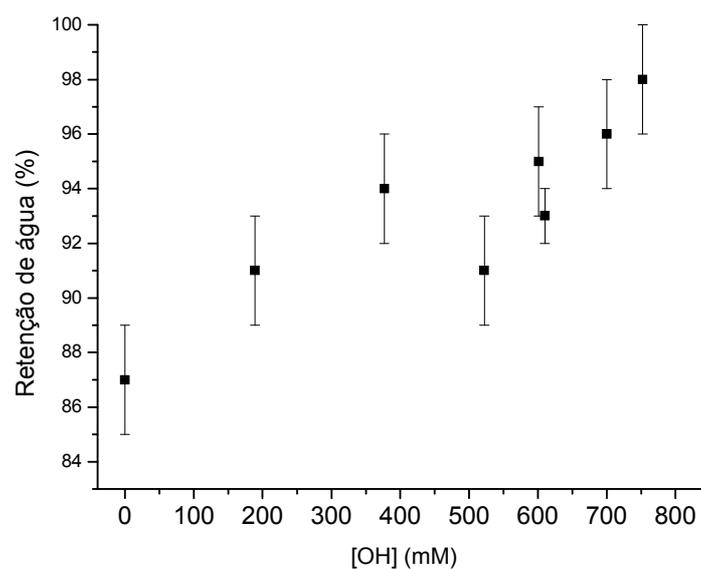


Figura 5.106 – Efeito das propriedades hidrofílicas na retenção de água (barra de erro = desvio padrão).

Para o PVA carboxilado (K96.7), os resultados obtidos para podem ser verificados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 – Valores de retenção de água para as argamassas com PVA carboxilado.

Polímero	p/c (%)	Retenção de Água (n = 2) <sup>a</sup> (%)
-	0 % (referência)	(87±2) %
K96.7	0,5%	(89±2) %
	1,0%	(93±2) %
	2,0 %	(96±2) %

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

Novamente, a comparação da retenção de água para p/c = 2%, deste PVA carboxilado com os PVAs sem modificação, mas que apresentam viscosidades similares (C88-85/124 e C95.7-85/124), confirma a dependência da retenção de água com a viscosidade da água de amassamento e sua menor influência pela afinidade do polímero com a água, uma vez que os grupamentos COO<sup>-</sup> apresentam maior afinidade com a água que as hidroxilas características do poli(álcool vinílico). Além disso, os resultados também mostraram um aumento da retenção de água com o teor de polímero adicionado conforme já verificado anteriormente.

Os valores de retenção de água obtidos para as argamassas dosadas para adequação à faixa de consistência (298±15) mm estão mostrados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 – Identificação dos fatores a/c e da retenção de água para as diferentes argamassas modificadas com polímero para atendimento à faixa de consistência estabelecida (p/c = 2%).

Polímero	Fator a/c	Retenção de água (n = 2) <sup>a</sup> (mm)
-	0,600	(87±2) %
C81-13/23	0,600	(91±2) %
C88-85/124	0,670	(95±2) %
C88.7-31/50	0,600	(93±1) %
C95.7-85/124	0,690	(95±2) %
C99.4-146/186	0,700	(96±2) %
K96.7	0.675	(96±2) %

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

Os resultados obtidos mostraram-se inalterados para os C88-85/124 e o K96.7. Para os polímeros C95.7-85/124 e C99.4-146/186, para os quais os teores de água incorporados para obtenção da

consistência estipulada foram maiores, 0,690 e 0,700, respectivamente, observou-se uma ligeira redução dos valores obtidos.

A partir das considerações feitas no item 5.5.1.1, sobre a possibilidade da água adicional ser em grande parte representante de “água livre” é possível que esta redução na retenção de água fosse observada, sendo tanto maior quanto o teor de água incremental. Este aspecto foi estudado por NAKAKURA (2003) quando ela coloca que neste ensaio com papel de filtro, apenas a água da superfície exposta ao ambiente, isto é, a água de exsudação, se existente, estará disponível para ser removida/succionada da argamassa. Fatores que influem para esta consideração são o fato do papel ser posicionado na face superior, logo contra a gravidade, e a tensão gerada pelo confinamento.

#### **5.4.1.3. Teor de Ar Incorporado**

O procedimento de ensaio utilizado para avaliação do teor de ar incorporado (AI) nas argamassas em estudo é um método gravimétrico e indireto, sendo o AI calculado pela relação entre a densidade de massa no estado fresco e a densidade de massa teórica.

Desta forma, inicialmente deve-se conhecer o valor da densidade de massa teórica da argamassa anidra para a qual obteve-se o valor de  $2,8 \text{ g/cm}^3$ . Este resultado está coerente com o traço da argamassa adotado 1:1,7 (cimento:agregado de quartzo) e as densidades aparentes do cimento e do quartzo,  $3,15 \text{ g/cm}^3$  e  $2,64 \text{ g/cm}^3$ , a partir dos quais se obteria uma densidade para a argamassa de  $2,82 \text{ g/cm}^3$ .

Nas Figuras 5.107a e 5.107b estão mostrados os valores de teor de ar incorporado e densidade de massa no estado fresco, respectivamente, para cada uma das argamassas preparadas neste estudo para o fator a/c constante. Uma visualização do teor de ar incorporado nas argamassas pode ser verificada nas superfícies de fratura obtidas, a partir de peças moldadas com idade superior a 28 dias (Figura 5.108).

Apesar de o teor de ar incorporado de uma argamassa plástica depender de uma série de fatores, as saber, tipo de misturador, tempo de mistura, fator a/c, granulometria do agregado, viscosidade, velocidade de mistura, tamanho do recipiente de mistura em relação ao misturador, presença de aditivo incorporador de ar, dentre outros, na situação em que nenhum agente é incorporado, os valores obtidos são geralmente muito baixos e praticamente independentes destes fatores, devido à instabilidade das bolhas observadas (POWERS, 1968). Na literatura, os valores de incorporação de

ar observados para argamassas sem agentes incorporadores e com composições similares estão da ordem de grandeza observada nos ensaios: AI igual a 1,4% (ROBERTSON et al., 1997) e densidade de massa 2,17 g/cm<sup>3</sup> (ROBERTSON et al., 1999).

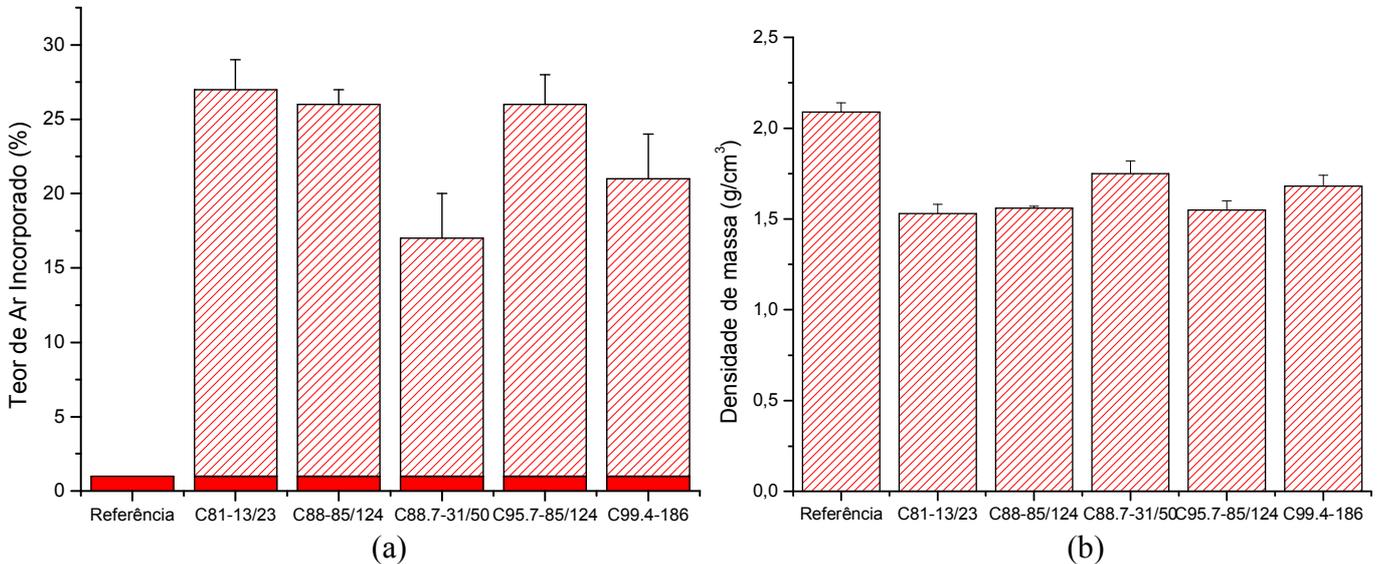


Figura 5.107 – Teor de ar incorporado (a) e densidade de massa (b) para as argamassas com a/c constante (0,60) e p/c = 2,0% (barra de erro = desvio padrão).

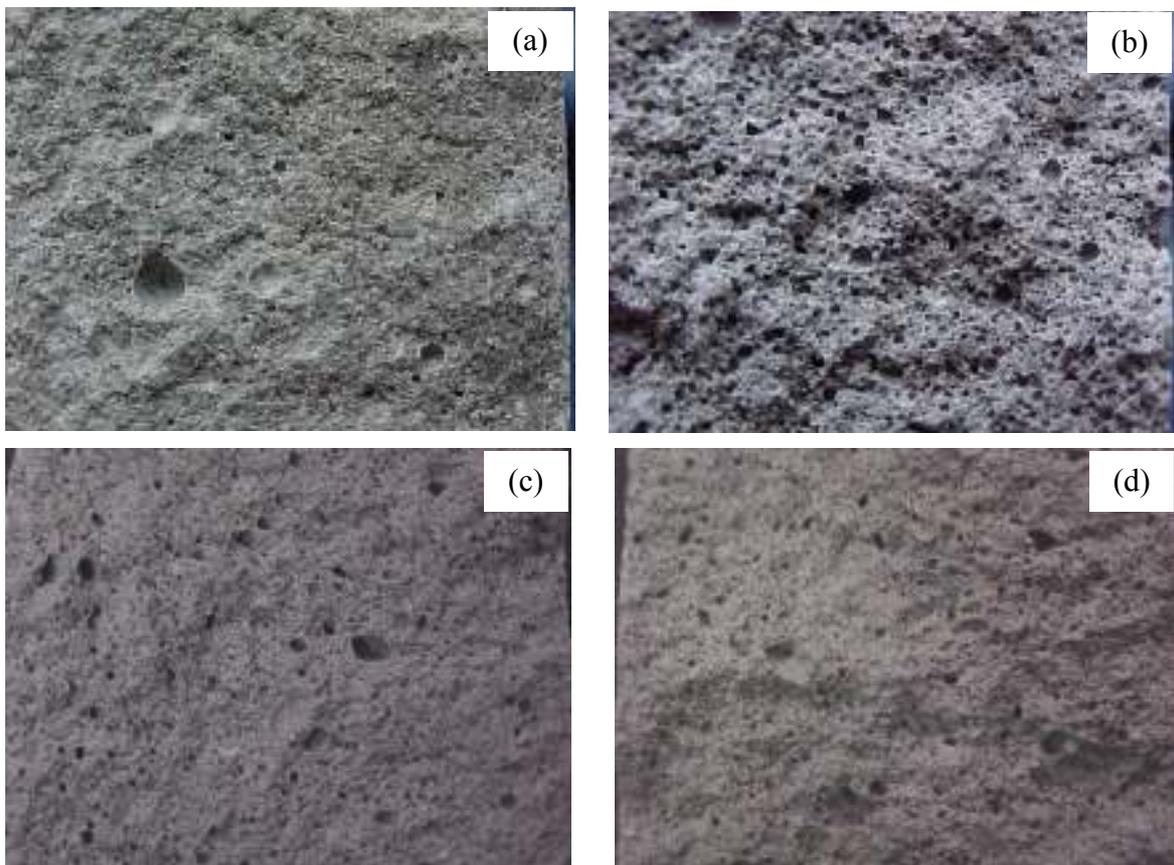


Figura 5.108 - Fotografia de superfície de fratura da argamassa sem polímero (a) e modificada com C81-13/23 (b), C88.7-31/50 (c) e C99.4-186 (d) (todas com p/c = 2% e a/c = 0,60).

A adição do polímero, conforme dados da Figura 5.107a, promoveu uma incorporação de ar nas argamassas reduzindo a sua densidade de massa (Figura 5.107b). Para as argamassas modificadas com polímeros, o teor de ar incorporado final é o somatório do ar incorporado sem qualquer contribuição de aditivo (área sólida) mais o ar incorporado devido à ação do aditivo (área hachurada nas colunas da Figura 5.107), totalizando o valor do ar incorporado total.

ROBERTSON (1999), trabalhando com argamassas modificadas com PVA, utilizou diferentes processos de mistura e adição de agente redutor de ar incorporado com a finalidade de avaliar o efeito da velocidade e do protocolo de mistura nas diferentes condições. Os resultados obtidos, guardadas as devidas influências de equipamentos, processos e materiais, foram da mesma ordem de grandeza dos verificados em neste estudo. Por exemplo, para mistura conforme a ASTM C305 (1,0 minuto na velocidade de 140 rpm seguido de 1,5 minutos em 285 rpm), resultou em um AI da ordem de 32% para argamassas com PVA sem redutor de ar e 13% para argamassas com PVA e redutor de ar. Enquanto que para uma mistura lenta (6 minutos a 30 rpm) os resultados para as duas situações anteriores foram 15% e 7%, respectivamente.

Em geral, agentes incorporadores de ar podem ser amplamente classificados em uma das três categorias a seguir: surfactantes, materiais naturais não processados e sólidos finamente divididos (SHAW, 1991). Além dos agentes emulsificantes, a incorporação de ar também pode ser realizada através da formação de bolhas por agentes que liberam gás (usualmente verificado apenas para produção de materiais de isolamento térmico e blocos de baixo peso) (POWERS, 1968). Em pastas, argamassas e concretos, os principais tipos de agentes incorporadores de ar são surfactantes, sejam oriundos de emulsificantes e estabilizantes dos latexes poliméricos (OHAMA, 1998) sejam os próprios aditivos utilizados com características surfactantes, ou são aditivos que promovem a formação de bolhas estáveis pela produção de um precipitado insolúvel e hidrófobo, provavelmente coloidal e amorfo, em presença de hidróxido de cálcio (POWERS, 1968).

O poli(álcool vinílico) utilizado neste estudo é um surfactante. Surfactantes são moléculas que apresentam grande afinidade por interfaces por apresentar regiões hidrofílicas e hidrofóbicas (SHAW, 1991). No caso do PVA, as hidroxilas (OH) correspondem às regiões hidrofílicas e a cadeia carbônica e os grupos acetatos ( $\text{OCOCH}_3$ ) são as regiões hidrofóbicas. Portanto, o ar incorporado, na forma de bolhas, é estabilizado pela formação de um filme do polímero na interface bolha (ar)/água, com os grupos hidroxilas se direcionando em direção à pasta, formando ligações de hidrogênio com a água, enquanto os grupos acetatos irão se rearranjar de modo a atingir um mínimo

de contato com a água (NGUYEN, 1997), conforme proposto no desenho esquemático da Figura 5.109.

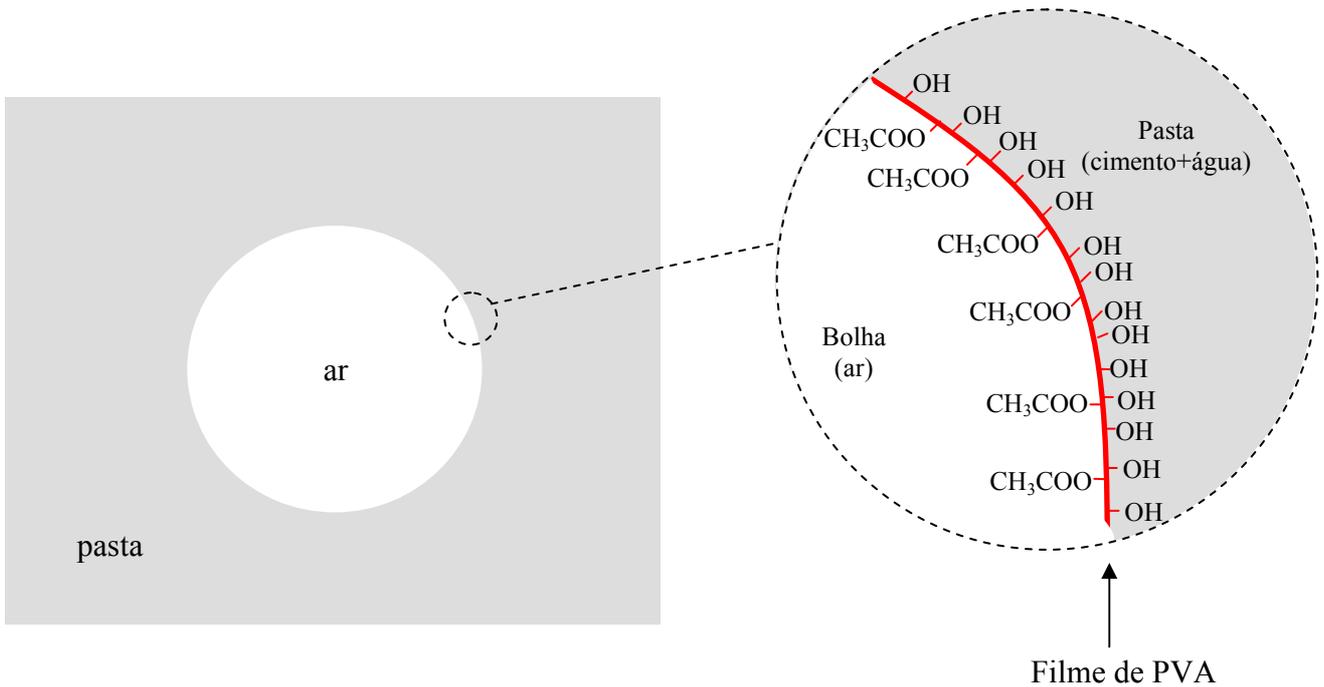


Figura 5.109 – Representação esquemática da formação de filme na interface ar/pasta em bolhas incorporadas na argamassa (sem escala).

Para analisar os valores de ar incorporado para cada um dos diferentes PVAs algumas considerações são fundamentais (POWERS, 1968; SHAW, 1991; NUGYEN, 1997; ROBERTSON et al., 1997):

- O principal mecanismo de formação de bolhas em pastas, argamassas e concretos é a entrada de ar durante o processo de mistura destes materiais. A agitação introduz ar quando conduz material da superfície da mistura para o seu interior pela ação de vórtice;
- As bolhas incorporadas são estabilizadas pela formação do filme pelo efeito do surfactante. O filme do surfactante impede/dificulta o coalescimento verificado em bolhas quando estas colidem. A coalescência de bolhas é um processo termodinamicamente favorável na medida em que promove redução de área interfacial e, conseqüentemente, da energia da interface;
- A redução da tensão superficial promovida pelo surfactante reduz a energia necessária para criar superfície, favorecendo a formação de bolhas menores quanto maior a redução desta energia de superfície;

- Bolhas maiores (diâmetro – d) apresentam uma maior velocidade em direção à superfície ( $\propto d^2$ ) facilitando a sua eliminação enquanto bolhas menores são mais difíceis de escapar da mistura. Além disso, quanto maior a viscosidade do fluido ( $\eta$ ) mais lenta é a velocidade de flutuação ( $\propto 1/\eta$ ) da bolha em direção à superfície;
- O processo/equipamento de mistura, bem como a velocidade e o volume desta mistura, influencia o número de vezes e o tempo que o ar/bolhas serão conduzido à região de maior tensão de cisalhamento onde a divisão das bolhas em bolhas menores ocorre. Para um material de uma dada viscosidade, o tempo será maior quanto maior o volume da mistura, enquanto que para um mesmo equipamento, velocidade e volume da mistura, a taxa de circulação será maior quanto menos viscoso for o material;
- A quantidade de água disponível para fluidez do sistema e formação de bolhas depende da taxa de cisalhamento. Menores taxas de cisalhamento promovem uma ruptura parcial da estrutura da argamassa e permitindo que parte do fluido intersticial permaneça retido em fragmentos da argamassa. Para uma mesma taxa de cisalhamento, quanto maior a viscosidade da argamassa, menor será a água liberada em um mesmo tempo de mistura;
- Resultados mostraram que a redução da tensão em interfaces utilizando o poli(álcool vinílico) aumenta com o aumento do teor de acetato, isto é, a atividade superficial do PVA aumenta com o aumento do teor do acetato como consequência da hidrofobicidade destes grupos. Além disso, observa-se uma maior adsorção de PVA em interfaces quanto maior o tamanho da cadeia polimérica pelo favorecimento do aumento da entropia. No entanto, deve-se recordar, conforme item 5.3 anterior, que o ambiente alcalino da argamassa promove saponificação dos grupos acetato. Acredita-se, no entanto, que as condições para a hidrólise alcalina do PVA nas argamassas seja consideravelmente reduzida, em relação aos resultados anteriores, devido a alguns fatores. Inicialmente, tem-se o aprisionamento de grupos acetato nas bolhas, reduzindo os grupos acetato disponíveis em contato com a solução, conforme mostrado na Figura 5.109. No estudo conduzido com as pastas, a incorporação de ar era praticamente nula. Em segundo lugar, observou-se que quanto menor o fator a/c menor foi o pH da água do poro e para estas argamassas um menor fator a/c (igual a 0,6) foi utilizado quando comparado com o das pastas (a/c = 1%). Além disso, não se pode esquecer o aumento do tamanho da cadeia também favorecendo a redução do pH.

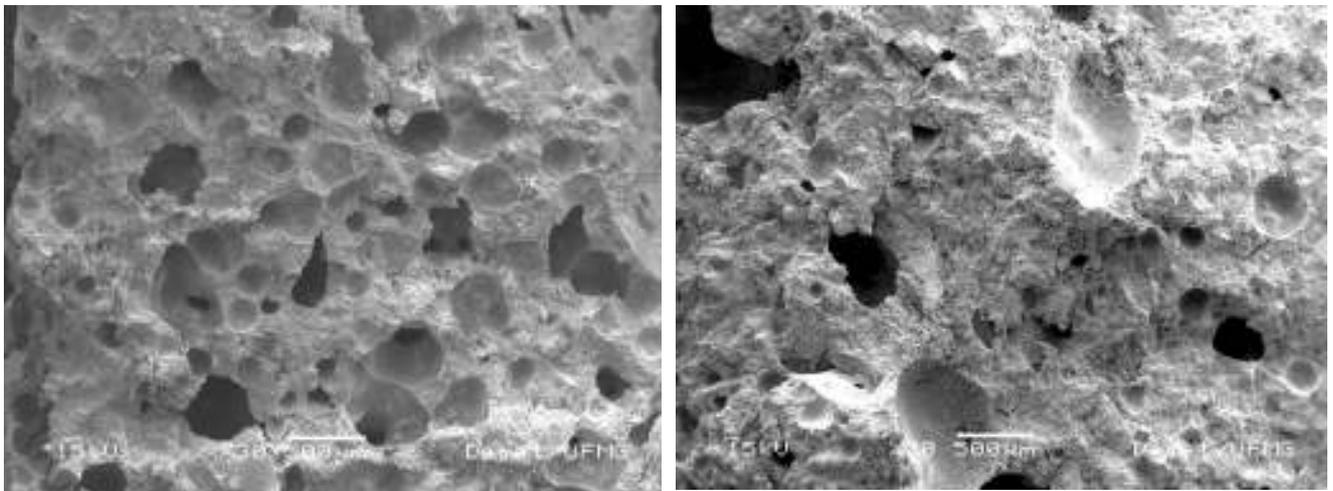
A partir destas considerações, pode-se identificar que uma menor estabilidade das bolhas formadas seria obtida para a argamassa modificada com o polímero C81-13/23, devido à saponificação do PVA e ao menor tamanho da cadeia do polímero. Esta menor estabilidade das bolhas foi verificada na medida em que as maiores bolhas foram observadas para esta argamassa (Figura 5.108b anterior e Figura 5.110a). Apesar destes aspectos, o teor de ar incorporado verificado para a argamassa modificada com este polímero está entre os maiores obtidos. Isto pode ser justificado pelo fato desta argamassa apresentar a menor viscosidade, o que favorece a taxa de circulação e garante uma maior quantidade de água livre disponível para a formação de bolhas (apesar de atuar também de forma desfavorável por aumentar a velocidade de deslocamento das bolhas para escaparem na superfície).

Comparando-se os polímeros C88-85/124 e C95.7-85/124, pode-se verificar que estes possuem o mesmo tamanho de cadeia com diferentes graus de hidrólise iniciais. No entanto, pode-se esperar até uma variação do grau de hidrólise (especialmente desfavorecido pelo elevado tamanho da cadeia) devido à saponificação do PVA no ambiente alcalino da pasta de cimento que tenderia a aumentar ambos os graus de hidrólise. Desta forma, a similaridade teor de ar incorporado para estas argamassas está de acordo com o esperado se saponificação completa fosse atingida ou indica a predominância da viscosidade na determinação do AI, caso os graus de hidrólise permaneçam inalterados ou sofram variações semelhantes.

Já a comparação de argamassas produzidas com o C88-85/124 e o C88.7-31/50, permitiria supor, termodinamicamente, um maior AI para a argamassa com o C88-85/124, uma vez que ela apresenta baixo grau de hidrólise com maior tamanho de cadeia, conforme proposto por NUGYEN (1997). Mesmo a ocorrência de saponificação envolvendo estes dois PVAs tenderia a manter o seu grau de hidrólise numa situação mais favorável à incorporação de ar do que o C88.7-31/50 considerando que maior pH é esperado para o PVA de menor tamanho de cadeia. Apesar de menor valor de AI ter sido verificado para o C88.7-31/50, conforme esperado, a análise do valor obtido (17%) juntamente com resultados da literatura (ROBERTSON et al. 1997) e com imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida (Figura 5.110b) acredita-se que este polímero apresente em sua composição um agente redutor de ar incorporado.

O polímero C99.4-186 apresenta elevado grau de hidrólise e elevado tamanho de cadeia. O primeiro fator atua de forma desfavorável à formação de bolhas enquanto o segundo termodinamicamente atua no sentido de aumentar o ar incorporado, mas devido à elevada viscosidade da água de amassamento resultante, diminui a taxa de circulação e a quantidade de água disponível para a

formação de bolhas. Desta forma, o valor de AI obtido (AI = 21%) pode ser justificado pela confluência destes fatores.

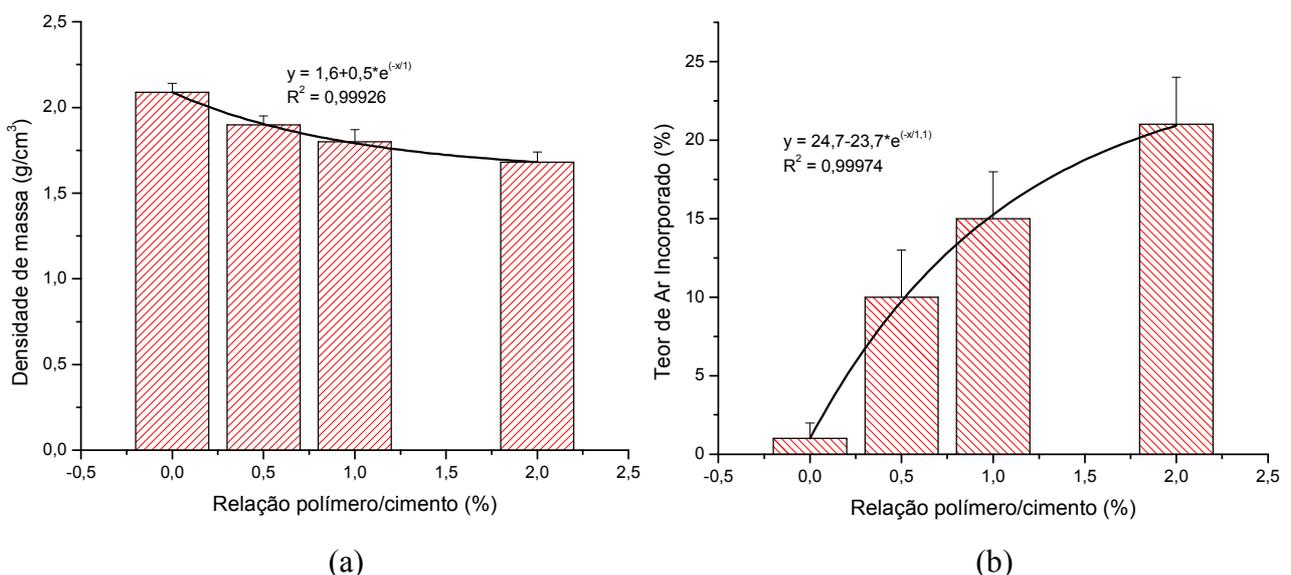


(a)

(b)

Figura 5.110 – Fotomicrografia obtida para a argamassa modificada com o polímero C81-13/23 (a) e C88.7-31/50 (b) (p/c = 2,0%, a/c = 0.60, SE, 30x).

Os resultados das Figuras 5.107 indicaram, ainda, que, quanto maior o teor de polímero maior a redução da densidade de massa (Figura 5.111a), e, conseqüentemente, o teor de ar incorporado (Figura 5.111b). Este aumento do teor de ar incorporado com o aumento do teor de polímero é esperado pelo efeito surfactante deste material. É interessante observar que os resultados da curva da Figura 5.111b enfatizam as considerações feitas anteriormente do efeito da viscosidade e da redução da água disponível para imobilização nas bolhas, pela redução da taxa de aumento da incorporação de ar, com o aumento do fator p/c.



(a)

(b)

Figura 5.111 – Densidade de massa (a) e Teor de ar incorporado (b) em função do teor de polímero na argamassa para o C99.4-186 (barra de erro = desvio padrão).

Os resultados de densidade de massa e teor de ar incorporado obtidos para as argamassas modificadas com o PVA carboxilado (K96.7) para podem ser verificados na Tabela 5.25. Nestes resultados observa-se novamente o aumento do teor de ar incorporado com o aumento do teor de polímero, com conseqüente redução da densidade de massa. É muito marcante nestes resultados que os valores de AI para o PVA modificado com íons carboxilados foram bastante superiores aos verificados para os demais PVAs, já sendo o valor obtido para a proporção p/c igual a 0,5% deste polímero superior a todos os observados para as outras argamassas. Para ilustrar este fato, os valores de AI do PVA carboxilado foram comparados com o do PVA C95.7-85/124, que apresenta GH e viscosidade bastante similares à deste polímero modificado. Na proporção p/c igual a 2,0%, observou-se um teor de ar incorporado quase 40% maior que o obtido para o polímero sem modificação.

Tabela 5.25 – Valores de densidade de massa e teor de ar incorporado para as argamassas com modificadas com PVA carboxilado.

Polímero	p/c (%)	Densidade de massa (n=2) <sup>a</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Teor de ar incorporado (AI) (n=2) <sup>a</sup> (%)
-	0 % (referência)	(2,09±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(1±1) %
K96.7	0,5%	(1,51±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(28±2) %
	1,0%	(1,45±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(32±2) %
	2,0 %	(1,35±0,01) g/cm <sup>3</sup>	(36±1) %

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

A verificação de superfície de fratura de argamassa produzida com o polímero modificado (Figura 5.112) mostrou uma grande faixa de distribuição de tamanho de bolhas, com a presença de bolhas menores que 50 µm até bolhas de 500 µm de diâmetro. As bolhas maiores foram claramente formadas pelo coalescimento de bolhas menores, em função da forma verificada para estas. Observa-se que a grande quantidade de bolhas presentes favorece ao coalescimento pelo impingimento destas bolhas (detalhes na Figura 5.112). Acredita-se, então, que este polímero promova um maior abaixamento de energia que todos os outros na geração de uma superfície, criando muitas bolhas de menores dimensões que coalescem, especialmente, pela elevada concentração. Uma maior dificuldade de remoção destas bolhas maiores pela superfície da argamassa também pode ter sido aumentada pela grande interação entre a água e as cargas negativas deste polímero presente na superfície das bolhas com a água, reduzindo a velocidade de flutuação e reduzindo/impedindo o escape.

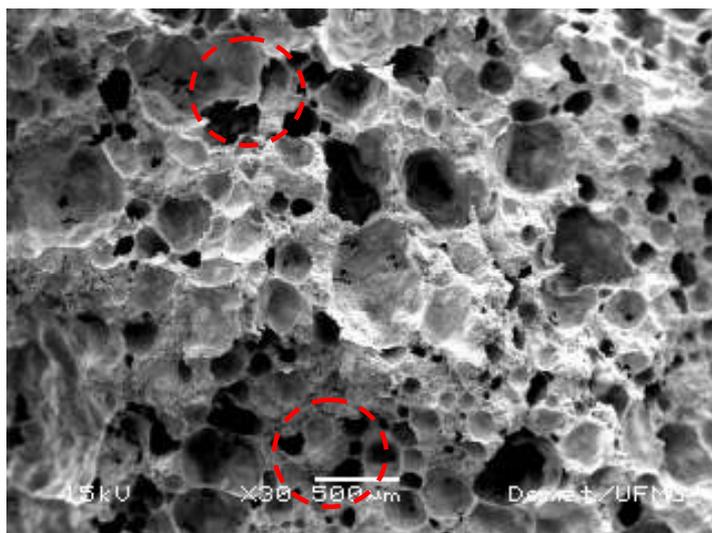


Figura 5.112 – Fotomicrografia obtida para a argamassa modificada com o polímero K96.7 (p/c = 2,0%, a/c = 0.60, SE, 30x). Nos detalhes, regiões de impingimento de bolhas.

Para as argamassas ajustadas por consistência, os valores de densidade de massa e teor de ar incorporado estão fornecidos na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Densidade de massa no estado fresco e teor de ar incorporado para as argamassas dosadas por consistência.

Polímero	p/c (%)	Densidade de massa (n=2) <sup>a</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Teor de ar incorporado (AI) (n=2) <sup>a</sup> (%)
-	0 % (referência)	(2,09±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(1±1) %
C81-13/23	2,0%	(1,53±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(27±2) %
C88-85/124	2,0%	(1,70±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(18±2) %
C88.7-31/50	2,0%	(1,75±0,07) g/cm <sup>3</sup>	(17±3) %
C95.7-85/124	2,0%	(1,75±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(15±2) %
C99.4-186	2,0 %	(1,72±0,06) g/cm <sup>3</sup>	(16±2) %
K96.7	2,0 %	(1,75±0,05) g/cm <sup>3</sup>	(15±2) %

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

Estes resultados mostram uma redução no teor de ar incorporado nas situações em que foi necessária a alteração do fator água/cimento original para adequação da consistência. A incorporação de água altera significativamente o volume e a viscosidade da mistura, além de diminuir quantidade de PVA em relação ao volume total de materiais.

Mantidos constantes todos os demais parâmetros envolvidos no processo de mistura, um maior volume da massa atua de forma favorável à redução do teor de ar enquanto que a maior fluidez

do sistema favorece o escape de bolhas maiores, mas também tenderia a aumentar o teor de ar por favorecer a mistura. A partir dos resultados, observa-se que predominam os fatores que atuam no sentido de reduzir o teor de ar incorporado.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as argamassas modificadas com os polímeros de maiores massas molares, dosadas por consistência, estão mostradas na Figura 5.113. Os resultados de teor de ar incorporado foram similares, similaridade também observada na estabilidade e distribuição de tamanho das bolhas, o que pode ser atribuída ao volume de água e material seco e aos tamanhos de cadeia bastante parecidos, enfatizando a importância da viscosidade no teor de ar incorporado.

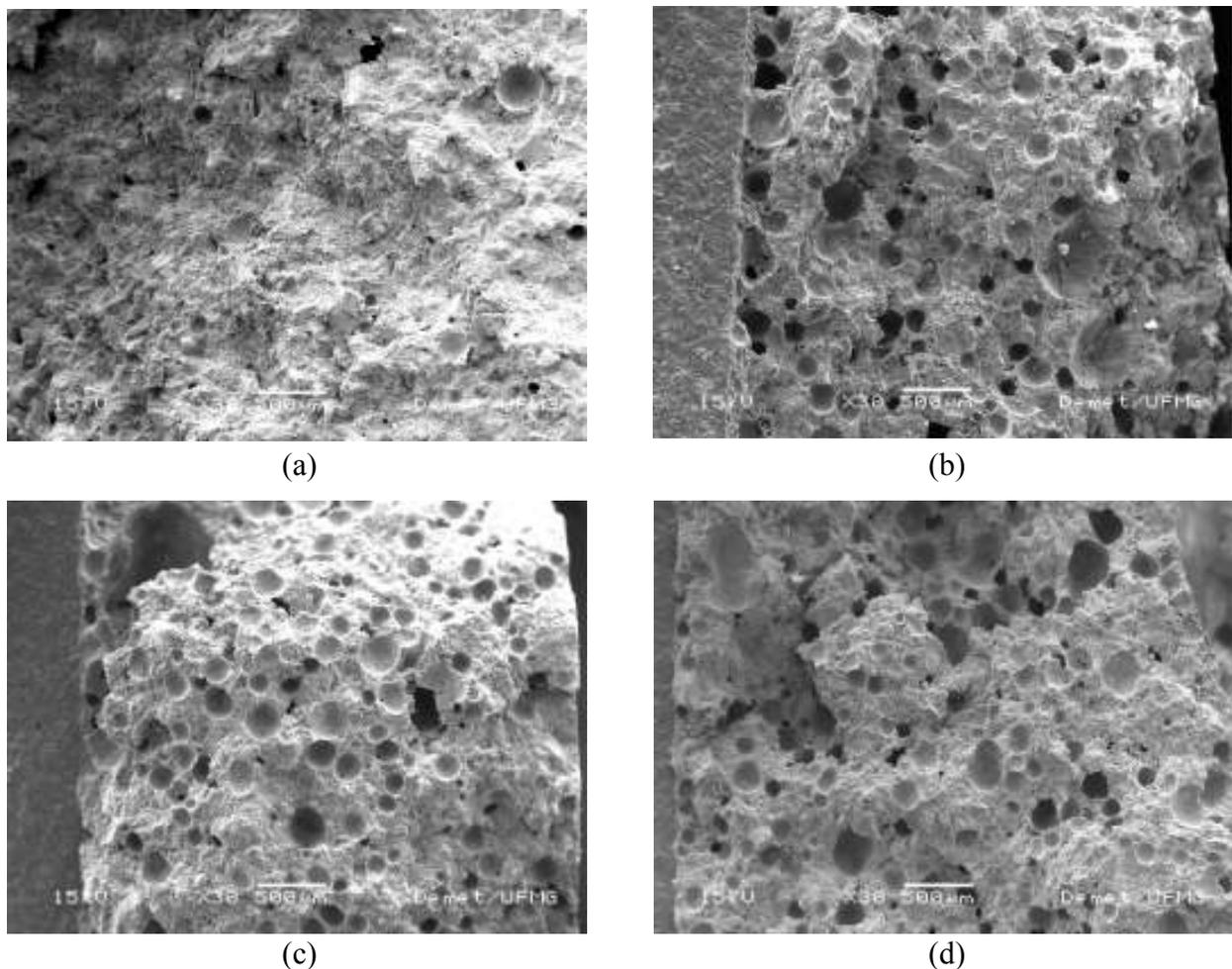


Figura 5.113 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida em seção transversal de argamassa aplicada sobre porcelanato (a) Referência; (b) C88-85/124; (c) C95.7-85/124; (d) C99.4-186.

#### 5.4.1.4. Resistência à Flexão

Os resultados de resistência à flexão para as argamassas modificadas com PVA na condição de fator água/cimento constante estão mostrados nas Figuras 5.114.

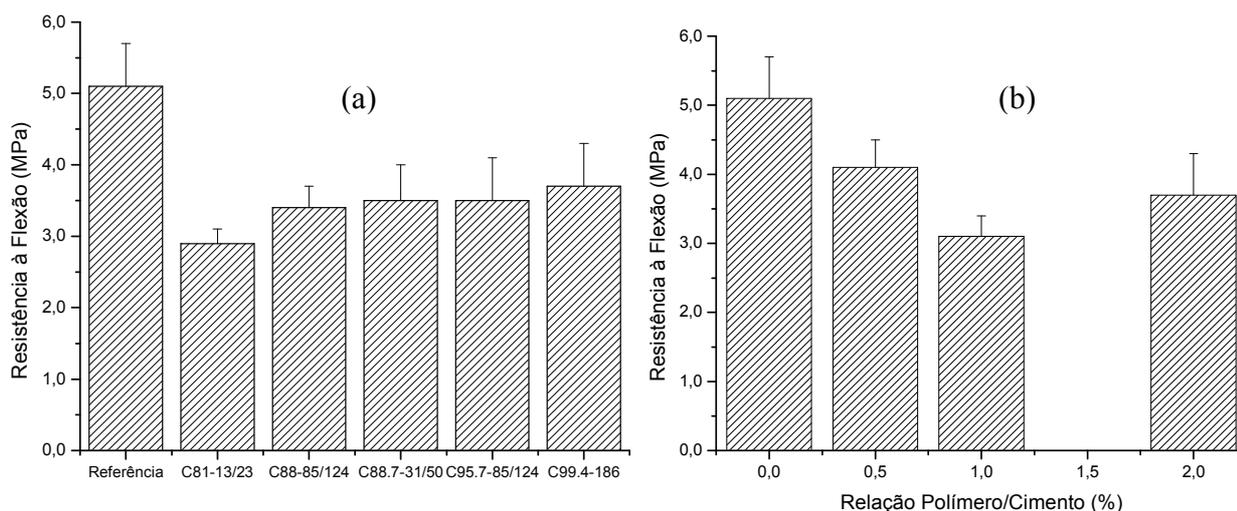


Figura 5.114 – (a) Valores de resistência à flexão para as argamassas modificadas com PVA. (b) Resultados de resistência à flexão para diferentes teores de C99.4/186 (média de  $n = 4$ ; barra de erro = desvio padrão).

Pode-se observar que os valores obtidos para as argamassas modificadas com PVA foram, em geral, inferiores aos da argamassa de referência. Testes de hipótese com grau de confiança 95%, considerando as médias e os desvios padrões calculados, revelam que não existe diferença significativa entre as resistências à flexão das argamassas modificadas com os diferentes polímeros com p/c igual a 2% e que existe diferença significativa entre estas e a argamassa de referência.

Trabalhos anteriores mostraram que a adição de pequenas quantidades de PVA promoveu redução na resistência mecânica à flexão das argamassas (OHAMA, 1995, KIM et al., 1998). OHAMA (1995) notou uma redução na resistência à flexão da ordem de 40% para cada 1% de adição de PVA (em relação à massa de cimento) enquanto KIM et al. (1998) obteve uma redução da ordem de 10% para cada 1% de PVA. Em outro trabalho, KIM et al. (1999) observou perda de resistência à compressão ficando a resistência à flexão inalterada pela adição de PVA (p/c variando de 0 a 2%). Para o C99.4-186, a adição de 0,5% de PVA resultou em uma redução de 20% e a adição de 1% promoveu uma redução da ordem de 40% das resistências à flexão quando comparando aos valores da argamassa sem PVA, verificando os dados de OHAMA. Para maiores adições de PVA (p/c = 2%), menores reduções foram verificadas (Figura 5.114b). Estatisticamente, no entanto, não existe diferença significativa entre os resultados obtidos com p/c = 2% e os obtidos com p/c = 0,5 % e 1,0%.

A perda de resistências mecânicas pela adição de PVA em pastas, argamassas e concretos produzidos pelo método “tradicional” é especialmente atribuída à redução da seção transversal resistente em função do ar incorporado na argamassa devido à atividade superficial deste polímero

(KIM et al. 1999). Além disso, poros são falhas ou concentradores de tensões em materiais cerâmicos tendo, portanto, um efeito diretamente deletério nas propriedades mecânicas segundo a equação de Griffith. Assumindo poros esféricos, o maior poro é o mais crítico, embora poros não-esféricos possam apresentar quinas concentradoras de tensões (PHIL et al., 1998).

Na Figura 5.115a, o esquema das tensões atuantes no corpo-de-prova prismático em um ensaio de flexão com apoio em três pontos está mostrado para a argamassa de referência. A partir desta imagem e das demais mostradas na Figura 5.115, pode-se verificar a importância do teor de ar incorporado e dos defeitos presentes na superfície na redução da seção resistente e na nucleação e propagação das trincas que conduzem a ruptura do corpo-de-prova.

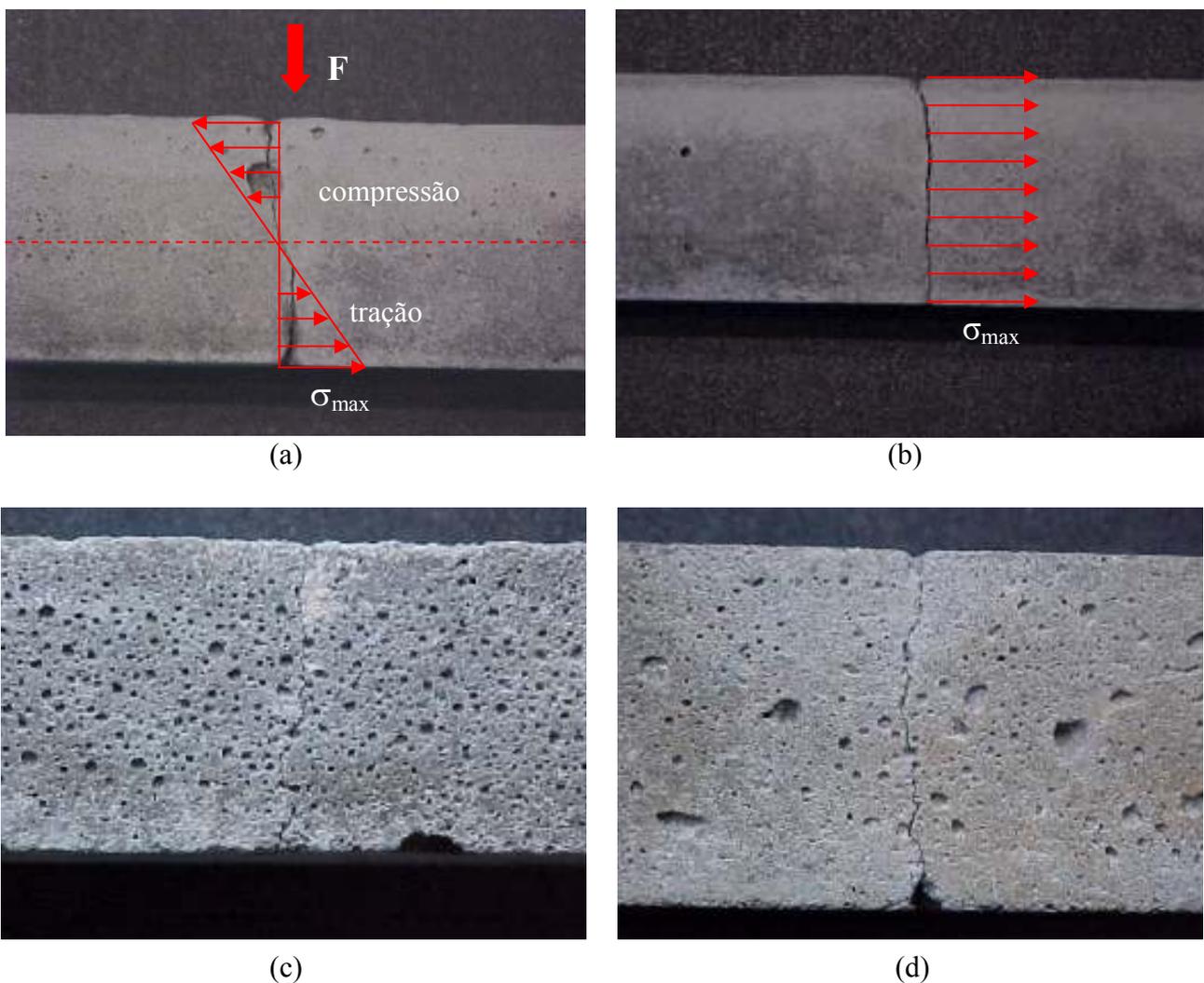


Figura 5.115 – (a) Fotografia da amostra da argamassa de referência após ruptura mostrando o esquema de tensões atuantes em um ensaio de flexão de corpo-de-prova prismático. Detalhe da fibra mais tracionada (vista inferior dos cps) para as argamassas de (b) Referência e modificadas ( $p/c=2\%$ ,  $a/c=0.60$ ) com (c) C81-13/23 e (d) C95.7-85/124.

Considerando as dimensões dos poros observados nas argamassas em estudo (geralmente, maiores que 100 µm), estes poros de grandes dimensões e a porosidade total são os principais fatores que contribuem para a redução da resistência à flexão quando comparados com a referência (POON et al., 1988). Outros pontos concentradores de tensões e iniciadores de trincas em materiais cimentícios são fissuras devido à retração na secagem, grandes cristais de hidróxido de cálcio e grãos de cimento não hidratados e outras partículas de dimensões maiores que 100 µm (Eden et al., 1984 e POON et al., 1988). Estes mecanismos, no entanto, são determinantes nas situações de ausência de grandes poros.

Na tentativa de avaliar o efeito do teor de ar incorporado na resistência à flexão dos corpos-de-prova, os resultados de resistência à flexão foram corrigidos considerando o AI pela obtenção da seção resistente teórica, calculada a partir de  $b_{cp}'$ , conforme mostrado na Figura 5.116 e Equações 5.17 e 5.18. Os valores corrigidos de resistência à flexão estão mostrados na Tabela 5.27.

$$b_{cp}' = b_{cp} \left( 1 - \frac{AI}{100} \right) \quad (5.17)$$

$$\sigma_R = \frac{3F_R L}{2b_{cp} h_{cp}^2} \times \frac{1}{(1 - AI/100)} \quad (5.18)$$

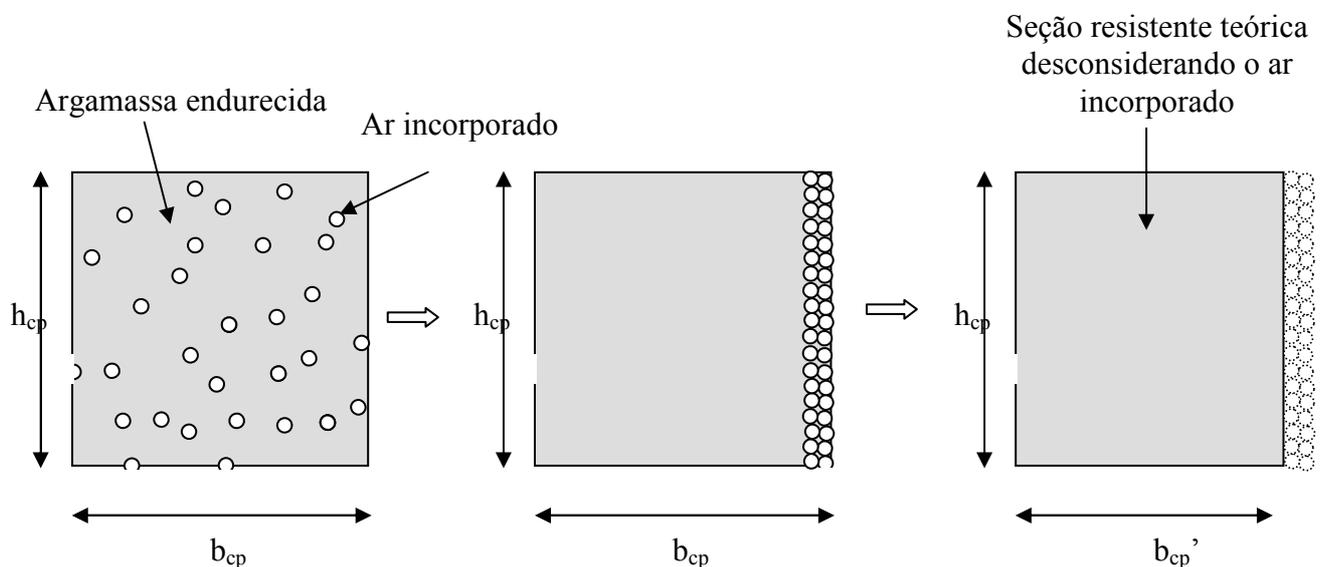


Figura 5.116 – Procedimento utilizado para estimativa da seção transversal resistente teórica desconsiderando o ar incorporado.

Testes de hipótese realizados com estes resultados mostram que as resistências corrigidas para cada uma das argamassas modificadas não apresentam diferença significativa em relação à argamassa de referência com grau de confiança de 95%, exceto para a argamassa com C99.4-186 na proporção polímero/cimento igual a 1,0%. Estes resultados confirmam o efeito determinante dos poros de

grandes dimensões na resistência à flexão deste material. Além disso, mostram que a variação de coesão global da pasta/argamassa pela adição do polímero nestas proporções não é significativa.

Tabela 5.27 - Resultados de resistência à flexão para as argamassas modificadas com PVA na situação fator água/cimento constante corrigidas em função do teor de ar incorporado.

Polímero	-	C81-13/23	C88-85/124	C88.7-31/50	C95.7-85/124	C99.4-186		
p/c	0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	0,5%	1,0%	2,0%
Resistência à Flexão (MPa)	5,7	4,1	4,7	3,6	5,8	3,8	3,5	3,6
	4,3	4,1	4,7	4,7	4,1	4,6	3,5	4,4
	5,7	4,1	4,1	4,2	4,1	4,7	4,1	4,9
	4,8	3,6	4,7	-	4,7	4,7	3,5	5,4
Média <sup>a</sup> (MPa)	5,1±1,5	4,0±0,5	4,6±0,6	4,2±2,0	4,7±1,7	4,5±0,9	3,7±0,6	4,6±1,6

<sup>a</sup> Os resultados foram fornecidos pela média e pelo intervalo de confiança de 95% considerando uma distribuição t-Student.

Os resultados de resistência à flexão obtidos para as argamassas modificadas com o PVA carboxilado (K96.7), na condição água/cimento constante, podem ser verificados na Figura 5.117, onde também são apresentados os resultados após correção pelo teor de ar incorporado.

Os resultados mostram uma redução da resistência à flexão pela introdução do polímero. Independente dos teores de polímero utilizados, os valores obtidos foram similares para as argamassas com adição de polímero e diferentes da argamassa de referência (grau de confiabilidade =  $\alpha = 95\%$ ). A mesma tendência foi verificada para os valores obtidos para a resistência à flexão corrigidos pelo teor de ar incorporado, de modo que não existe uma diferença significativa entre as argamassas modificadas, independente do teor de polímero, mas que estes valores são diferentes da argamassa sem polímero ( $\alpha = 95\%$ ).

Os resultados obtidos com a adição do polímero com íons carboxílicos indicam a ocorrência de alteração significativa no mecanismo de coesão da pasta de cimento. Foi sugerido na literatura (HIGGINS et al., 1976) que a ruptura na pasta de cimento Portland ocorre pela separação das fibrilas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Após a iniciação da trinca, ela crescerá estavelmente rompendo das fibrilas de C-S-H e finalmente se propagará instavelmente resultando na ruptura quando a abertura da trinca atingisse o seu valor crítico de cerca de 1  $\mu\text{m}$  (EDEN et al., 1984). Na presença de polímeros, EDEN (1984) sugeriu que as interações entre as fibrilas C-S-H –

C-S-H seriam substituídas por interações fibrilas C-S-H - polímero – fibrilas C-S-H, alterando a resistência da pasta, em função das características destas interações, sem alterar, contudo, o mecanismo fundamental da fratura. POON (1988) questiona a interação entre fibrilas de C-S-H – polímero proposta por EDEN, para elevados teores de polímero e baixo fator a/c, na medida em que estas fibras não são verificadas nesta situação, mas coloca a matriz polímero - C-S-H como o meio de propagação da trinca. Está bem estabelecida na literatura (POON et al., 1988, OHAMA, 1988, EDMOND et al., 1989, RHA et al., 1999, BONAPASTA, 2001), a ocorrência de interações químicas entre polímeros com grupos carboxílicos aniônicos (seja por hidrólise alcalina seja polímeros já produzidos com esta característica) e íons metálicos, especialmente o cálcio para o cimento Portland. Reticulação entre cadeias poliméricas e entre os polímeros e compostos de hidratação através de íons metálicos, portanto, ocorrem e são, pelo menos parcialmente, responsáveis pela resistência dos compostos hidratados.

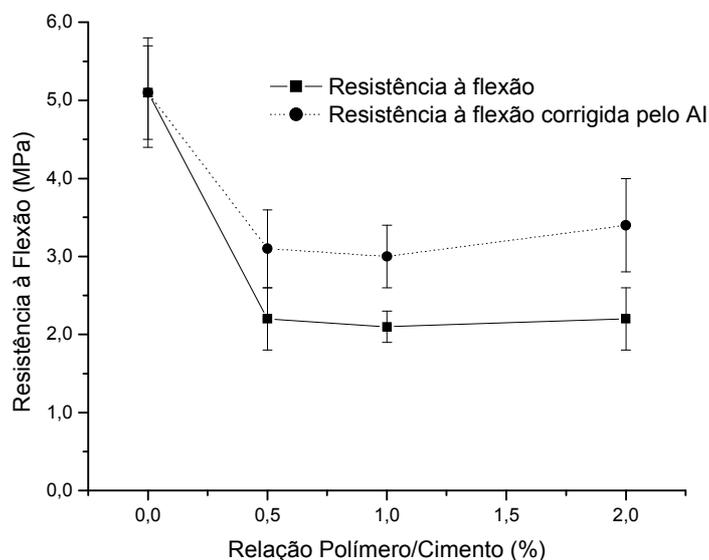


Figura 5.117 – Resistência à flexão para as argamassas modificadas com K96.7 em diferentes proporções de polímero/cimento (barra de erro = desvio padrão).

No caso em estudo, trata-se de um polímero modificado com íons carboxílicos. Desta forma, é possível que a matriz resistente da argamassa seja resultado de interações C-S-H - C-S-H e C-S-H-polímero-C-S-H. Como, no entanto, trata-se de um polímero PVA com substituições por grupos carboxílicos (o fabricante não informou o grau de substituição) um número inferior de ligações é estabelecida, quando comparada com polímeros acrílicos. Pode-se especular que o menor número de ligações estabelecidas crie regiões de menor resistência na matriz como um todo, reduzindo a coesão do sistema.

Os valores de resistência à flexão para as argamassas dosadas por consistência estão mostrados na Figura 5.118 em comparação com os resultados obtidos para as composições com fator água/cimento constante. Estão mostrados apenas as medidas realizadas a partir das argamassas em que foi necessária a adição de água para o ajuste à faixa de consistência.

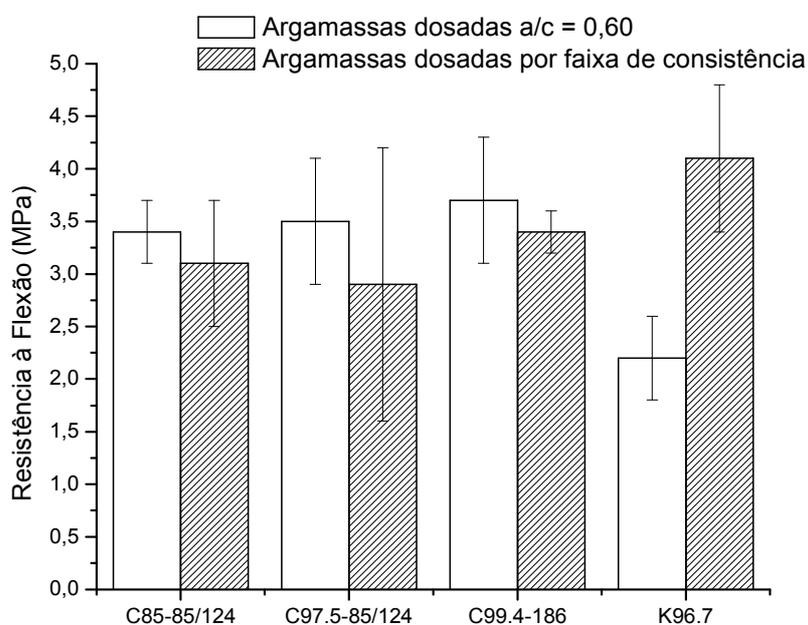


Figura 5.118 – Resultados comparativos da resistência à flexão para as duas situações de dosagem (barra de erro = desvio padrão).

Para as argamassas com adição de PVA e com fator a/c maior que 0,6, observou-se uma redução no valor da resistência à flexão média quando comparada com a argamassa com o mesmo polímero dosada com fator a/c constante. No entanto, baseado em testes de hipótese, não existe diferença significativa entre os resultados com um grau de confiança de 95%. Para a argamassa aditivada com o polímero K96.7, um aumento significativo da resistência pelo aumento do teor de água foi observado.

A princípio uma redução da coesão da argamassa é esperada pela adição de água, tendência esta que foi observada para as argamassas modificadas com PVA. Considerando o modelo proposto por EDEN (1984), um aumento do fator água/cimento, atua no sentido da redução da densidade de empacotamento dos grãos do cimento, reduzindo o número de fibrilas de C-S-H por unidade de área.

O aumento significativo da resistência para a argamassa com K96.7 dosada por consistência, pode ser atribuída ao resultado global dos fatores atuando. Apesar de uma redução de resistência pelo aumento do teor de água ser possível, a presença da água promove uma dispersão maior do aditivo, fazendo com que uma menor quantidade esteja disponível para a formação das interações C-S-H-polímero-C-S-H aumentando as regiões de interação C-S-H—C-S-H, favorecendo a coesão global da pasta.

## 5.4.2. Argamassas Modificadas com Poli(etileno-co-acetato de vinila)

### 5.4.2.1. Consistência

Os resultados de consistência obtidos para os diferentes EVAs, nas diferentes concentrações adotadas estão mostrados na Figura 5.119.

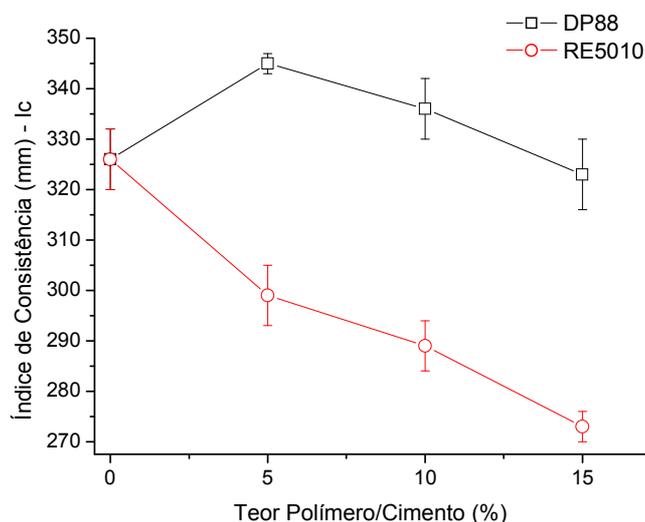


Figura 5.119 – Valores dos índices de consistência avaliados para os dois látexes em estudo para os diferentes teores do polímero (n=2; barra de erro = desvio padrão).

Para o látex DP88, observa-se um aumento inicial do  $I_c$  seguido de sua diminuição até atingir valores de consistência ordem da argamassa de referência. Já a adição do polímero RE5010 promoveu um decréscimo do índice de consistência tanto maior quanto a razão polímero/cimento. Novamente, a tendência geral associada aos polímeros, de aumento da fluidez da argamassa não foi diretamente verificada (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; BUREAU et al., 2001; WU et al., 2002). Comportamentos variados são algumas vezes identificados entre diferentes tipos de polímeros, mas, no caso em estudo, um polímero de mesma natureza e na mesma forma de apresentação (látex na forma de pó redispersível) apresentou comportamento diferenciado no

momento inicial, invertendo o comportamento logo em seguida, para a mesma tendência de redução da fluidez com o aumento do teor de polímero.

Na literatura, para polímeros de EVA, foram verificados pequenos aumentos no espalhamento da argamassa com a adição do EVA (SILVA et al. 1999) ou este se manteve inalterado (AFRIDI et al., 2003). A introdução de um látex na argamassa deveria promover uma maior fluidez no sistema pelo próprio efeito da forma das partículas (OHAMA, 1998). No entanto, o que se observa, quando da introdução do polímero, é que o valor medido para a consistência é o resultado global de diversos aspectos como razão a/c, natureza do estabilizante utilizado para o látex, quantidade e tamanho da cadeia deste surfactante. Muitos resultados de aumento de consistência verificados para argamassas mostram que alguns surfactantes, como os aniônicos, influenciam a fluidez por atuarem defloculando a pasta de cimento e liberando a água aprisionada nos flocos (GAO et al., 2002; AFRIDI et al., 2003). Por outro lado, estabilizantes que promovam o aumento da viscosidade da pasta, como pode ocorrer com o PVA dependendo do seu tamanho de cadeia e da quantidade em solução, tendem a aumentar a consistência das argamassas (SILVA et al., 1999).

No caso em estudo, as argamassas foram produzidas nas mesmas proporções e utilizando polímeros EVA na forma de látex que usam PVA como surfactante. As diferenças observadas entre os valores obtidos podem ser relacionadas com os diferentes teores de PVA em ambas as argamassas. ROTTSTEGGE et al. (2005) identificou que o polímero neste trabalho denominado como RE5010 apresenta 15% em peso de PVA e JINGANG et al. (2005), preocupado com algumas influências adversas da presença destes materiais nas propriedades finais das argamassas, informou que os latexes produzidos para formulações de argamassas apresentam teores de PVA da ordem de 5%. Desta forma, diferentes teores de PVA podem ser esperados para os EVAs, incluindo maiores teores para o RE5010. Na prática, durante a manipulação e como será visto na avaliação de outras propriedades no estado fresco, verifica-se que a argamassa modificada com RE5010 apresenta maior quantidade de PVA.

Baseado nestes aspectos, acredita-se que, para o DP 88, no primeiro momento (p/c = 5%) o efeito das esferas de látex sobrepõe o aumento da viscosidade da fase líquida da argamassa resultante da presença do PVA, sendo para as demais proporções verificada a predominância do efeito do surfactante. Para o RE5010, em todas as proporções, o efeito da viscosidade do estabilizante é preponderante.

Uma representação esquemática da contribuição dos principais fatores identificados para a consistência das argamassas estudadas está representado na Figura 5.120, sendo o  $I_c$  final o somatório das duas contribuições.

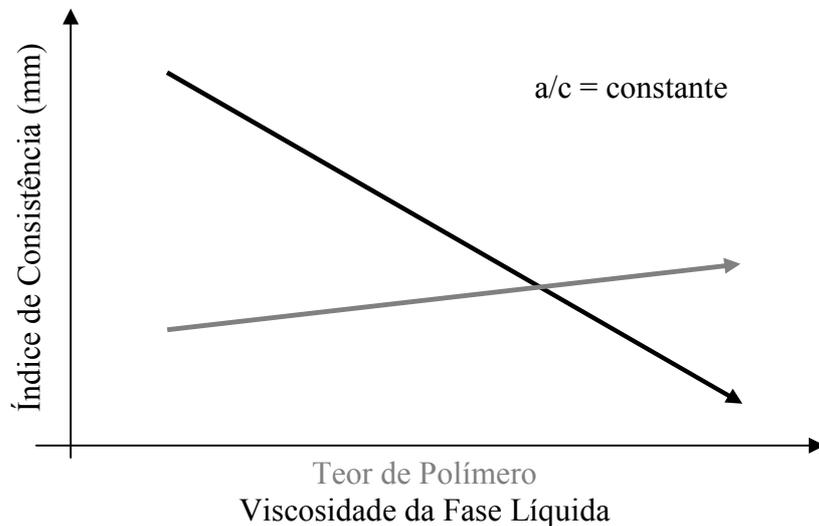


Figura 5.120 – Modelo esquemático do efeito das duas principais variáveis no índice de consistência medido para as argamassas.

#### 5.4.2.2. Retenção de Água

Os resultados de retenção de água para as argamassas modificadas com EVA estão mostrados na Figura 5.121. Pode-se observar um aumento da retenção de água pela adição de ambos os polímeros.

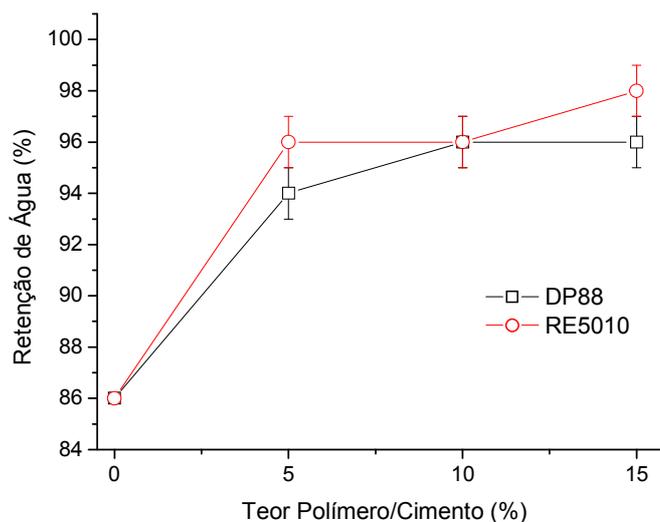


Figura 5.121 – Medidas de retenção de água para as argamassas modificadas com EVA (n=2; barra de erro = desvio padrão).

O aumento da retenção de água é usualmente verificado para argamassas modificadas com polímeros quando comparadas com a argamassa de referência, sem polímeros (AFRIDI et al., 1995; OHAMA, 1998; CESTARI e PAULON, 1999; ROSSIGNOLO e AGNESINI, 1999; PÓVOAS et al., 1999).

Considerando os resultados deste trabalho (item 5.4.1.2) de que a retenção de água das argamassas modificadas com PVA é praticamente determinada pela viscosidade da fase líquida, pode-se afirmar que, para estas argamassas com EVA, somam-se ao efeito da viscosidade, as contribuições da selagem da superfície pela formação de filme polimérico e/ou das interações entre a água e os polímeros (CHANDRA e FLODIN, 1987; AFRIDI et al., 1995; OHAMA, 1998).

### 5.4.2.3. Teor de Ar Incorporado

Os ensaios de determinação do teor de ar incorporado mostraram um aumento da incorporação de ar, com o aumento do teor de polímero (Figura 5.122a). A incorporação de ar na argamassa promoveu, como conseqüência, uma redução de massa das argamassas modificadas com EVA quando comparadas com a argamassa de referência (Figura 5.122b).

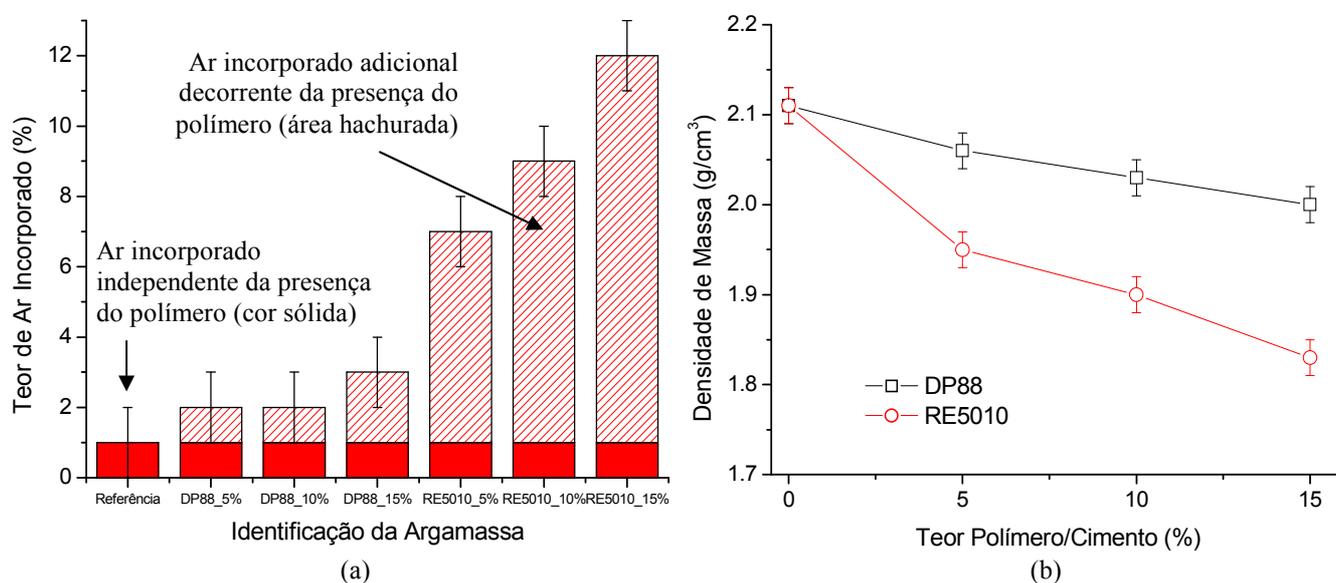


Figura 5.122 - Resultados do teor de ar incorporado (a) e da densidade de massa (b) para as argamassas modificadas com EVA (n=2; barra de erro = desvio padrão).

O aumento da incorporação de ar é usualmente observado nas argamassas modificadas com polímeros (AFRIDI et al., 1995; OHAMA, 1998; CESTARI e PAULON, 1999; SILVA et al., 1999), quando não são utilizados agentes anti-espumantes ou processos especiais de mistura (KIM e ROBERTSON, 1997; OHAMA, 1998; WU et al., 2002), sendo especialmente atribuídos à presença

de polímeros surfactantes capazes de estabilizar o ar incorporado durante a mistura (KIM e ROBERTSON, 1997; OHAMA, 1998).

A pequena contribuição do polímero na incorporação de ar para as argamassas modificadas com DP 88 (área hachurada nas colunas da Figura 5.114), especialmente quando comparada com o efeito do do polímero RE5010, novamente conduzem à consideração da maior presença do surfactante PVA no EVA RE5010.

#### 5.4.2.4. Resistência à Flexão

Os resultados de resistência à flexão para as argamassas com adição de EVA estão mostrados na Figura 5.123 para os polímeros RE5010 e DP88.

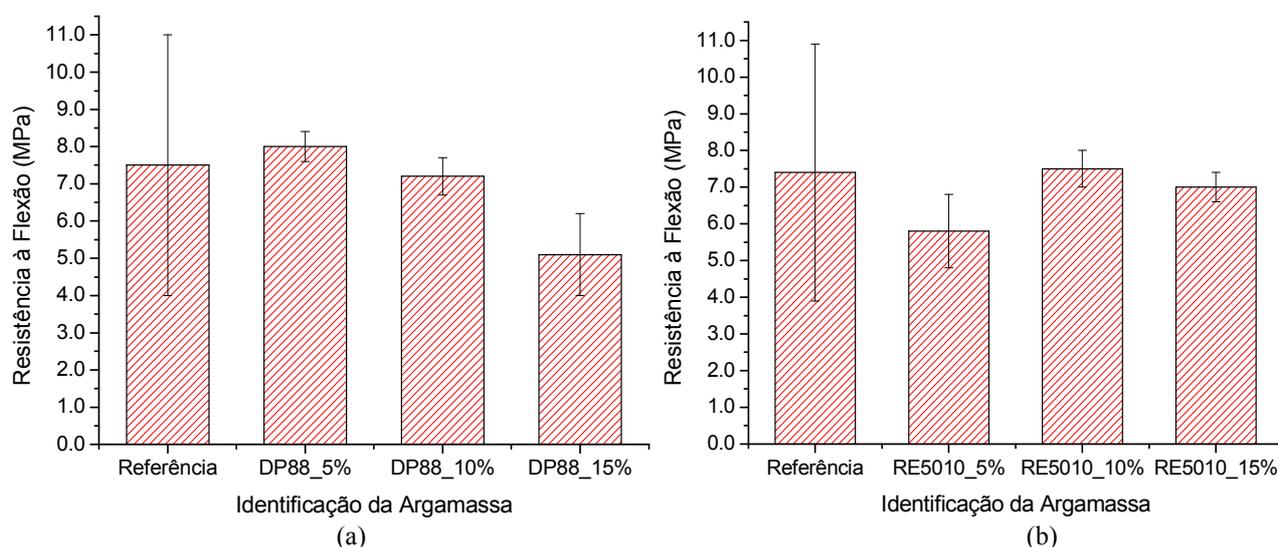


Figura 5.123 – Resistência à flexão para argamassas modificadas com DP88 (a) e RE5010 (b) (n=4; barra de erro = desvio padrão).

A análise dos resultados mostra uma tendência de decréscimo da resistência à flexão para teores crescentes de adição do DP 88 na argamassa, enquanto que a incorporação de RE5010 manteve as propriedades da argamassa praticamente inalteradas. Neste ponto, deve ser feita uma consideração sobre a situação verificada para a argamassa RE5010\_5%. Conforme mostrado na Figura 5.124, apenas os corpos-de-prova moldados com esta argamassa apresentaram uma maior densidade de defeitos e falta de planeza na face inferior do espécime, região de atuação dos maiores esforços neste tipo de ensaio (Figura 5.115 do item 5.4.1.4), o que provavelmente atuou a favor da redução de resistência verificada.

Na literatura, diferentes tendências para comportamento à resistência à flexão de argamassas são observadas. OHAMA (1998), SCHULZE (1999) e AFRIDI et al. (1994) identificaram um aumento da resistência à flexão pela adição de polímeros capazes de formarem filmes, sendo a melhoria desta propriedade mecânica associada às maiores resistências à tração dos polímeros (7 a 10 MPa) quando comparadas com as do cimento hidratado (1 MPa). Além disto, também contribuem de forma favorável ao aumento da resistência à flexão, a capacidade dos polímeros de aumentar a interação entre os compostos de cimento e agregados e preencher microfissuras e a possibilidade de redução da quantidade de água da argamassa pela melhoria da fluidez. Outros autores, no entanto, obtiveram resultados variados dependendo do tipo de polímero e dos seus teores. De modo geral, argamassas modificadas com poli(estireno-co-butadieno) apresentaram melhoria das propriedades (OHAMA, 1998; GODOY e BARROS, 1999; OLIVEIRA e BAUER, 1999) à tração. Para argamassas modificadas com polímeros baseados no acetato (poli(acetato de vinila), poli(acetato-co-versatato) e o poli(etileno-co-acetato de vinila)) foi verificado um aumento inicial das resistências pela adição de menores teores de polímero seguida de manutenção destas resistências ou redução de seus valores para maiores teores de polímero (CESTARI e PAULON, 1999; GODOY e BARROS, 1999; OLIVEIRA e BAUER, 1999; BUCHER e NAKAKURA, 1999; SILVA et al., 1999; BUREAU e ALLICHE, 2001). Em geral, esta perda de propriedade mecânica é associada ao teor de ar incorporado nas argamassas, à não formação de filme contínuo, ao retardo das reações de hidratação e ao mecanismo de formação do compósito (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; OHAMA, 1998; OLIVEIRA e BAUER, 1999; ROSSIGNOLO e AGNESINI, 1999; AFRIDI et al., 2003; BEELDENS, 2003).

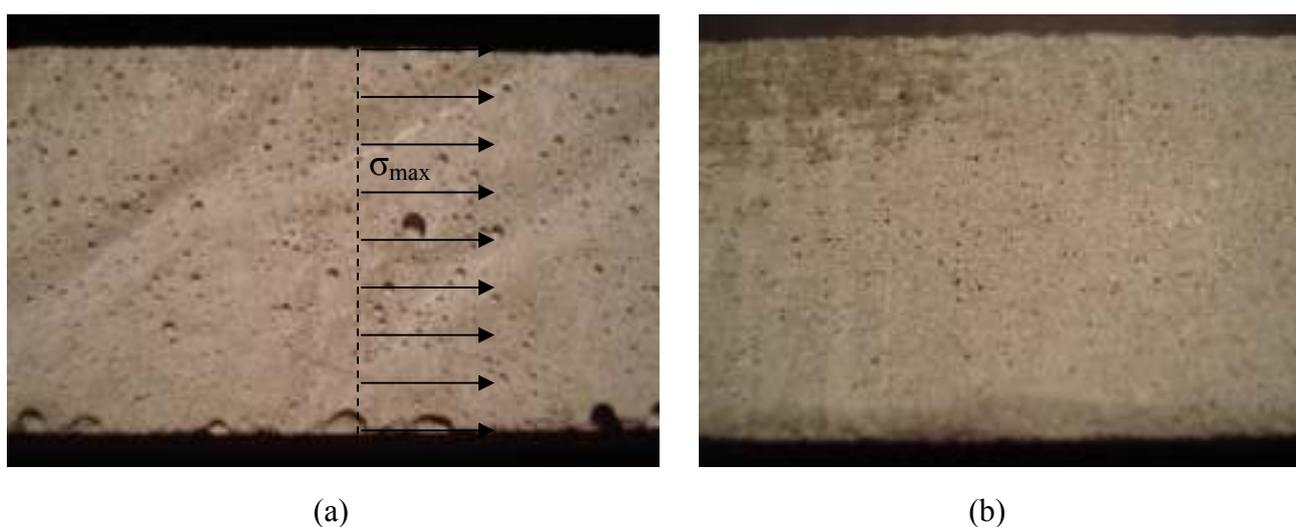


Figura 5.124 – Fotografia da face inferior do corpo-de-prova para o ensaio de flexão da argamassa modificada com RE5010 na proporção p/c igual a 5% (a). Imagem típica da mesma face para os corpos-de-prova das demais argamassas.

Para a análise dos resultados de resistência à flexão obtidos neste estudo foi, inicialmente, feita a correção das resistências em função do teor de ar incorporado (detalhado no item 5.5.1.4). Os valores calculados apresentaram a mesma tendência verificada antes do ajuste, conforme mostrado na Figura 5.125, indicando perda de resistência da matriz pela adição do polímero DP88 e manutenção das propriedades após modificação com RE5010.

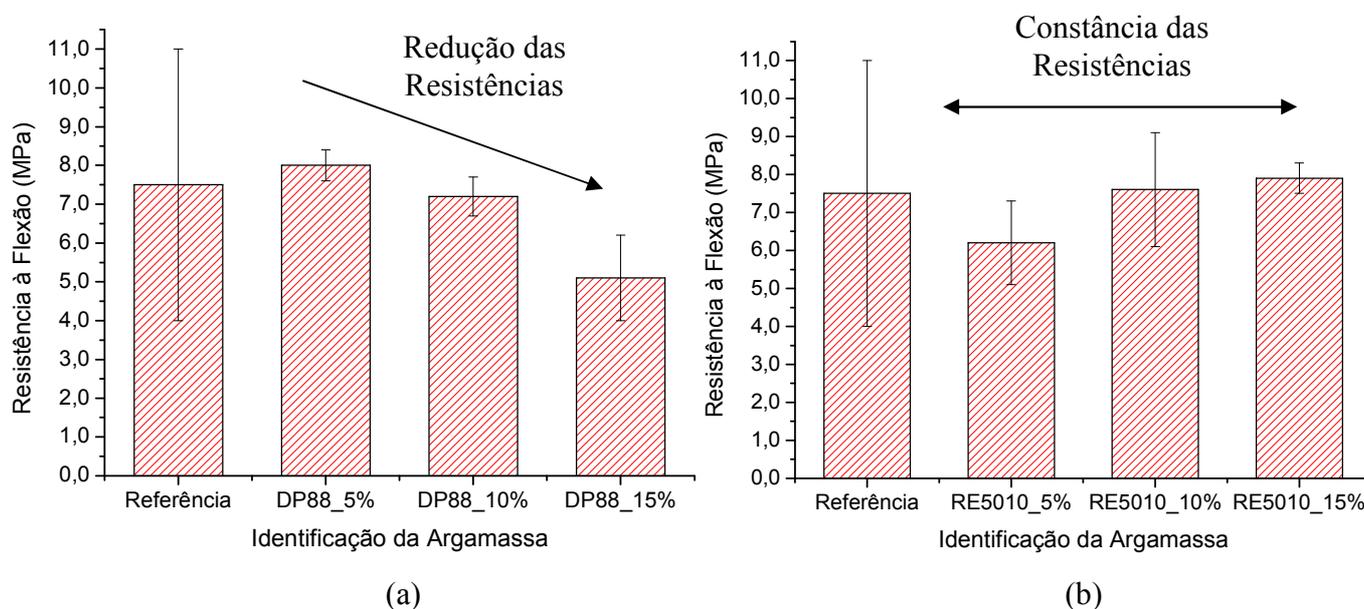


Figura 5.125 – Resistência à flexão corrigida para o teor de ar incorporado. (a) Argamassas modificadas com DP88 e (b) Argamassas modificadas com RE5010.

A interpretação destes resultados passa pela verificação do efeito da incorporação de polímeros na forma de látex na composição final volumétrica da matriz híbrida da argamassa, conforme mostrado na Figura 5.126. Para a realização desta análise foi considerado que aos 28 dias, idade em que foram realizados os ensaios, 70% do cimento estava hidratado e que não houve perda de água para o meio, nem retração na secagem. Os volumes referentes ao cimento hidratado e a água residual foram calculados segundo metodologia proposta por NEVILLE (1982).

Baseado nesta composição, a região da matriz híbrida apresenta percentual variado de filme polimérico e argamassa, sendo o resultado final da resistência função da contribuição de cada uma destas frações. Considerando que a fração argamassa apresenta a resistência da argamassa de referência ( $\approx 7$  MPa), a substituição da fração argamassa por teores crescentes de polímero levará à variação da resistência da argamassa. A indicação de tendência da resistência final pode ser obtida a partir dos valores de resistência à tração determinados para os filmes de EVA no item 5.1.4.2 (Figuras 5.52 e 5.53). Para o DP 88, a resistência do látex medida foi da ordem de 5 MPa e do filme obtido a partir da solução de diclorometano foi 3 MPa e para o RE5010, foram medidos os

valores de 11 MPa e 5 MPa, respectivamente. Acredita-se que o valor da resistência à tração do polímero na argamassa se situe em um valor intermediário, uma vez que segundo ROTTSTEGGE (2005) quase 70% do PVA utilizado com estabilizante é enxertado na cadeia principal do EVA durante o processo de polimerização e secagem por spray. Se para estimativa, considerarmos o valor médio entre os dois valores medidos, o DP 88 apresentaria uma resistência de 4 MPa e o RE5010 de 8 MPa. Desta forma, um acréscimo no percentual volumétrico de DP 88, com o aumento do teor p/c implica em redução da resistência da matriz enquanto que um aumento do RE5010 resultaria na manutenção da resistência independente do volume de polímero.

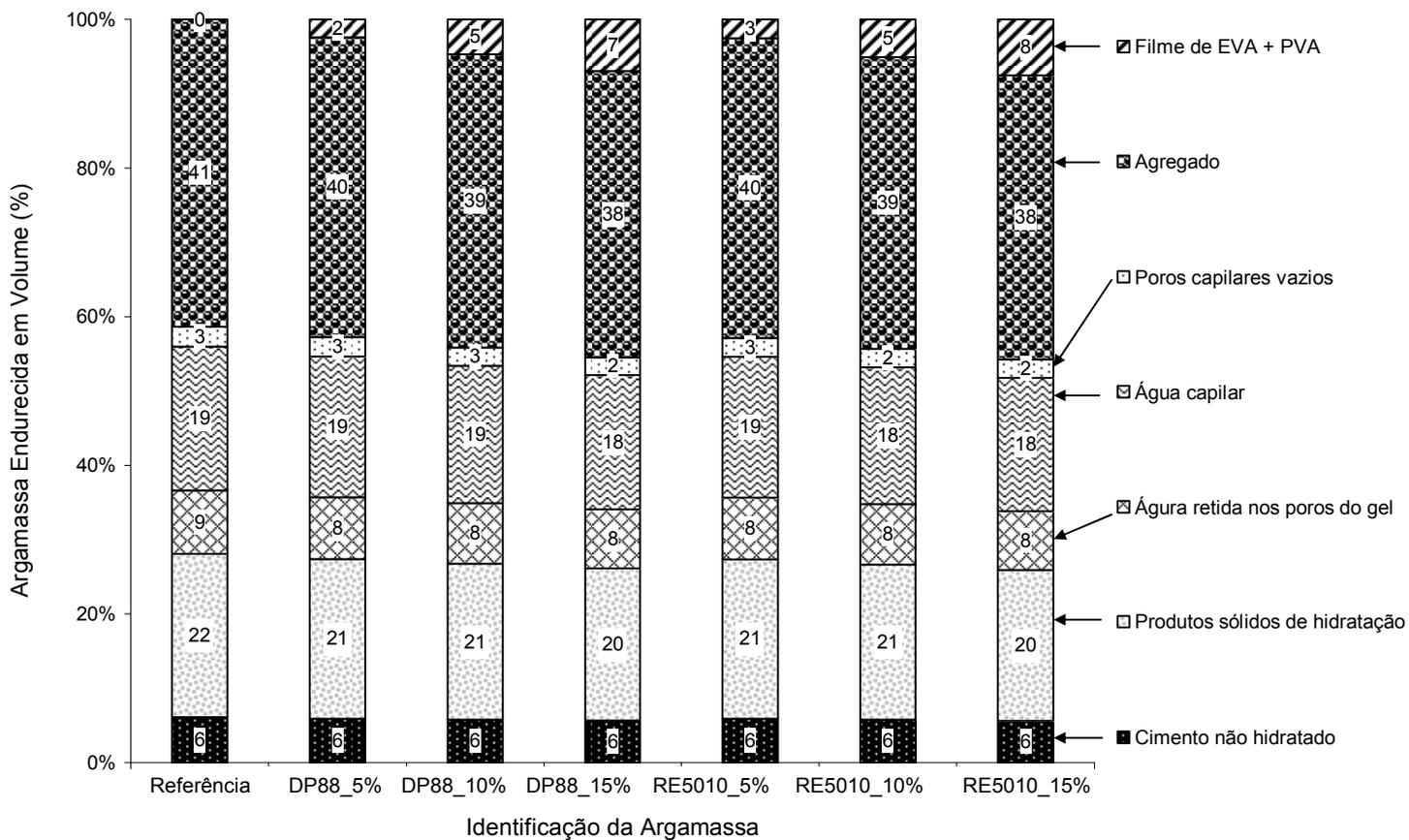


Figura 5.126 – Percentual do volume da argamassa endurecida ocupada por cada um dos constituintes sem a contribuição do ar incorporado.

## 5.5. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA E FORMAÇÃO DA INTERFACE ARGAMASSA/PORCELANATO

### 5.5.1. Argamassas Modificadas com Poli (álcool vinílico)

#### 5.5.1.1. Avaliação da Resistência de Aderência

Para a argamassa de referência, sem adição de PVA, foi observado o destacamento da argamassa do porcelanato, no período compreendido entre 24 e 28 dias após a aplicação da argamassa, quando o sistema argamassa/porcelanato foi deixado no ambiente de laboratório, antes da realização dos ensaios de aderência. O destacamento de materiais cimentícios de substratos também foi observado por outros autores sendo associado à retração na secagem (KIM et al., 1998; SCRIVENER et al., 1988).

Nas argamassas modificadas com PVA, dosadas pelo fator água/cimento constante ( $a/c=0,60$ ), a ocorrência de destacamento após a retirada do ambiente de cura (câmara úmida) também foi verificada para as argamassas de menor fluidez, com índices de consistência (item 5.5.1) menores ou iguais a 275 mm, a saber, argamassas modificadas com C88-85/124, C95.7-85/124 e C99.4-186. A partir desta constatação, foi medido o espalhamento das argamassas observados após a aplicação da carga utilizando a Equação 5.19. O espalhamento foi calculado pela média de duas medidas obtidas perpendicularmente entre si e perpendicularmente em relação às bordas do porcelanato, conforme mostrado na Figura 5.127. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5.28 juntamente com os índices de consistência previamente determinados de acordo com a NBR 13276/2002 (Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência).

$$\text{Espalhamento} = \left( \frac{\text{Espalhamento1} + \text{Espalhamento2}}{2} \right) \quad (5.19)$$

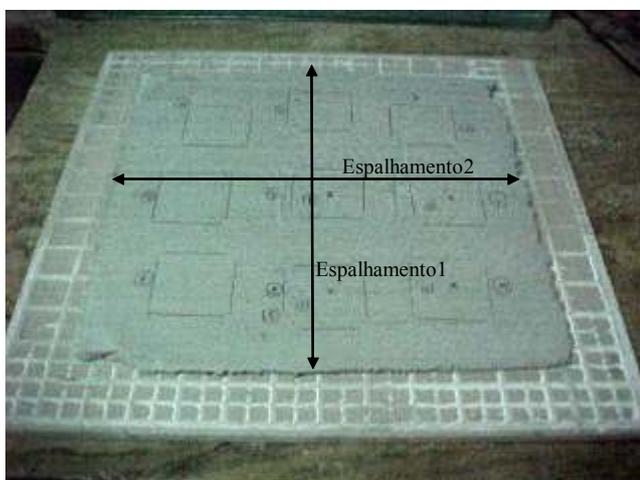


Figura 5.127 – Obtenção da medida do espalhamento da argamassa sobre a placa de porcelanato.

Tabela 5.28 – Espalhamento das argamassas sobre a placa de porcelanato após a aplicação da carga.

Polímero	p/c (%)	Índice de consistência (mm)	Espalhamento (cm)
-	0 % (referência)	(301±4) mm	32
C81-13/23	2,0%	(288±7) mm	38
C88-85/124	2,0%	(228±8) mm	32
C88.7-31/50	2,0%	(284±6) mm	38
C95.7-85/124	2,0%	(206±7) mm	31
C99.4-186	0,5%	(275±4) mm	33
	1,0%	(232±4) mm	31
	2,0 %	(181±10) mm	31

Os resultados fornecidos na Tabela 5.28 mostram que as placas com menores espalhamentos para as argamassas modificadas coincidem com as de menores índices de consistência. É interessante notar que este fato não é verdadeiro para a argamassa de referência. Apesar de apresentar a maior fluidez de acordo com o ensaio de índice de consistência, ela apresentou um baixo espalhamento após a aplicação da carga estática, quando comparada com a argamassa modificada com C81-12/23 que apresentou consistência na mesma ordem de grandeza. Isto pode ser associado ao fato de, conforme verificado na determinação da consistência, o índice de consistência obtido depender significativamente da viscosidade da fase líquida, sendo menos dependente da interação entre as partículas. Conforme determinado no estudo de viscosidades, a pasta modificada com C81-13/23 apresentou menores limites de escoamento do que a pasta pura, o que está refletido nas medidas de espalhamento, que é um parâmetro diretamente influenciado pelo limite de escoamento já que é o resultado da aplicação de carga e deformação plástica que se segue. Os maiores espalhamentos foram obtidos para as modificadas com PVA de menores massas molares e os menores, para as de tamanhos de cadeia superiores a 85000-124000 g/mol. Estes resultados verificam os determinados anteriormente através dos estudos de reologia (item 5.3), de modo que se pode afirmar que, as argamassas com polímeros de  $M_w$  menores que 31000-50000 g/mol apresentam um maior afastamento dos grãos de cimento, sem aumentar de forma significativa a viscosidade da fase líquida. Para as argamassas com PVAs de elevadas  $M_w$ , consegue-se uma individualização dos grãos, reduzindo de forma mais eficiente a atração entre eles, mas a viscosidade da fase líquida aumenta de forma significativa, resultando no aumento do limite de escoamento. A barreira a ser vencida para promoção do espalhamento (deformação da argamassa) depende, portanto, do

resultado global das interações entre as partículas e da viscosidade da fase líquida, medida através do limite de escoamento.

Para ilustrar estas conclusões, na Figura 5.128 está mostrada uma representação esquemática da interação entre os grãos de cimento e as características da água do poro para pastas (argamassas) puras, modificadas com PVA de baixa massa molar e de elevada massa molar. Na pasta pura, a distância entre os grãos,  $d$ , e a viscosidade do meio,  $\eta$ , são as menores. Quanto maior a massa molar do polímero, para uma mesma concentração, maior é a distância entre os grãos de modo que  $d_3 > d_2 > d_1$  e a viscosidade do meio,  $\eta_3 > \eta_2 > \eta_1$ . A partir dos resultados de limite de escoamento, corroborados pelos de espalhamento, pode-se estabelecer que para baixas Mw o efeito do aumento da distância entre os grãos (menor força de atração) é predominante, uma vez que a alteração da viscosidade da água do poro é pouco significativa, enquanto que para maiores Mw o limite de escoamento e, conseqüentemente, o espalhamento da argamassa, é determinado pela viscosidade do meio. Colocando em números, na Figura 5.129 estão relacionados os valores de limite de escoamento ( $\tau_0$ ) medidos para as pastas com  $p/c = 2\%$  ( $a/c = 1$ ) (item 5.4.2) e os resultados de espalhamento verificado para as argamassas correspondentes ( $p/c = 2\%$  apesar do  $a/c$  diferente). O polímero C98.7-85/124 não foi utilizado na modificação das argamassas mas foi utilizado um bastante similar, C95.7-85/124, cujo valor de espalhamento será adotado pela elaboração do gráfico.

Apesar de terem sido determinados valores para a resistência de aderência para as argamassas com adição de C81-13/23 e C88.7-31/50 e  $a/c = 0,6$ , para as quais não foi verificado o destacamento das argamassas durante a secagem, para as argamassas *dosadas por fator a/c constante* a análise será realizada considerando apenas as formas de ruptura médias obtidas, o que permite a comparação entre as argamassas.

Macroscopicamente, as formas de ruptura média da argamassa do porcelanato nas argamassas com fator  $a/c$  igual a 0,60 estão registradas nas Tabela 5.29 e Figura 5.130. Fotografias das formas de ruptura estão mostradas nas Figuras 5.131 e 5.132.

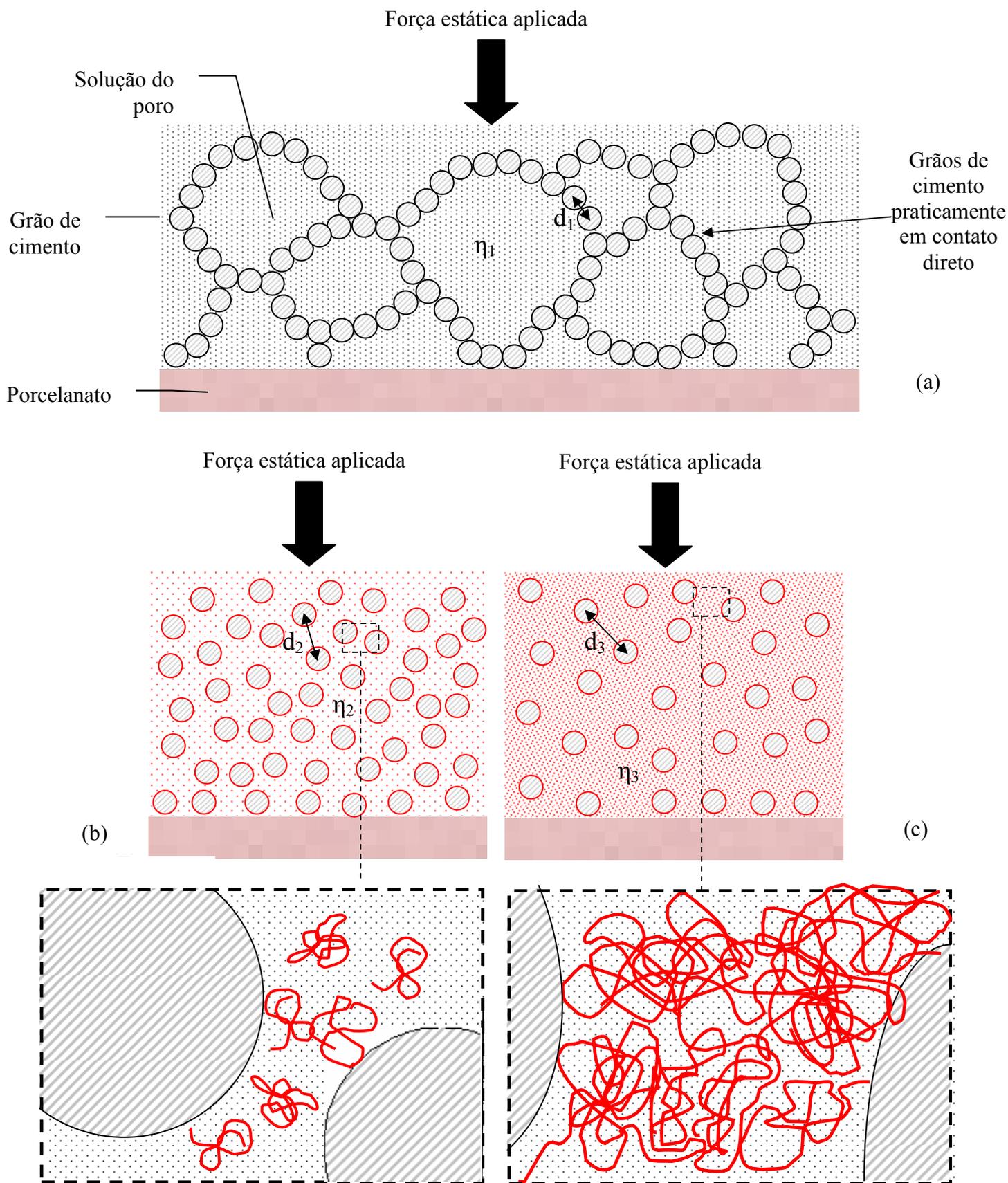


Figura 5.128 – Representação esquemática das interações entre os grãos de cimento em pasta/argamassa sem PVA (a), modificada com PVA de baixo Mw (b) e modificada com PVA de alto MW (c).

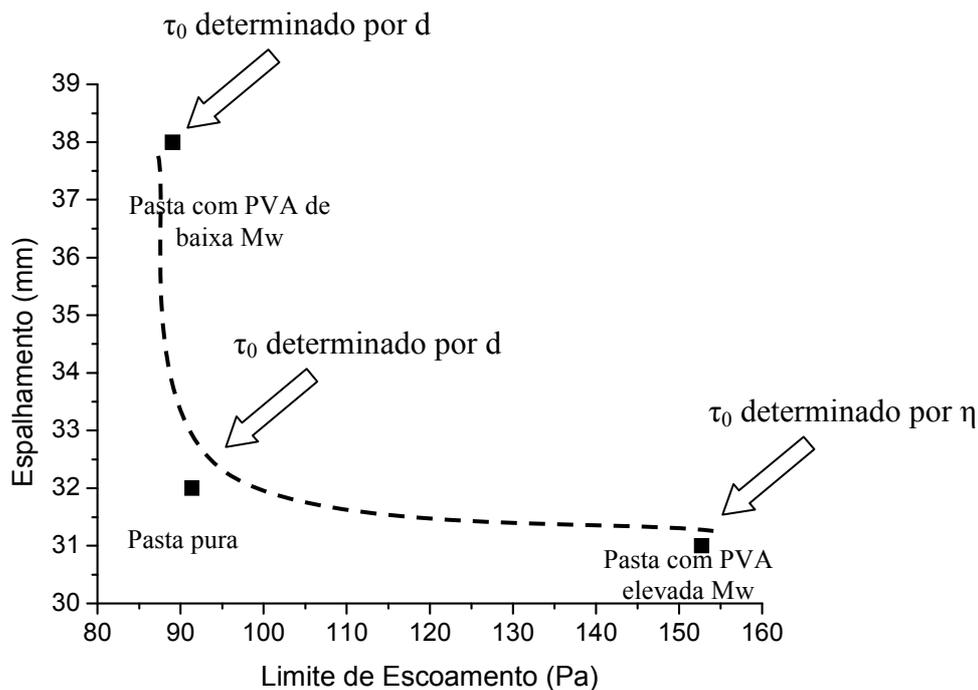


Figura 5.129 – Correlação do espalhamento das argamassas em função do limite de escoamento das pastas.

Tabela 5.29 – Formas de ruptura observadas para as argamassas dosadas com fator a/c = constante (E= ruptura no interior da cola epóxi; EA= ruptura na interface epóxi/argamassa; A= ruptura no interior da argamassa; AC= ruptura na interface argamassa/cerâmica; C= ruptura no interior da placa cerâmica).

Polímero	p/c (%)	Ocorrência de destacamento durante secagem	Formas de Ruptura (%)				
			E	EA	A	AC	C
-	0 % (referência)	Sim	-	-	5	95	-
C81-13/23	2,0%	Não	-	-	74	26	-
C88-85/124	2,0%	Sim	-	-	50	50	-
C88.7-31/50	2,0%	Não	-	-	25	75	-
C95.7-85/124	2,0%	Sim	-	-	70	30	-
C99.4-186	0,5%	Sim	-	-	25	75	-
	1,0%	Sim	-	-	75	25	-
	2,0 %	Sim	-	-	95	5	-

Apesar de algumas argamassas terem destacado das placas antes da realização dos ensaios, claramente pode ser visualizada a alteração do modo de ruptura pela adição do PVA, independente das suas características de grau de hidrólise e tamanho de cadeia. Macroscopicamente, a forma de ruptura variou da falha, principalmente, adesiva na interface argamassa/porcelanato na referência, para um modo misto de ruptura adesiva -coesiva (na argamassa) com a adição do polímero.

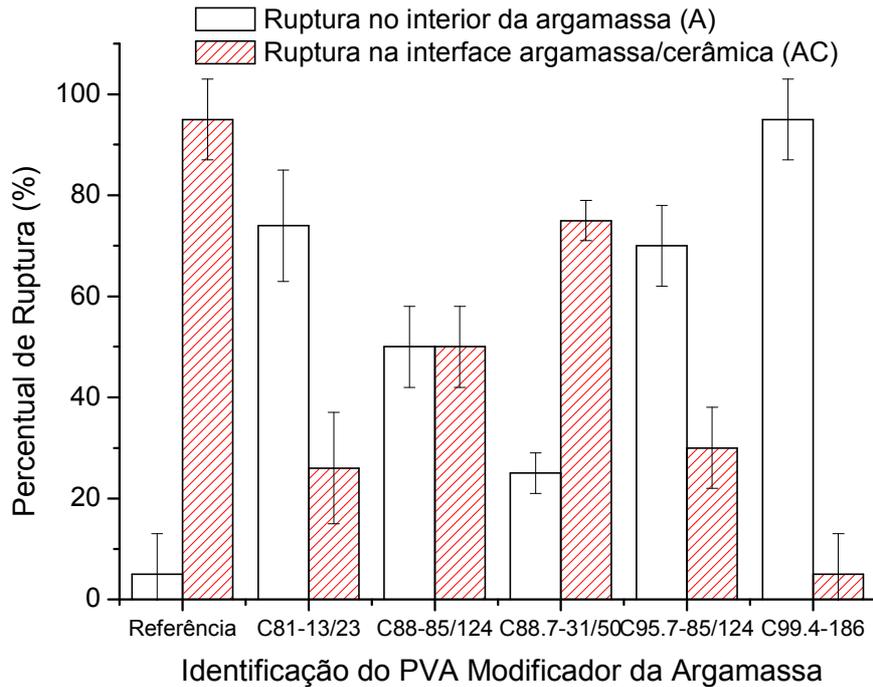


Figura 5.130 – Formas de ruptura obtidas para as argamassas dosadas por fator a/c constante (barra de erro = desvio padrão).

É importante observar que tão importante quanto os valores de resistência de aderência à tração (não obtidos neste caso devido ao deslocamento) são as formas de ruptura observadas. Mudanças na forma de ruptura podem ser avaliadas sob dois prismas: diminuição da resistência da argamassa ou aumento da resistência na interface, conforme exemplificado na Figura 5.133.

A partir dos valores de resistência à flexão obtidos para as argamassas, em que foi observada diferença significativa entre os resultados da argamassa de referência e as argamassas modificadas, a ruptura principalmente adesiva na interface cerâmica/argamassa referência pode ser resultado da maior resistência da argamassa, mas também pode ter sido favorecida por uma menor interação entre a argamassa e a cerâmica, devido à baixa porosidade deste material não favorecer o travamento mecânico entre a argamassa e a placa de revestimento. No entanto, quando se consideram as argamassas modificadas, um aumento da forma de ruptura na argamassa, indica diretamente um aumento da resistência na interface, uma vez que não foram verificadas diferenças significativas entre os valores de resistência à flexão entre estas argamassas.

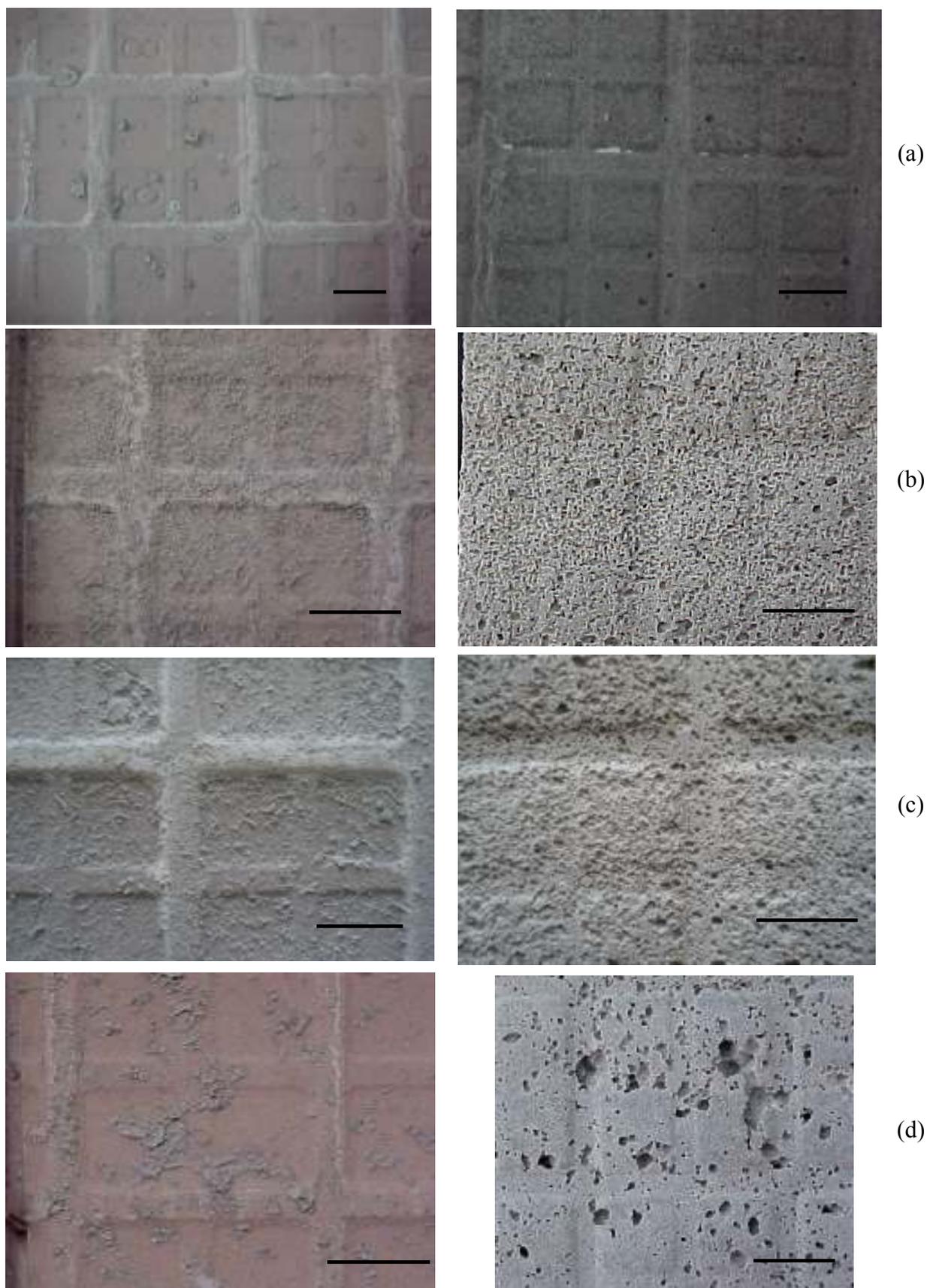


Figura 5.131 - Forma de ruptura observada na condição de  $a/c = \text{constante}$  para argamassa de referência (a), com C81-13/23 (b), com C88-85/124 (c) e com C88.7-31/50 (d). Na primeira coluna é mostrada a vista pelo lado do porcelanato e na segunda pelo lado da argamassa (escala = 1 cm)

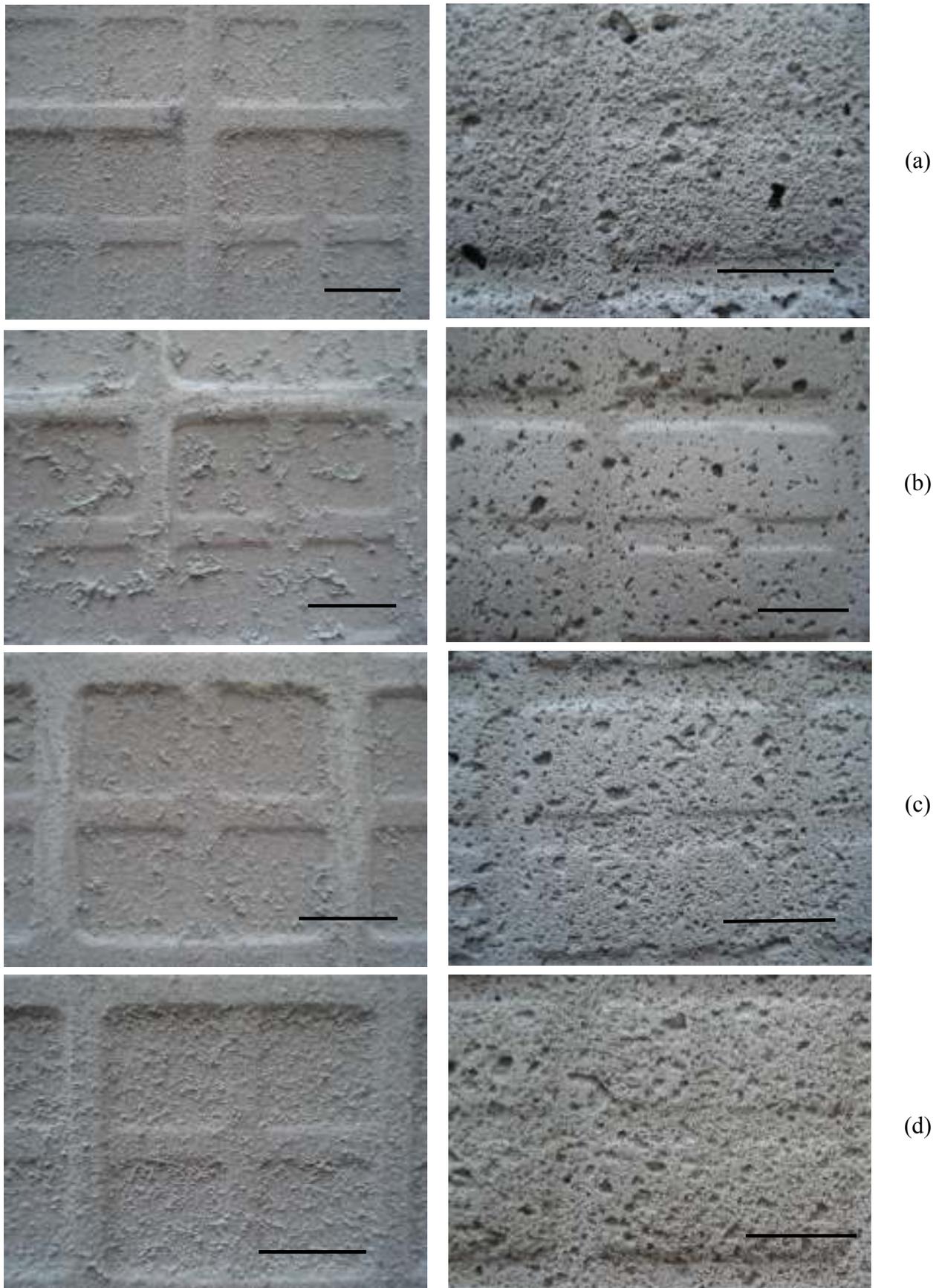


Figura 5.132 - Forma de ruptura observada na condição de  $a/c = \text{constante}$  para argamassa modificada com C95.7-85/124 ( $p/c = 2\%$ ) (a) e 99.4-186 na condição  $p/c = 0,5\%$  (b),  $p/c = 1\%$  (c) e  $p/c = 2\%$  (d). Na primeira coluna é mostrada a vista pelo lado do porcelanato e na segunda pelo lado da argamassa (barra de medida = 1 cm)

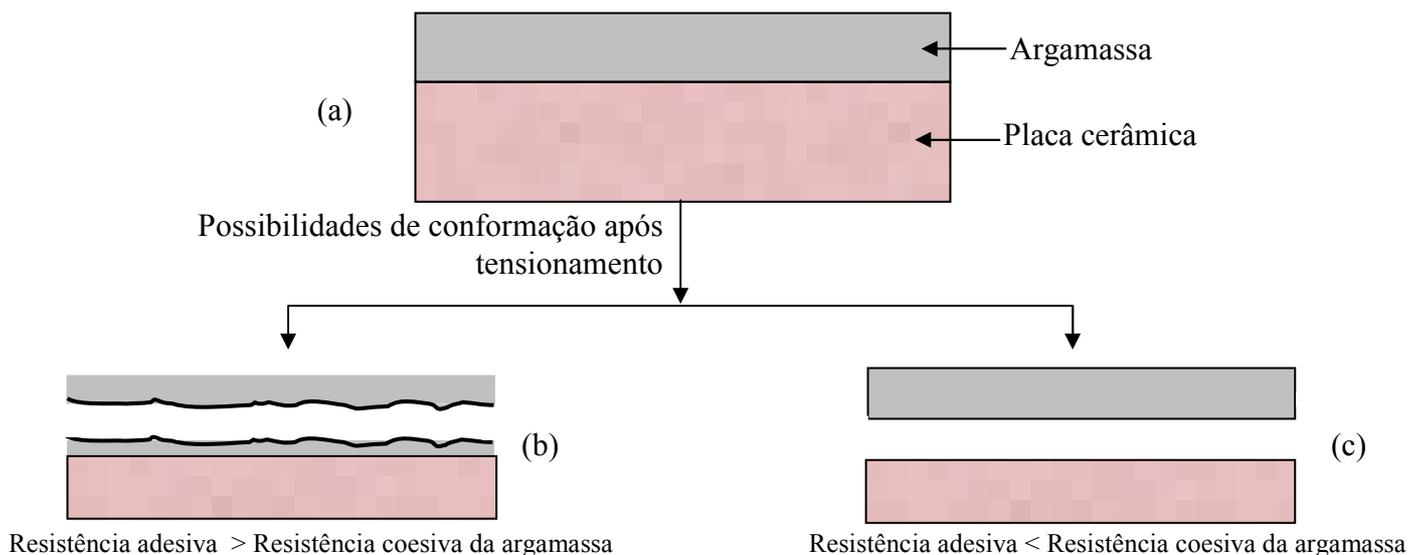


Figura 5.133 - Modelo das formas de ruptura observadas e resistências associadas. (a) Sistema original; (b) Ruptura coesiva no interior da argamassa; (c) Ruptura adesiva na interface argamassa/placa cerâmica.

Os resultados de forma de ruptura verificados para as argamassas dosadas por consistência, permitem, ainda, as seguintes considerações:

- Foi observado aumento da resistência adesiva na interface cerâmica/argamassa com o aumento do teor de polímero (C99.4-186), mantido o fator a/c constante (Figura 5.134), verificado pelo aumento da fração de ruptura no interior da argamassa. Neste caso, como não foi verificada uma diferença significativa entre os valores de resistência destas argamassas à flexão (item 5.5.1.4), a melhoria da adesão na interface está associada à presença de polímero.

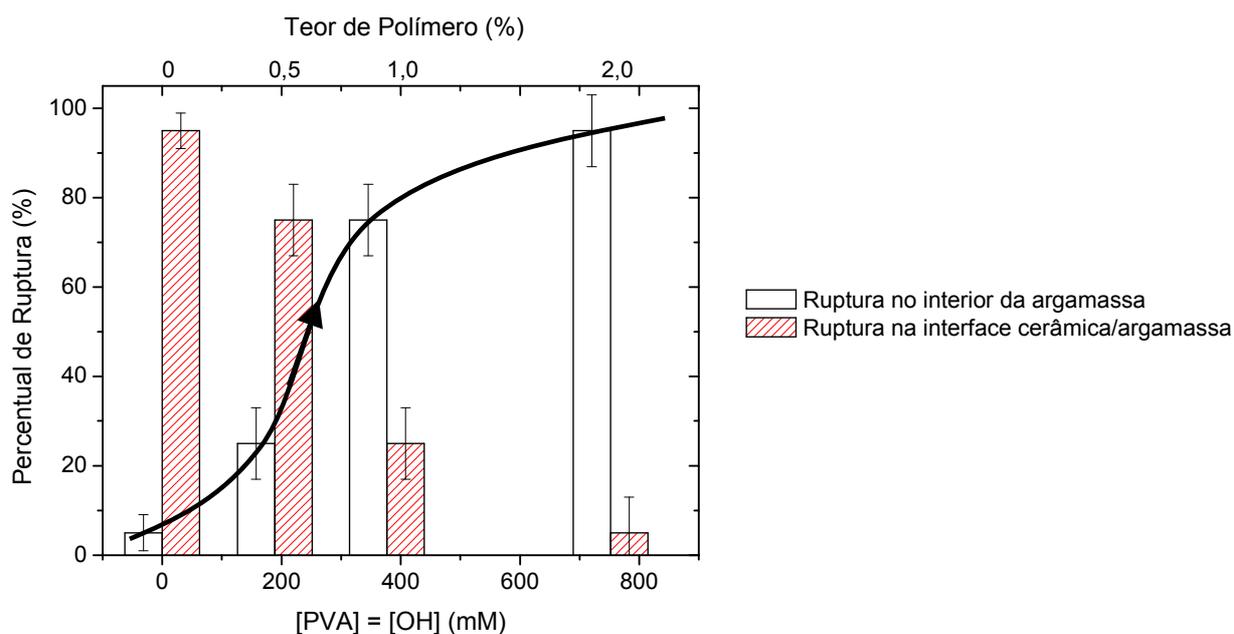


Figura 5.134 – Identificação da forma de ruptura e aumento linear da ruptura no interior da argamassa (aumento da resistência na interface) para teores crescentes de p/c para a argamassa modificada com C99.4-186.

- Apesar do aumento do grau de hidrólise dos polímeros no ambiente alcalino característico da água do poro das argamassas, pode-se verificar que o grau de hidrólise inicial (original) é em grande parte responsável pelo aumento da adesão na interface argamassa/porcelanato para PVA de elevada Mw, como pode ser verificado na Figura 5.135, quando se comparam dois PVAs de mesmo tamanho de cadeia e diferentes graus de hidrólise. Pode-se especular que este fato esteja associado ao tempo necessário para hidrólise dos acetatos, à diminuição dos valores de pH para maiores tamanhos de cadeia e menor fator a/c e ao aprisionamento de íons acetatos nas interfaces pasta/ar pela formação das bolhas.

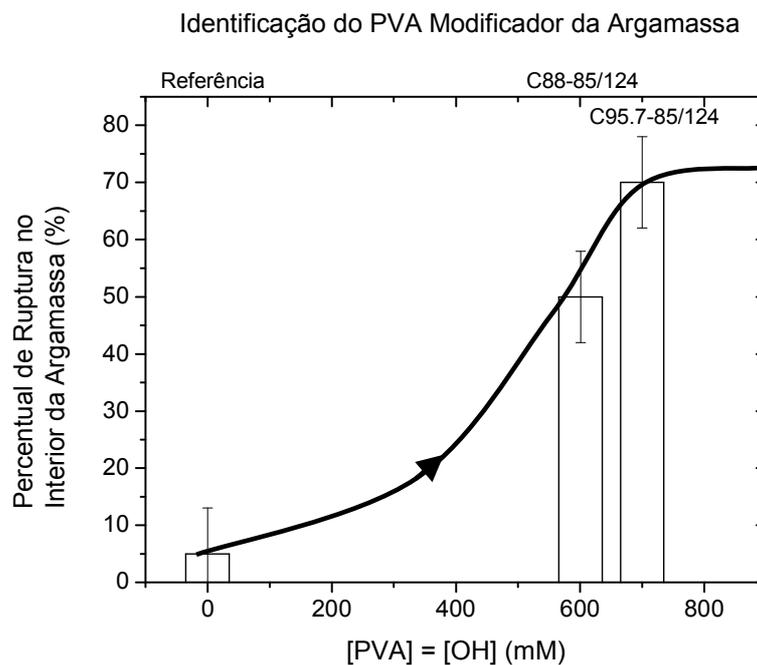


Figura 5.135 – Efeito do grau de hidrólise no percentual de ruptura no interior da argamassa (barra de erro = desvio padrão)

- Outro fator que atua simultaneamente ao grau de hidrólise é o tamanho da cadeia do polímero. De acordo com os resultados de sedimentação, espera-se uma maior proximidade entre os grãos de cimento na camada de pasta próxima à placa cerâmica, quanto menor o tamanho da cadeia, garantindo uma maior quantidade de grãos de cimento na interface. Além disso, a menor viscosidade desta pasta cimentícia, resultante do tamanho da cadeia e das poucas interações entre as cadeias, atua de forma favorável ao espalhamento da argamassa sobre o substrato, o que também é fundamental para a aderência.

A comparação das formas de ruptura obtidas para as argamassas modificadas com os polímeros C88.7-31/50 e C88-85/124 permitiria uma complementação desta análise, no entanto, os

resultados verificados para a forma de ruptura da argamassa com C88.7-31/50 confirmam a presença de aditivo anti-espumante neste polímero.

De acordo com KIM e ROBERTSON (1997) a presença de aditivos anti-espumantes reduzem as resistências de aderência. Este fato pode ser justificado pela natureza dos aditivos anti-espumantes usualmente utilizados. Eles são formados por um líquido hidrofóbico, usualmente óleos minerais ou óleos de silicone, com uma fase sólida, na forma de partículas hidrofóbicas, acrescidos, ainda, de emulsificantes (JHA et al., 2000, GALGOCI et al., 2004). A disponibilidade destes óleos na interface impede o contato da pasta com a placa cerâmica reduzindo a resistência adesiva na interface. Neste sentido, é interessante notar que os produtos usualmente utilizados como desmoldantes, seja no laboratório ou em campo, são também a base de óleos minerais e óleos minerais emulsificados, enfatizando o efeito negativo dos anti-espumantes na aderência.

Considerando estes aspectos foi preparada uma curva comparando o percentual de ruptura no interior da argamassa em função da concentração molar de PVA para todas as argamassas dosadas por fator a/c constante (Figura 5.136). Nesta curva pode ser visualizada a tendência observada de aumento da ruptura no interior da argamassa tanto maior o percentual de hidroxilas no PVA.

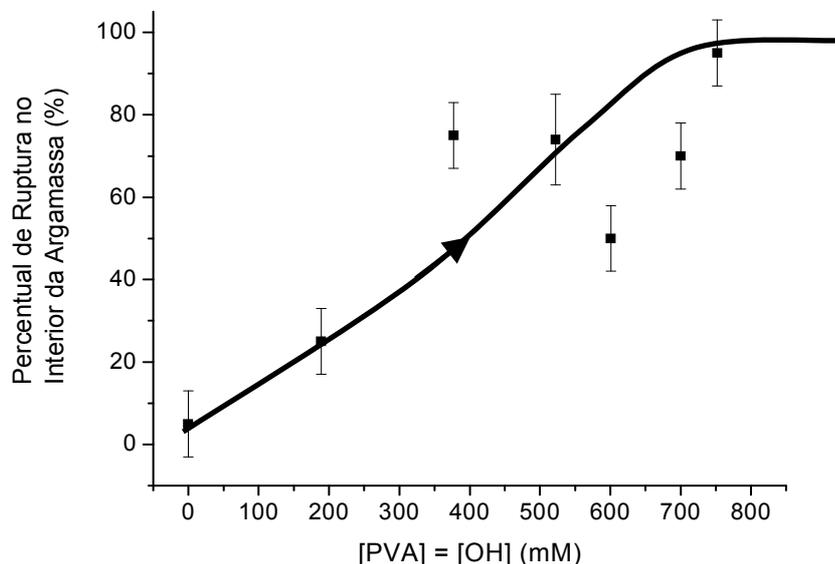


Figura 5.136 – Curva de percentual de ruptura no interior da argamassa pela concentração molar de PVA (barra de erro = desvio padrão).

Para considerar os efeitos de hidrólise do polímero e de parte do polímero não estar disponível para interação na superfície com o porcelanato, por estar na forma de filmes estabilizando o ar incorporado, os valores da concentração molar de OH foram corrigidos. A partir dos resultados

(item 5.3) de que a extensão da saponificação dos acetatos do PVA depende do grau de hidrólise inicial e do tamanho da cadeia (pela influência no pH), os valores foram aumentados em 10% ou 20%, dependendo se apresentam grau de hidrólise entre 90 e 99% e entre 80 e 89%, respectivamente. Ao valor [OH] corrigido para o GH foi, então incorporado o efeito do tamanho da cadeia. Um acréscimo de 10% foi feito para cadeias com Mw entre 30000 - 50000 g/mol e de 20% para cadeias menores que 30000 g/mol. Finalmente, a [OH] obtida após consideração do GH e do MW foi dividida pelo teor de ar incorporado /10. A curva da Figura 5.136 corrigida por estes parâmetros está mostrada na Figura 5.137. para a qual se observa uma menor dispersão dos resultados.

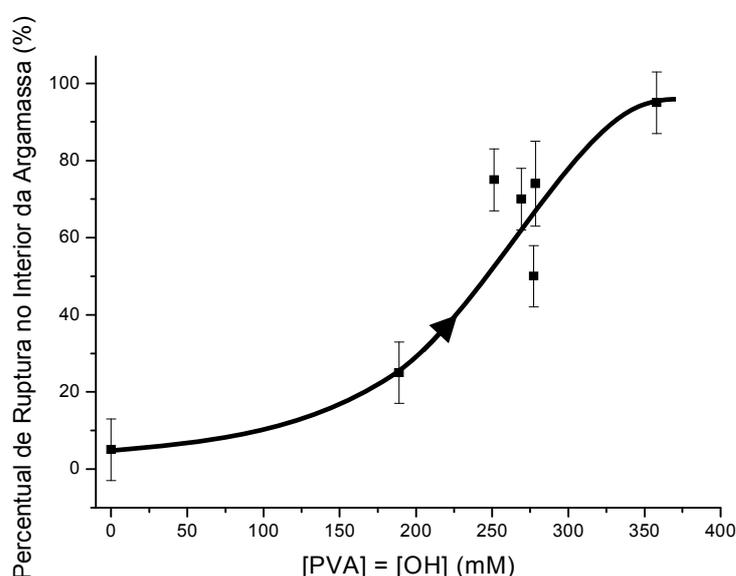


Figura 5.137 – Curva que relaciona a concentração molar de PVA corrigida pelos parâmetros que influenciam a hidrólise dos acetatos e pelo ar incorporado.

Para as argamassas dosadas por consistência, não foi observado destacamento em nenhuma das placas durante o período de cura. Os resultados obtidos para cada uma das argamassas estão mostrados na Tabela 5.30 e Figura 5.138. Como para um mesmo PVA os valores de resistência de aderência e da forma de ruptura foram bastante similares, foi calculada a média da resistência de aderência e da forma de ruptura que se encontram resumidos nesta tabela juntamente com os resultados de espalhamento das camadas de argamassa.

Tabela 5.30 – Resumo dos resultados do ensaio de resistência de aderência para a condição de dosagem por faixa de consistência (E= ruptura no interior da cola epóxi; EA= ruptura na interface epóxi/argamassa; A= ruptura no interior da argamassa; AC= ruptura na interface argamassa/cerâmica; C= ruptura no interior da placa cerâmica).

Polímero	p/c (%)	Ocorrência de destacamento durante secagem	Espalhamento (cm)	Resistência de Aderência Média <sup>a</sup> (MPa)	Formas de Ruptura (%)				
					E	EA	A	AC	C
C81-13/23	2,0%	Não	38	(0,25±0,03)	-	-	74	26	-
C88-85/124	2,0%	Não	> 40	(0,27±0,03)	-	-	26	74	-
C88.7-31/50	2,0%	Não	38	(0,28±0,03)	-	-	25	75	-
C95.7-85/124	2,0%	Não	> 40	(0,32±0,04)	-	-	43	57	-
C99.4-186	2,0 %	Não	> 40	(0,29±0,04)	-	-	48	52	-

<sup>a</sup> Resultado fornecido pela média ± intervalo de confiança obtido pela distribuição t-Student com confiabilidade de 95%.

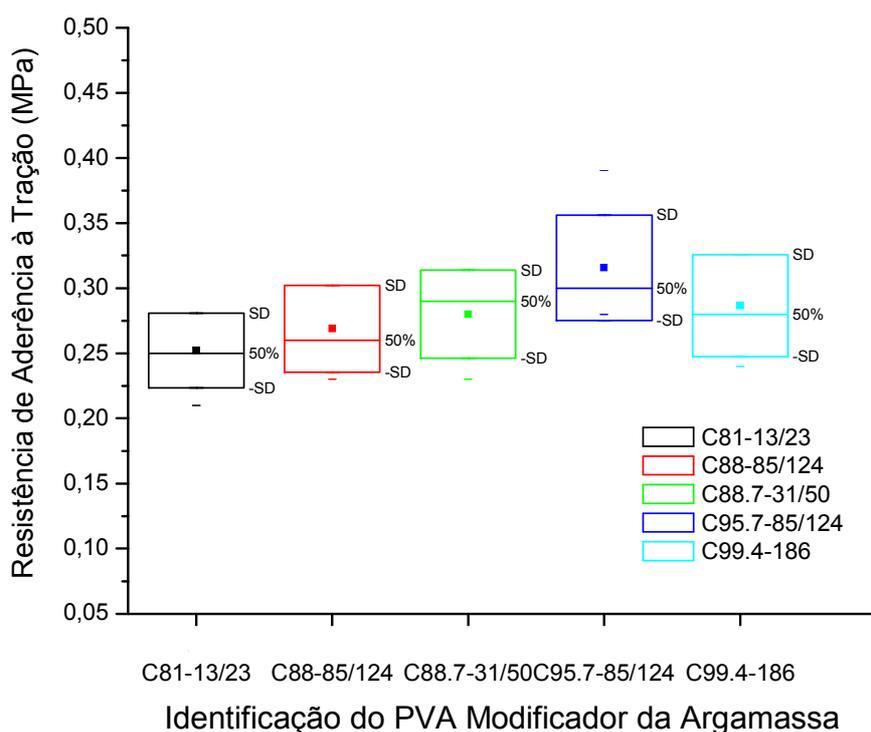


Figura 5.138 – Resultados de resistência de aderência à tração para as argamassas dosadas por consistência.

As imagens das formas de ruptura média para cada uma das situações estão mostradas na Figura 5.139 a seguir. Deve-se notar que para as argamassas de referência e modificadas com os polímeros C81-13/23 e C88.7-31/50 as imagens das formas de ruptura são as fornecidas nas Figuras 5.131b e 5.131c, respectivamente, uma vez que estas argamassas dosadas com a/c constante já apresentam consistência na faixa das dosadas por consistência.

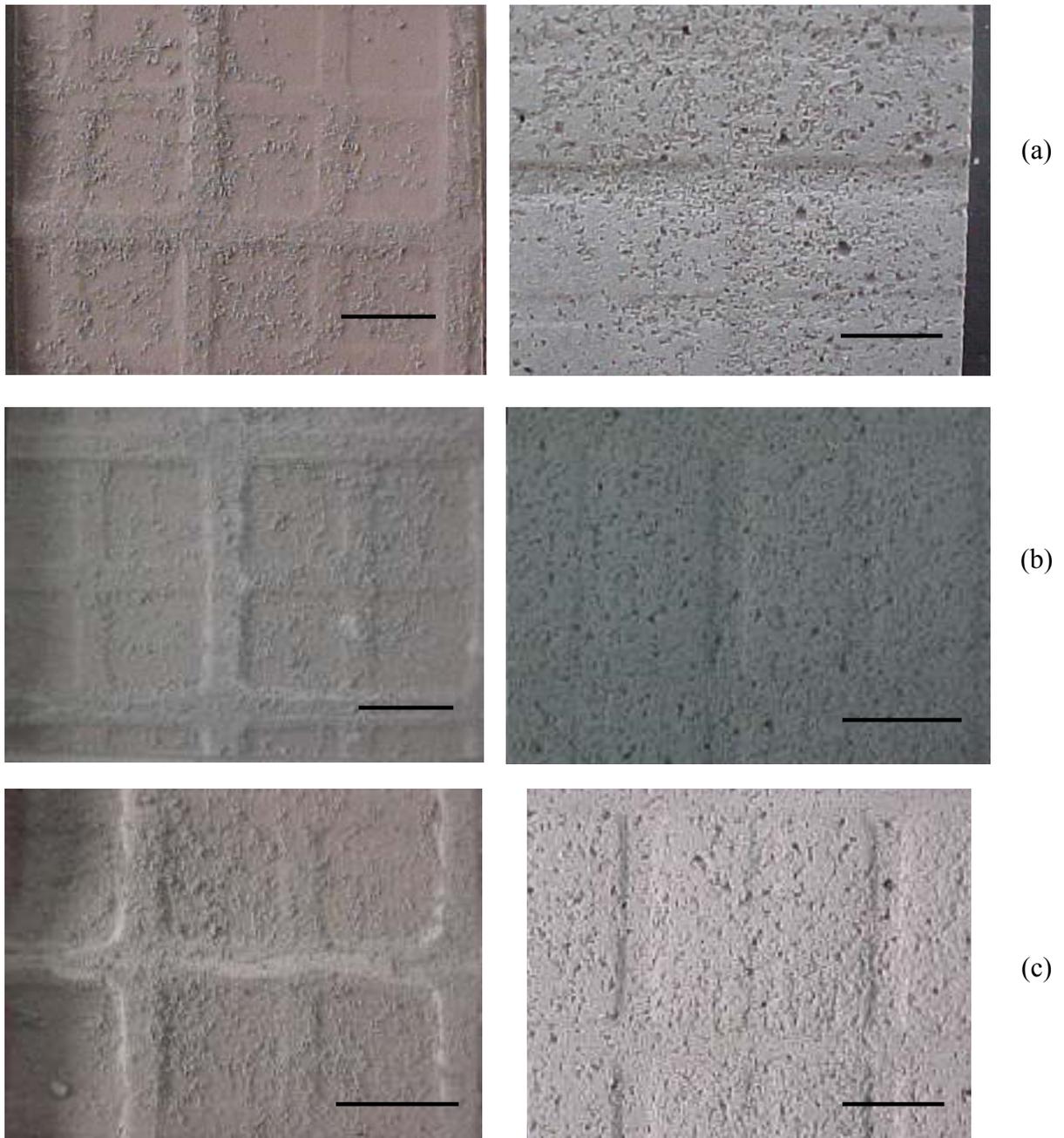


Figura 5.139 – Forma de ruptura observada na condição  $p/c = 2\%$  e dosadas por consistência para argamassa modificada com C88-85/124 ( $a/c = 0,67$ ) (a), C95.7-85/124 ( $a/c=0,69$ ) (b) e 99.4-186 ( $a/c=0,7$ ) (c). Na primeira coluna é mostrada a vista pelo lado do porcelanato e na segunda pelo lado da argamassa (barra de medida = 1 cm)

A análise dos resultados de resistência de aderência à tração para as argamassas dosadas por consistência indicou diferença significativa apenas para as argamassas modificadas com o polímero C95.7-85/124 em relação às argamassas preparadas com C81-13/23 e C88-85/124, não tendo as demais argamassas apresentado diferença significativa entre si após testes de hipótese com nível de confiança de 95%. No entanto, pôde-se observar que as formas de ruptura foram mais sensíveis, não tendo sido identificada diferença significativa nas formas de ruptura apenas para as argamassas de

graus de hidrólise similares, a saber, argamassas com C88-85/124 e C887-31/50 e argamassas com C95.7-85/124 e C99.4-186.

Em geral, para todas as argamassas em que foi necessário um incremento da quantidade de água para adequação à faixa de consistência foi verificado um efeito de “diluição” do polímero, similar ao descrito para as resistências à flexão destas argamassas, alterando a quantidade de polímero presente na interface e, conseqüentemente, reduzindo o percentual de ruptura no interior da argamassa (Figura 5.140).

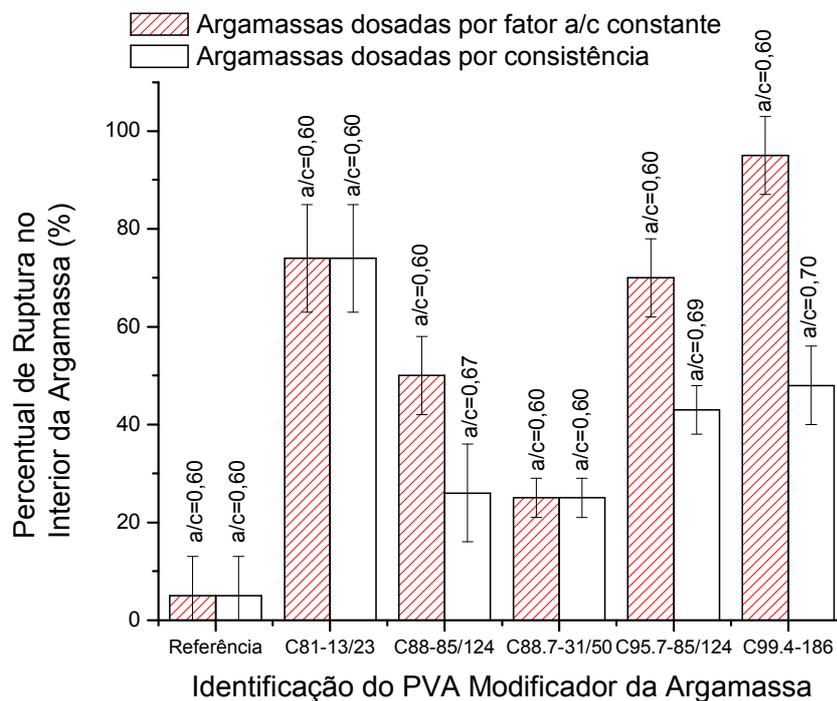
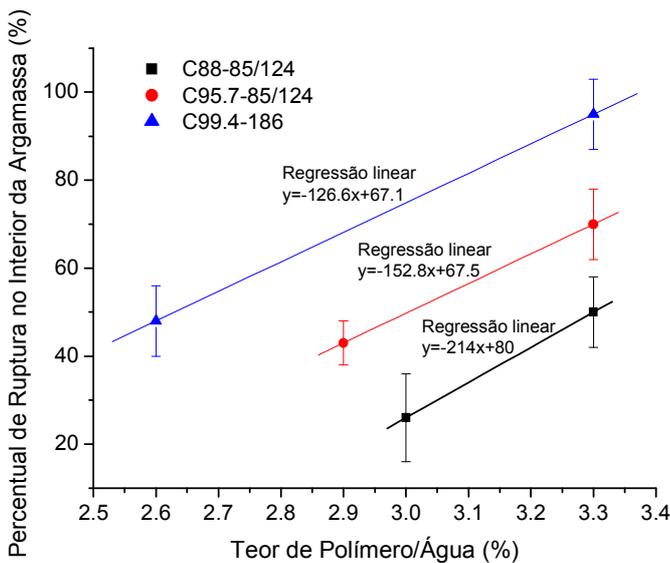
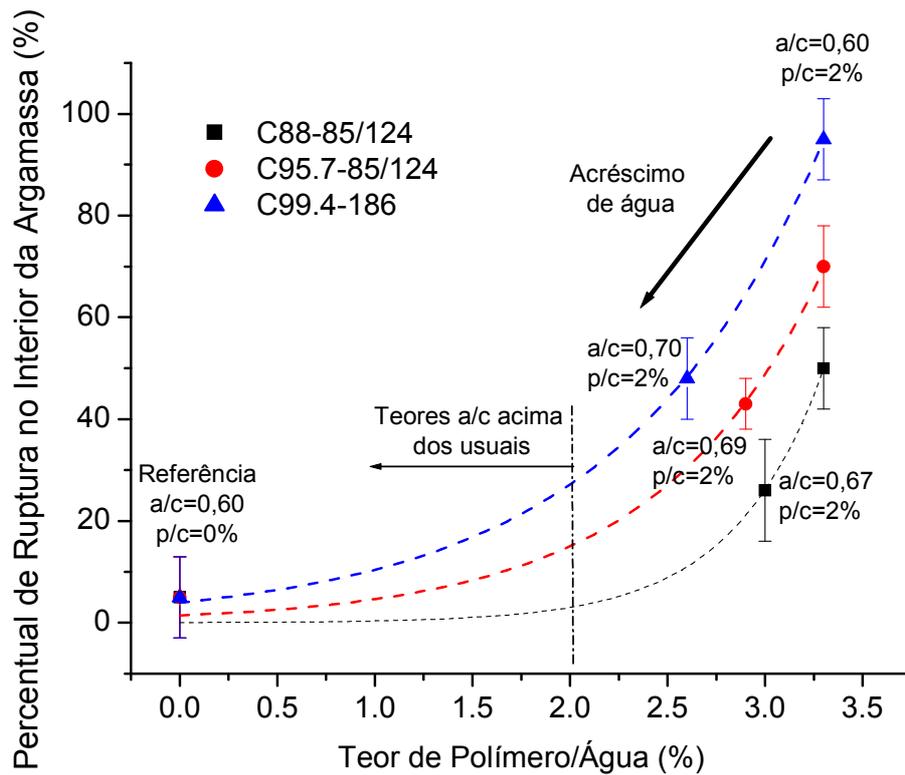
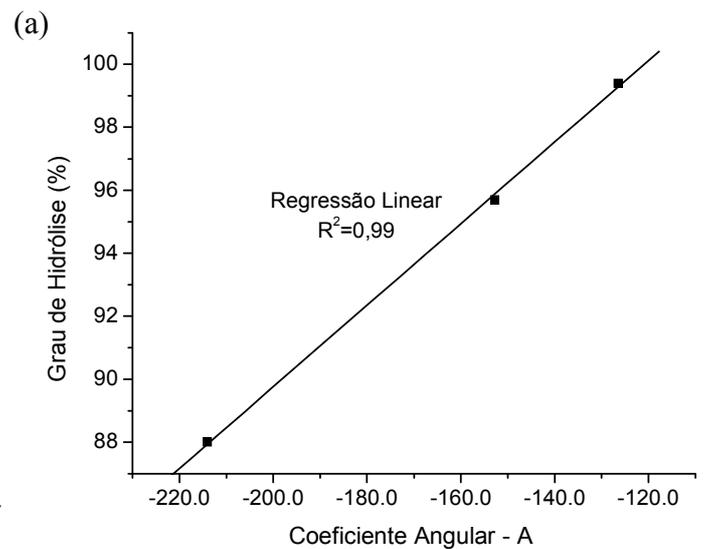


Figura 5.140 – Percentual de ruptura no interior da argamassa para as argamassas obtidas nas duas situações de dosagem (fator a/c = constante e dosadas por consistência).

O efeito da diluição do polímero pode ser verificado na Figura 5.141a. Em se considerando pequenas diluições, poderia se esperar um crescimento exponencial da forma de ruptura no interior da argamassa com o aumento da concentração do polímero. Para efeito de quantificação e avaliação da influência do grau de hidrólise, a redução da ruptura na argamassa foi considerada linear na faixa do estudo (Figura 5.141b) tendo sido obtidas as equações das retas. Estas retas não são paralelas o que pode ser verificado pelo coeficiente angular. Os diferentes coeficientes angulares refletem o efeito do grau de hidrólise na melhoria da aderência na interface, conforme já verificado anteriormente para fator a/c constante, e que está enfatizado na Figura 5.141c para as argamassas dosadas por consistência.



(b)



(c)

Figura 5.141 – Efeito da diluição do polímero (a) e do grau de hidrólise (b e c) no percentual de ruptura no interior da argamassa (resistência da interface).

Curva que relaciona o percentual de ruptura no interior da argamassa com a concentração molar de hidroxilas está mostrada na Figura 5.142. Nesta curva pode-se observar que o efeito da diluição da argamassa. Apesar dos novos fatores água cimento não serem idênticos, eles se situam bastante próximos. A análise da curva mostra que a diluição tende a deslocar os pontos para a direita indicando que a menor concentração de hidroxilas em relação à água não é o único fator atuante.

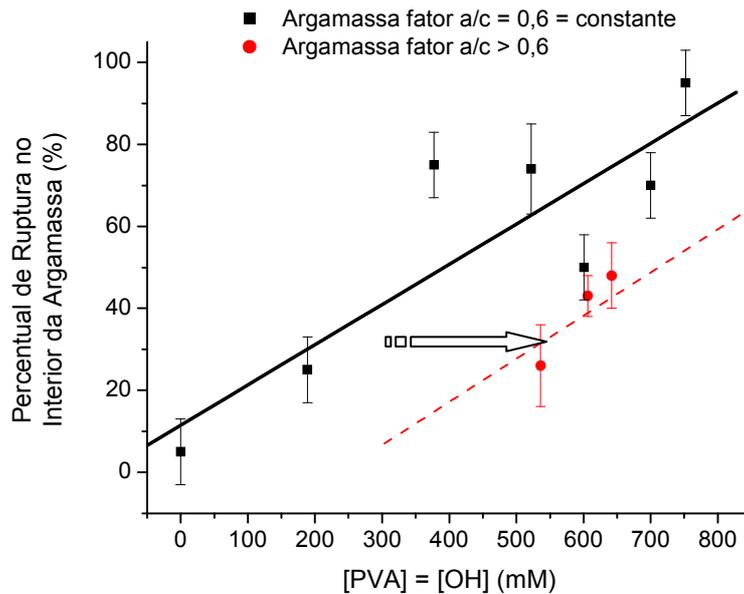


Figura 5.142 – Percentual de ruptura no interior da argamassa para as argamassas com maior incorporação de água ( $a/c > 0,6$ ) para adequação da consistência em relação à concentração de PVA.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os valores de resistência de aderência, de forma similar à verificada para flexão, foram influenciados pela presença do polímero, mas não foi significativamente afetada pela variação do grau de hidrólise e do tamanho da cadeia do PVA. No entanto, as formas de ruptura variaram consideravelmente com variações nas características do polímero. A ruptura no interior da argamassa, que neste caso, pode ser associada com um aumento da resistência na interface, variou com os diferentes parâmetros (mantendo-se dentro de cada situação os demais parâmetros constantes), conforme os gráficos esquemáticos da Figura 5.143.

Para as argamassas modificadas com o PVA carboxilado (K96.7), os valores de resistência e as formas de ruptura correspondentes obtidas para os diferentes teores de polímero e de água estão mostrados na Tabela 5.31. Os resultados refletem a baixa resistência à flexão medida para a argamassa modificada com este polímero, além do efeito de diluição do polímero, aumentando as resistências mecânicas para o fator  $a/c = 0,675$ . Devido às diferenças de resistências mecânicas entre esta argamassa e as modificadas com os demais PVAs não é possível uma comparação entre elas. No entanto, pode-se observar os elevados percentuais de ruptura no interior da argamassa para o fator  $a/c = 0,60$ , mesmo para a concentração  $p/c$  igual a 0,5%. Este aspecto pode estar relacionado com o fato do polímero poder estabelecer ligações através de íons cálcio com a interface, somando-se às interações através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do polímero e superfície naturalmente hidrofílica do porcelanato.

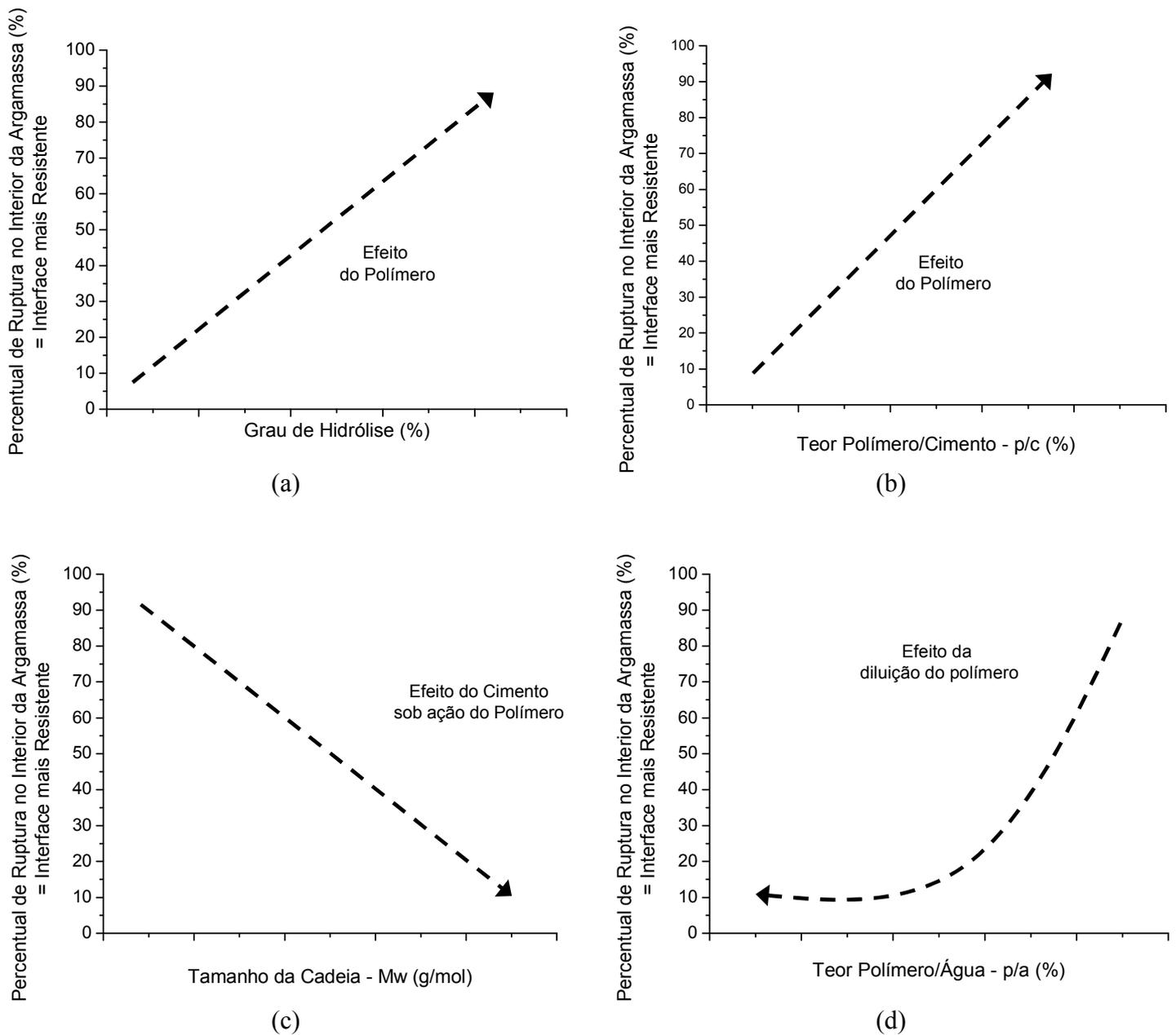


Figura 5.143 – Efeitos do grau de hidrólise (a), do teor de polímero (b), do tamanho da cadeia (c) e da concentração do polímero (d) no percentual de ruptura no interior da argamassa.

Tabela 5.31 – Resumo dos resultados do ensaio de resistência de aderência para o polímero K96.7.

Polímero	a/c	p/c (%)	Resistência de Aderência Média <sup>a</sup> (MPa)	Formas de Ruptura (%)				
				E	EA	A	AC	C
K96.7	0,600	0,5%	(0,17±0,02)	-	-	91	9	-
		1,0%	(0,13±0,04)	-	-	82	18	-
		2,0%	(0,23±0,06)	-	-	97	3	-
	0,675	2,0%	(0,31±0,04)	-	-	54	46	-

Baseado nos resultados, pode-se propor o modelo de interação entre argamassas modificadas com PVA e a placa de porcelanato. Inicialmente, considerando as principais fases constituintes do porcelanato (quartzo, mulita e fase vítrea com base na estrutura do silicato), quando do contato da pasta de cimento altamente alcalina, espera-se que a superfície do porcelanato adquira as características anotadas esquematicamente na Figura 5.144. Desta forma, no ambiente alcalino da argamassa, aos grupos silanóis já existentes na superfície somam-se novos grupos silanóis provenientes da dissolução da estrutura dos silicatos. O PVA por seu caráter surfactante tende a migrar para a interface e, após a secagem da argamassa, ligações de hidrogênio as hidroxilas dos grupos silanóis e de PVA são estabelecidas (além de forças mais fracas de van der Waals), justificando a dependência do percentual de ruptura no interior da argamassa (maior resistência interfacial) com o teor de polímero e com o grau de hidrólise do PVA.

#### ***5.5.1.2. Formação da Interface Argamassa/Porcelanato***

Imagens de microscopia eletrônica a partir de pastas de cimento aplicadas em placas de porcelanato foram obtidas para uma abordagem microestrutural do mecanismo de aderência identificando os efeitos da adição do PVA na formação da interface sistema cimentício/porcelanato.

Inicialmente, foram capturadas imagens da seção transversal das pastas com e sem a adição de PVA (Figura 5.145). A primeira característica que chama a atenção nestas imagens é a notável diferença de porosidade entre as duas pastas, o que era esperado considerando que o PVA é um surfactante, capaz de promover um aumento considerável no teor de ar incorporado nas argamassas conforme determinado no item 5.5.1. Em segundo lugar, verifica-se que a pasta com PVA apresentou uma interface bem definida, praticamente paralela à placa de porcelanato, mesmo em nível microscópico. Também as zonas de transição na pasta endurecida diretamente em contato com as placas cerâmicas são bastante diferentes. Na amostra sem PVA, pode-se observar uma camada porosa estendendo a partir da interface por uns 25 a 50  $\mu\text{m}$  em direção ao centro da pasta (Figura 5.145c). Para a pasta com poli(álcool vinílico), quase nenhuma porosidade pode ser vista ou está limitada a uma faixa de 10  $\mu\text{m}$  (Figura 5.145d). Resultados similares de redução da espessura e porosidade da região de transição interfacial foram descritos por KIM e ROBERTSON (1997 E 1998) em estudos sobre ITZ entre pastas modificadas com PVA e superfícies de agregados.

No que diz respeito à composição destas camadas, espectros de EDS obtidos sobre a área global da imagem em ampliação de 1500X foram obtidos e estão mostrados nas Figura 5.141e e Figura 5.145f. Para pastas não modificadas, a região de transição é composta de placas de hidróxido de

cálcio (CH), parte delas com algum grau de orientação preferencial com respeito à superfície da placa de porcelanato (paralelas). A presença de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) tipo II, agulhas de etringita (fase AFt –  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -tri) e placas de monossulfato (fase AFm -  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -mono) também foram observadas e a razão Ca/Si (percentual atômico) foi calculada em 2,7 a partir dos resultados do EDS. Este valor é maior do que o esperado para pastas maduras de C-S-H para as quais varia entre 1,5 a 2,0, devido à presença do CH (TAYLOR, 2003). A inspeção de imagens capturadas das pastas modificadas, devido à sua elevada densificação, não permitiu a identificação isolada de fases de cimento hidratadas e a razão Ca/Si não apresentou diferença significativa (2,6) em relação à pasta com adição do polímero. A densidade da pasta nesta região é bastante similar à do *bulk*, para qual a razão Ca/Si foi calculada em 2,8 (espectro de EDS não mostrado). Além disso, foi verificada a presença de grãos de cimento com dimensões superiores às esperadas em pastas sem aditivos a 50  $\mu$ m de distância da interface (SCRIVENER, 2004).

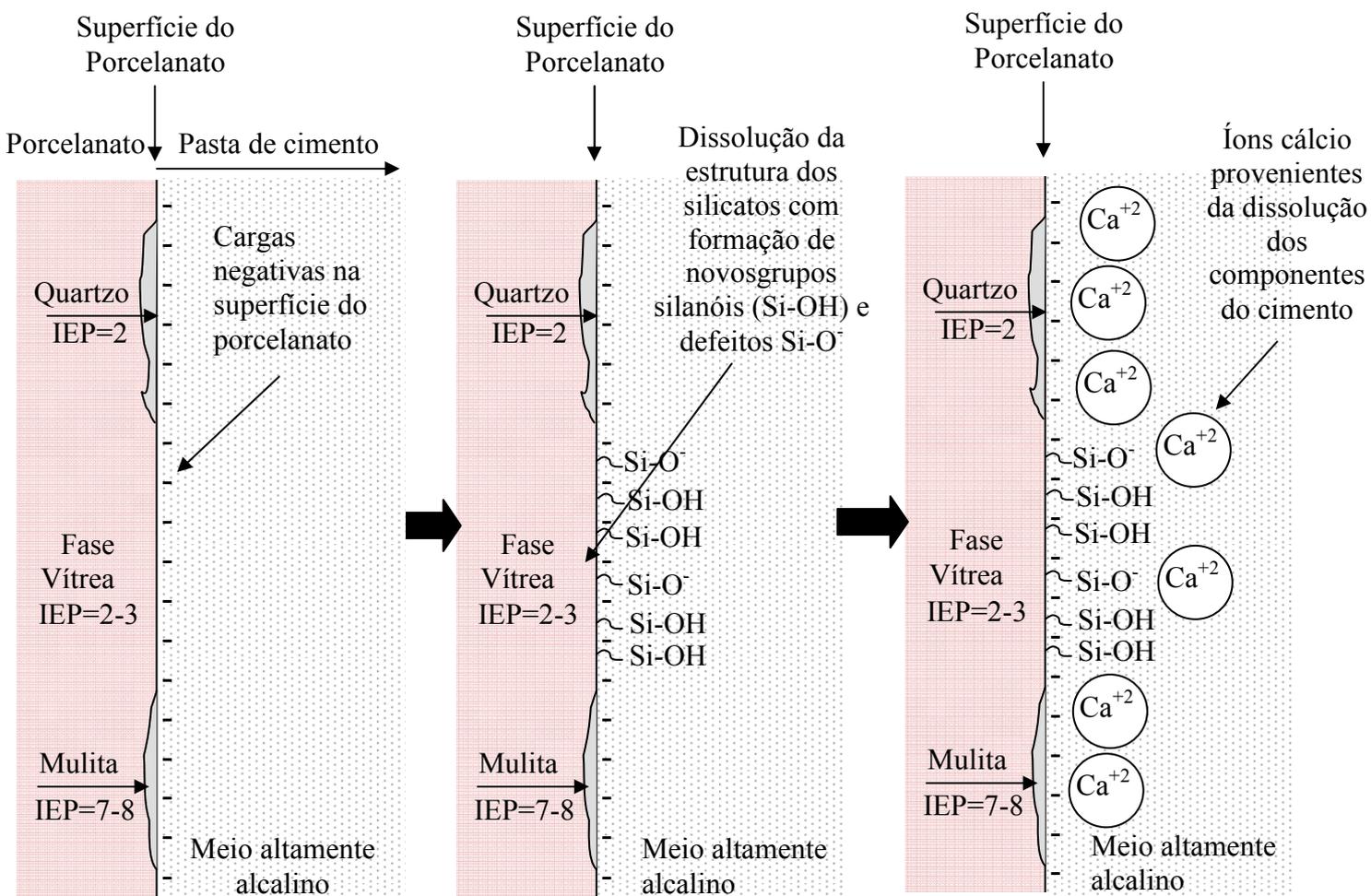
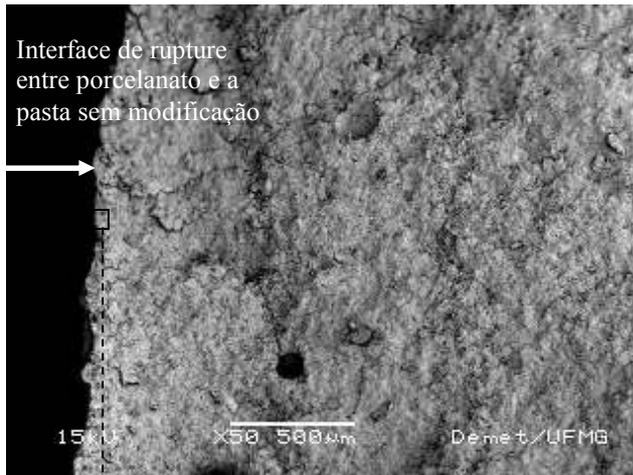


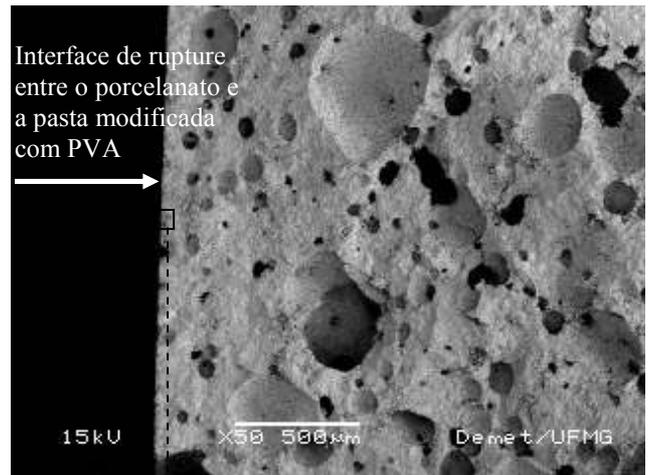
Figura 5.144 – Representação esquemática das características da superfície do porcelanato em contato com a pasta de cimento (IEP = ponto isoelétrico; PARKS (1975); REED (1995); ARMELAO et al. (2000); KRUGER (1998)).

Estes fenômenos descritos para as diferentes pastas na região da interface com o porcelanato podem ser explicados pelas mesmas razões que causam a formação da zona de transição interfacial entre as partículas do agregado e a pasta de cimento: efeito de parede e segregação. (BENTUR et al., 1988; SCRIVENER e NEMATY, 1988; STRUBLE, 1988; XUEQAN et al. 1988; KIM e ROBERTSON, 1998). O efeito de parede é resultado da floculação das partículas do cimento (STRUBLE, 1988; KIM e ROBERTSON, 1998) que forma uma estrutura com reduzida quantidade de grãos de cimento não hidratados na zona interfacial, tendendo a zero na superfície do agregado (SCRIVENER e NEMATY, 1988). O empacotamento dos flocos de grão de cimento na superfície do agregado leva à formação de grandes espaços preenchidos com a solução de íons dissolvidos entre os flocos e o agregado. A segregação, por outro lado, tem origem na sedimentação dos grãos de cimento, individualmente ou como flocos, deixando uma camada de água sobre a superfície de pastas, argamassas e concretos (POWERS, 1968) e sob os grãos dos agregados (SCRIVENER, 1988). Os processos de mistura e adensamento podem também acelerar a segregação em torno dos agregados (XUEQAN et al. 1988; KIM e ROBERTSON, 1998). O efeito conjunto do efeito de parede e da segregação implica em uma razão água/cimento efetiva maior na região interfacial resultando em um aumento da porosidade, em maiores cristais dos produtos de hidratação e abaixamento da resistência interfacial (METHA e MONTEIRO, 1988; MINDESS, 1988; SCRIVENER e NEMATY, 1988; XUEQAN et al. 1988). A adição do PVA, como visto no item 5.4 altera o estado de floculação/coagulação do cimento: cadeias de PVA adsorvidas nas superfícies dos grãos de cimento e/ou em solução substituem interações cimento-cimento por interações cimento-polímero-cimento ou cimento-polímero-água-polímero-cimento resultando em partículas de cimento bem dispersas, embora a suspensão permaneça floculada devido às interações entre as cadeias de PVA. Além disso, segregação também é reduzida com a adição de PVA em argamassas (KIM e ROBERTSON, 1999). Portanto, a adição de PVA resulta em um aumento da razão sólidos/líquido na região da interface favorecendo as resistências interfaciais por processos de refinamento de poros e de grãos (Figura 5.146)

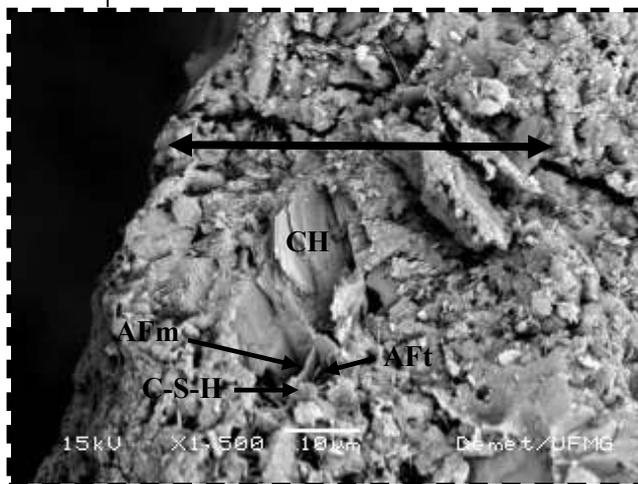
Diversos artigos identificaram que o tamanho da ITZ, em média, está compreendido entre 35 e 50  $\mu\text{m}$ , embora alguns autores tenham estimado esta distância em cerca de 100  $\mu\text{m}$  (ZAMPINI et al., 1998; TAYLOR, 2003). O desenvolvimento da microestrutura e nanoestrutura da ITZ tem sido assunto de extensiva pesquisa e foi revista por DIAMOND (1986). Esta revisão apresentou muitos resultados, inclusive contraditórios, mas identificou que a característica principal da microestrutura interfacial é a dupla camada. A dupla camada ocorre imediatamente adjacente à superfície do agregado. O lado da camada em contato com o agregado é um filme de CH (0,5  $\mu\text{m}$  de espessura)



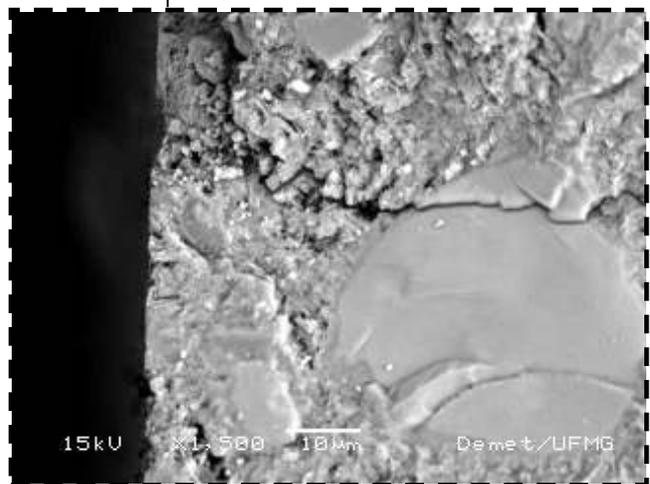
(a)



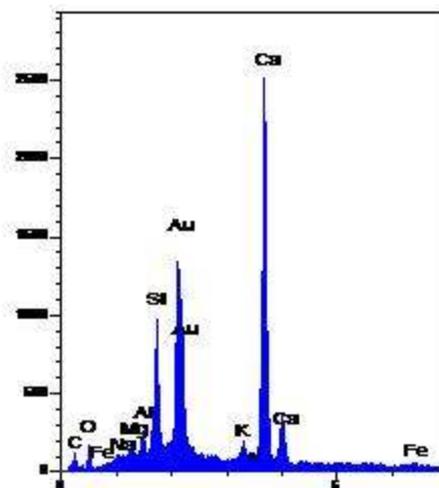
(b)



(c)

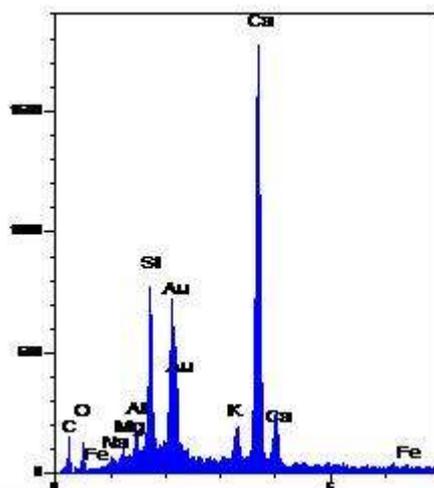


(d)



(e)

Elemento	% Atômico
Ca	30
Si	11
Al	3



(f)

Elemento	% Atômico
Ca	31
Si	12
Al	3

Figura 5.145 – Fotomicrografias de elétrons secundários da interface (seção transversal) entre o porcelanato e pasta (a,c) sem adição do polímero (setas indicam a espessura da região de transição interfacial) e (b, d) com adição de PVA (BSE, 50X e 1500X). Espectros de EDS geral das pastas (e) sem modificação e (f) com PVA.

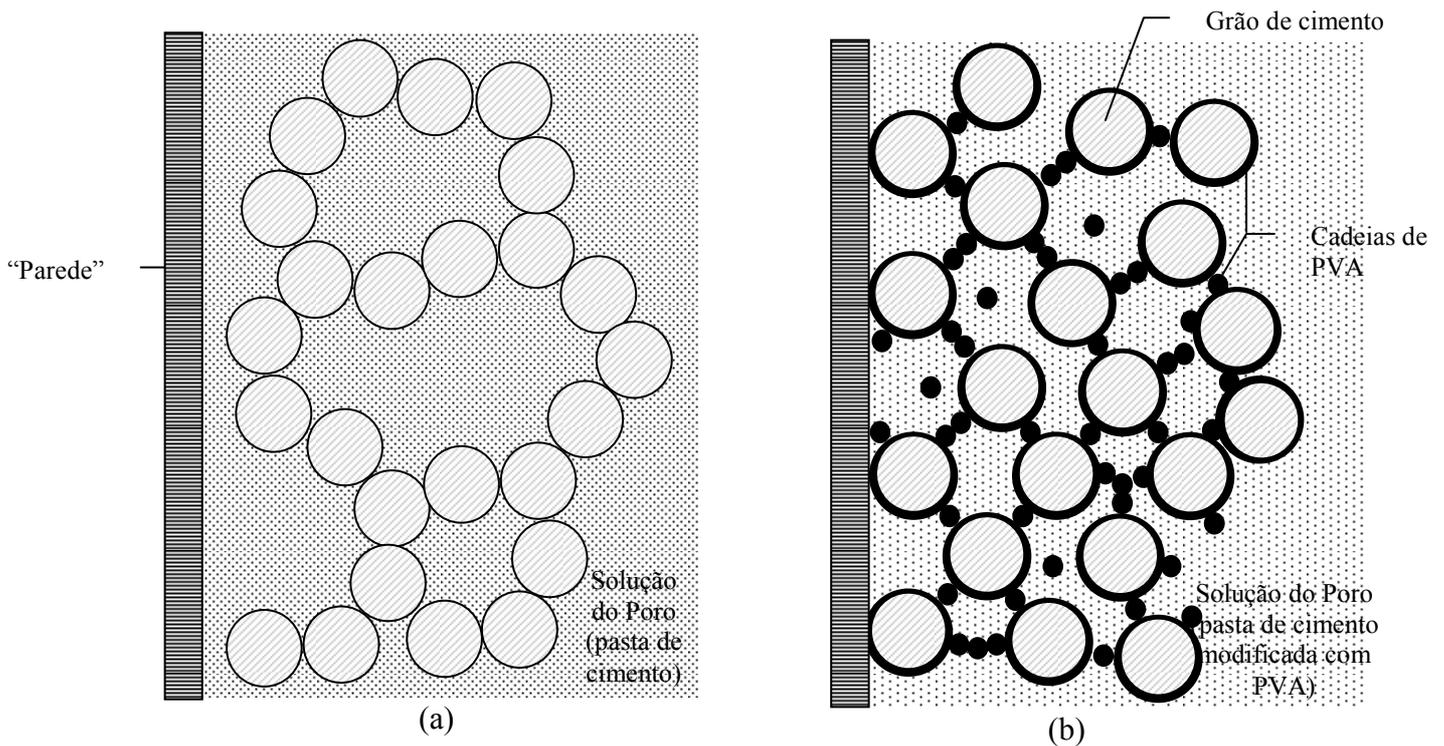


Figura 5.146 – Efeito da adição no estado de floculação das pastas de cimento. (a) Pasta sem PVA e (b) Pasta com PVA.

seguido por uma fina camada de C-S-H na forma de fibras curtas que se estendem para dentro da pasta de cimento (STRUBLE, 1988). Trabalhos na microestrutura desta região, após a revisão de DIAMOND (1986), identificaram características microestruturais globais bastante similares, mas não em todos os aspectos, especialmente pelo fato de alguns autores não identificarem uma dupla camada, mas apenas um único filme de C-S-H (SCRIVENER e GARTNER, 1988; ONABOLU e PRATT, 1988; ZAMPINI et al., 1998; ZHANG et al., 1988) ou CH (BENTUR et al., 1988; METHA e MONTEIRO, 1988). É interessante notar que em alguns destes trabalhos, o agregado era simulado através de uma grande placa plana do material do agregado (SCRIVENER, 1988; KIM e ROBERTSON, 1998). Este tipo de amostra, bastante similar às condições observadas nas placas cerâmicas em relação à pasta de cimento, permite a concentração e a orientação de fases na região da interface. Nestes estudos, foi verificado que o CH apresentou orientação preferencial na zona interfacial e que existe uma tendência de formação de maior quantidade de etringita próximo à superfície do agregado (SCRIVENER, 1988).

A Figura 5.147 mostra a interface de ruptura (vista pelo lado da pasta) entre a pasta de referência e o porcelanato onde duas regiões distintas podem ser observadas na superfície da pasta. Uma grande área da superfície é suave e destacada diretamente da cerâmica (Figura 5.147a). A outra área é representativa da ruptura coesiva no interior da pasta (Figura 5.147b) com a camada superficial da

pasta tendo permanecido aderida na cerâmica. Detalhe da região da ruptura adesiva da pasta de referência está mostrado na Figura 5.147c. O material em contato com a superfície do porcelanato aparenta estruturação com baixa cristalinidade e espessura inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Esta camada tem a aparência da dupla camada reportada em diversos trabalhos (MONTGOMERY e SAMARINM 1988; ODLER e ZURZ, 1988; SUGAMA, 1988). Baseado em espectros de EDS obtidos nesta região (Figura 5.143d), a razão Ca/Si foi estimada em 2.7 que é característica de uma composição envolvendo CH e C-S-H. As investigações através de microscopia eletrônica de varredura também explicitaram a presença de fissuras na região interfacial (setas na Figura 5.147a). Acredita-se que estas interrupções na estrutura são causadas pela retração na secagem e variações volumétricas durante a hidratação (SCRIVENER, 1988; XUEQAN et al., 1988). Outra possibilidade é a fissuração ocorrer durante o vácuo aplicado para realização do recobrimento da amostra para avaliação no MEV (MONTGOMERY e SAMARINM 1988). Na Figura 5.147c, pode-se ainda observar a presença de um aglomerado de placas da fase AFm. Alguns autores identificaram a presença de etringita na interface e sua conversão para monossulfato durante a hidratação do cimento (GALLUS e PAUL, 1977).

A área de ruptura coesiva no interior da pasta revela a região interfacial de elevada porosidade rica em agulhas de etringita, placas de monossulfato, grandes cristais de CH com alguma orientação preferencial (eixo c normal à interface) e C-S-H tipo II (Figura 5.148). A concentração de etringita na região interfacial tem sido observada e associada com a presença de grãos de cimento de menores dimensões que ocupam esta região e tendem a apresentar maior quantidade de material intersticial (fases aluminato e ferrita do clínquer) exposto em suas superfícies (SCRIVENER, 1988). Também a maior razão água/cimento favorece à precipitação de fases AFt nesta região (SARKAR et al., 1988). O monossulfato é formado a partir da reação da etringita com as fases aluminato ( $\text{C}_3\text{A}$ ) durante a hidratação do cimento (TAYLOR, 2003). Grandes cristais de CH estão presentes porque existe mais espaço para o crescimento de cristais nesta região interfacial (SARKAR et al., 1988; SCRIVENER, 1988; STRUBLE, 1988). O efeito de orientação identificado para parte do CH pode ser termodinamicamente explicado pelo fato dos planos (001) dos cristais de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  obterem nesta condição, paralelo aos agregados, um estado estável de mínima energia. No entanto, alguns fatores, tais como a/c, idade de cura, tipo de agregado, rugosidade da superfície do agregado, aditivos, dentre outros, influenciam a orientação da portlandita (JIA, 1988). Finalmente, o preenchimento desta região com o gel de C-S-H está relacionado com a rápida hidratação dos grãos de cimento, relativamente pequenos, que tendem a permanecer na interface (SCRIVENER, 1988).

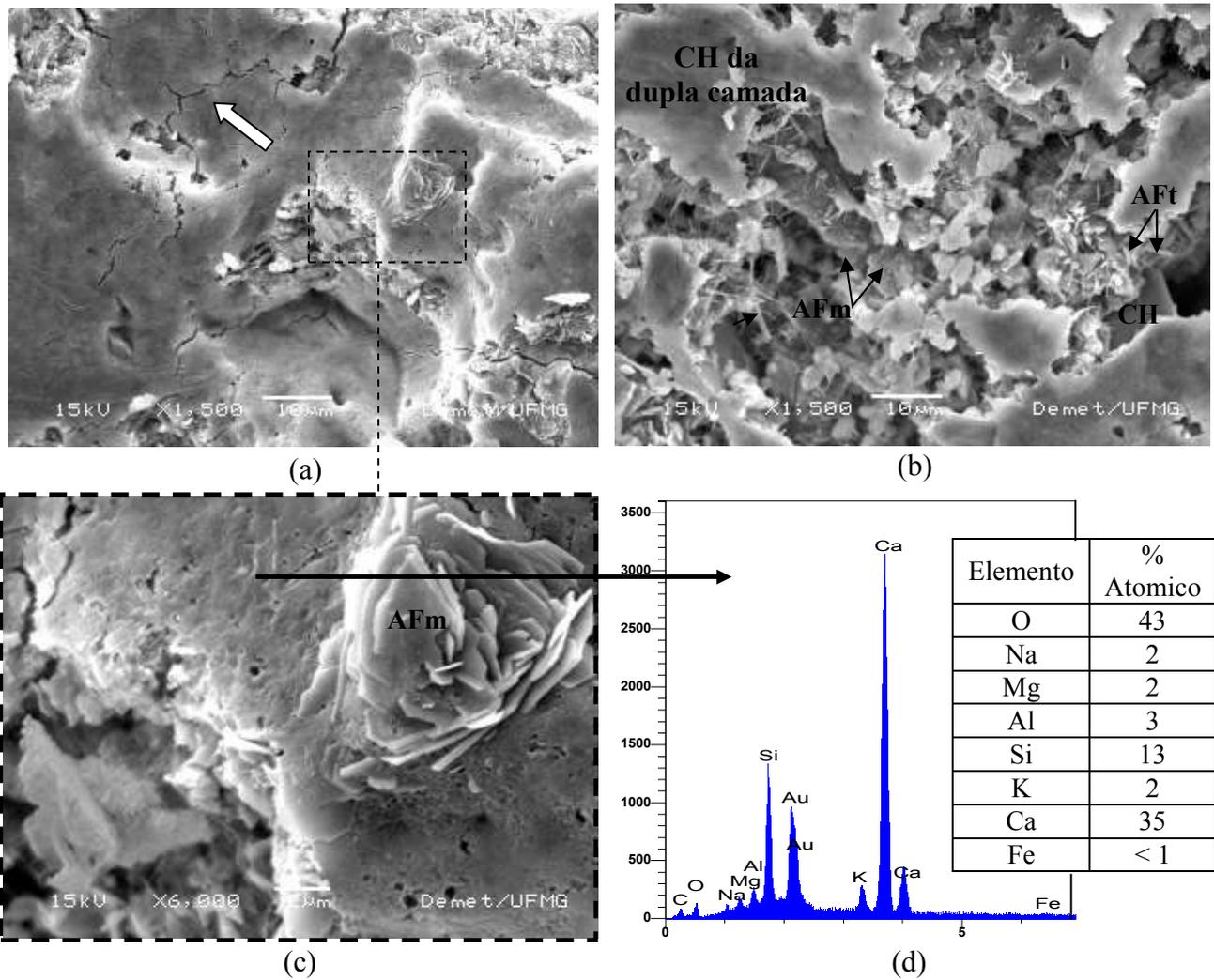


Figura 5.147 – Imagens de MEV da superfície de ruptura da pasta de referência vista pelo lado da argamassa. (a) Grandes áreas de textura suave correspondente a regiões de ruptura adesiva da pasta (SE, 1500X). (b) Áreas de ruptura principalmente coesiva no interior da pasta (SE, 1500X). (c) Detalhe da região de ruptura adesiva com espectro de EDS (d) da dupla camada (SE, 6000X).

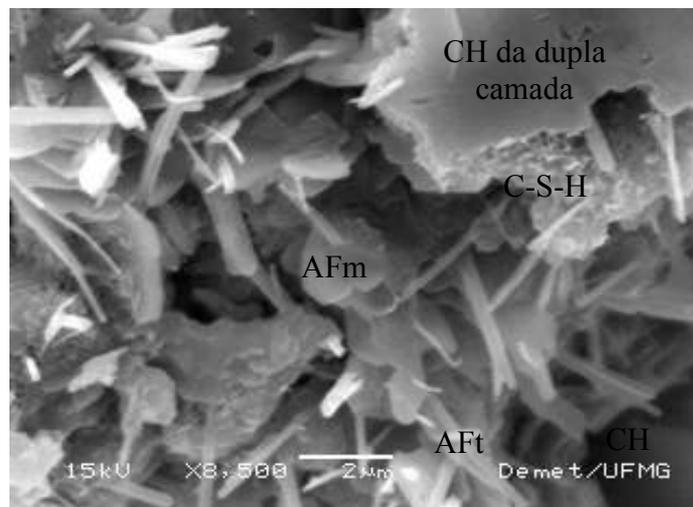


Figura 5.148 – Detalhe da região de ruptura coesiva no interior da pasta sem modificação (SE, 8500X).

Um detalhe da superfície de ruptura pelo lado do porcelanato está mostrado na Figura 5.149. É possível visualizar algumas regiões limpas, onde a dupla camada foi completamente destacada da cerâmica, revelando a superfície do porcelanato (1). Também pode ser observados uma camada de compostos hidratados referente a dupla camada (2), com compostos de cimento adicionais aderidos a ela (3), incluindo alguns cristais de etringita (4).

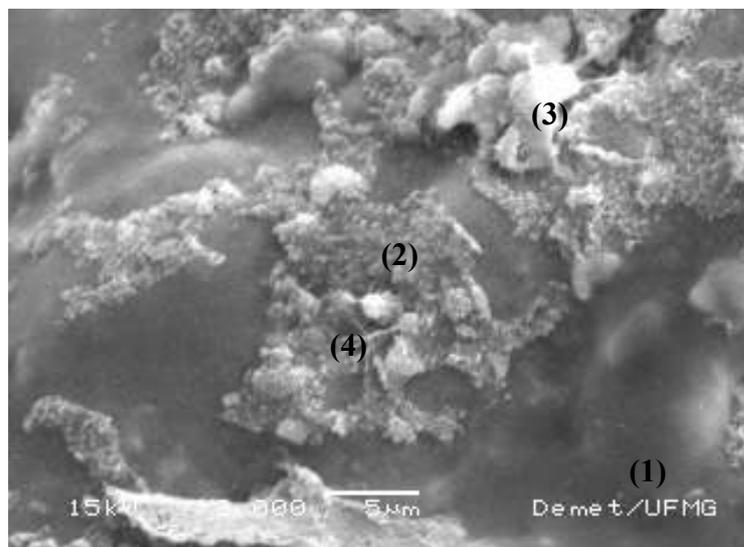


Figura 5.149 – Imagem da interface pasta sem polímero/porcelanato vista pelo lado da interface revelando a superfície do porcelanato (1), a dupla camada (2), produtos de hidratação (3) e cristais de etringita (4).

A região de falha macroscopicamente adesiva na interface para a pasta modificada com PVA esta mostrada microscopicamente na Figura 5.150 (pelo lado da pasta). Nesta imagem pode ser verificada uma região de textura suave (Figura 5.150a) e outra bastante irregular (Figura 5.150b). A região suave está mostrada em detalhe na Figura 5.150c. Esta área apresenta a morfologia típica de C-S-H formado especialmente a partir de precipitação (*outer* C-S-H). Espectro de EDS desta região (Figura 5.150d) apresentou uma razão Ca/Si igual a 1,8, um valor que fica na faixa usual das fases C-S-H. Este filme de C-S-H é seguido por uma região mais densa, quando comparada com a zona de transição interfacial mostrada na Figura 5.148, rica em fases C-S-H com alguma etringita e portlandita. As imagens também revelam a presença de trincas nesta camada de gel.

Possíveis explicações para as diferenças entre os filmes hidratados desenvolvidos na superfície do porcelanato para as pastas com e sem a adição de PVA estão nas mudanças introduzidas nas pastas quando da incorporação do PVA. Como já mostrado, a adição de PVA reduz o fator a/c na interface pelo aumento da quantidade de grãos de cimento nesta região e pela redução da segregação. Além disso, a presença das cadeias de polímero aumenta a viscosidade da solução reduzindo a dissolução

e mobilidade dos íons (item 5.4 e YOUNG, 1972; SU et al., 1991; KIM e ROBERTSON, 1998; OHAMA, 1998; SINGH e RAI, 2001). De acordo com ZHANG et al. (1988) estes aspectos podem favorecer a formação de uma cobertura de C-S-H na superfície dos agregados uma vez que muitos dados de análise química da solução do poro sugerem que uma supersaturação com respeito ao C-S-H ocorre antes do C-H e, portanto, C-S-H espera-se que este nucleie primeiro. A ausência de áreas de segregação, com elevado a/c, e a reduzida mobilidade dos íons ajudam a evitar que os íons cálcio alcancem a superfície do agregado o que poderia resultar na supersaturação e precipitação de portlandita na interface.

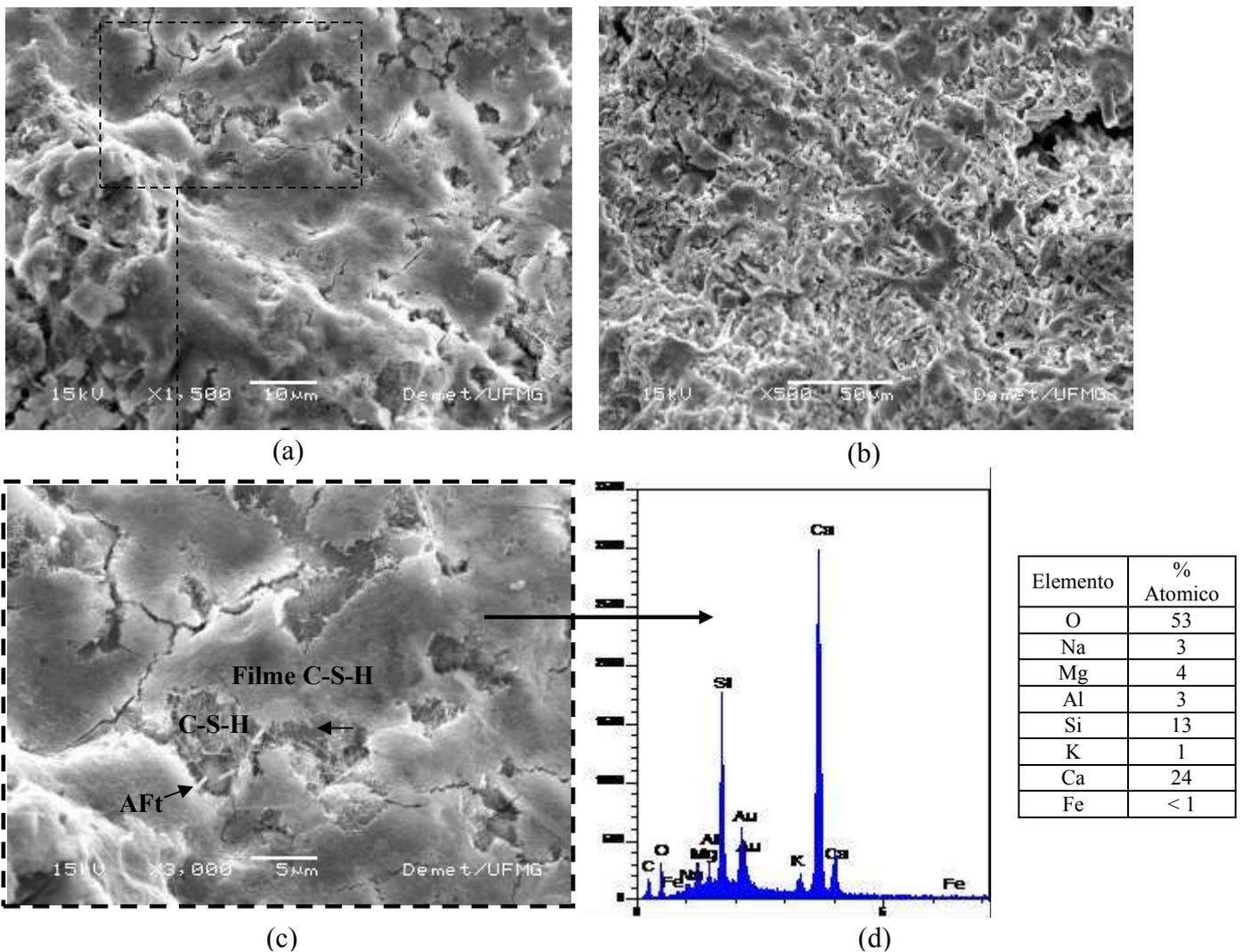


Figura 5.150 – Região de falha adesiva na argamassa modificada com PVA vista pelo lado da argamassa (a,b) (SE, 1500X e 500X, respectivamente). (c) Detalhe da camada de ruptura com textura suave com espectro de EDS correspondente (d) (SE, 3000X).

Para investigar a influência do polímero na hidratação da pasta de cimento modificada, padrões de difração de raios-X obtidos para as pastas com e sem a adição de PVA estão mostradas na Figura 5.151, juntamente com o difratograma do cimento anidro. Durante a hidratação, as principais fases

do cimento Portland,  $C_3S$  e  $C_2S$ , produzem portlandita (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), especialmente amorfo. O cimento utilizado neste estudo já apresenta adição de carbonatos, no entanto, adicional  $CaCO_3$  foi detectado como resultado de reações secundárias do  $Ca(OH)_2$  e C-S-H com o  $CO_2$  da atmosfera (JCPDS, 2001; TAYLOR, 2003; MOLLAH et al., 2004; JINGANG et al., 2005).

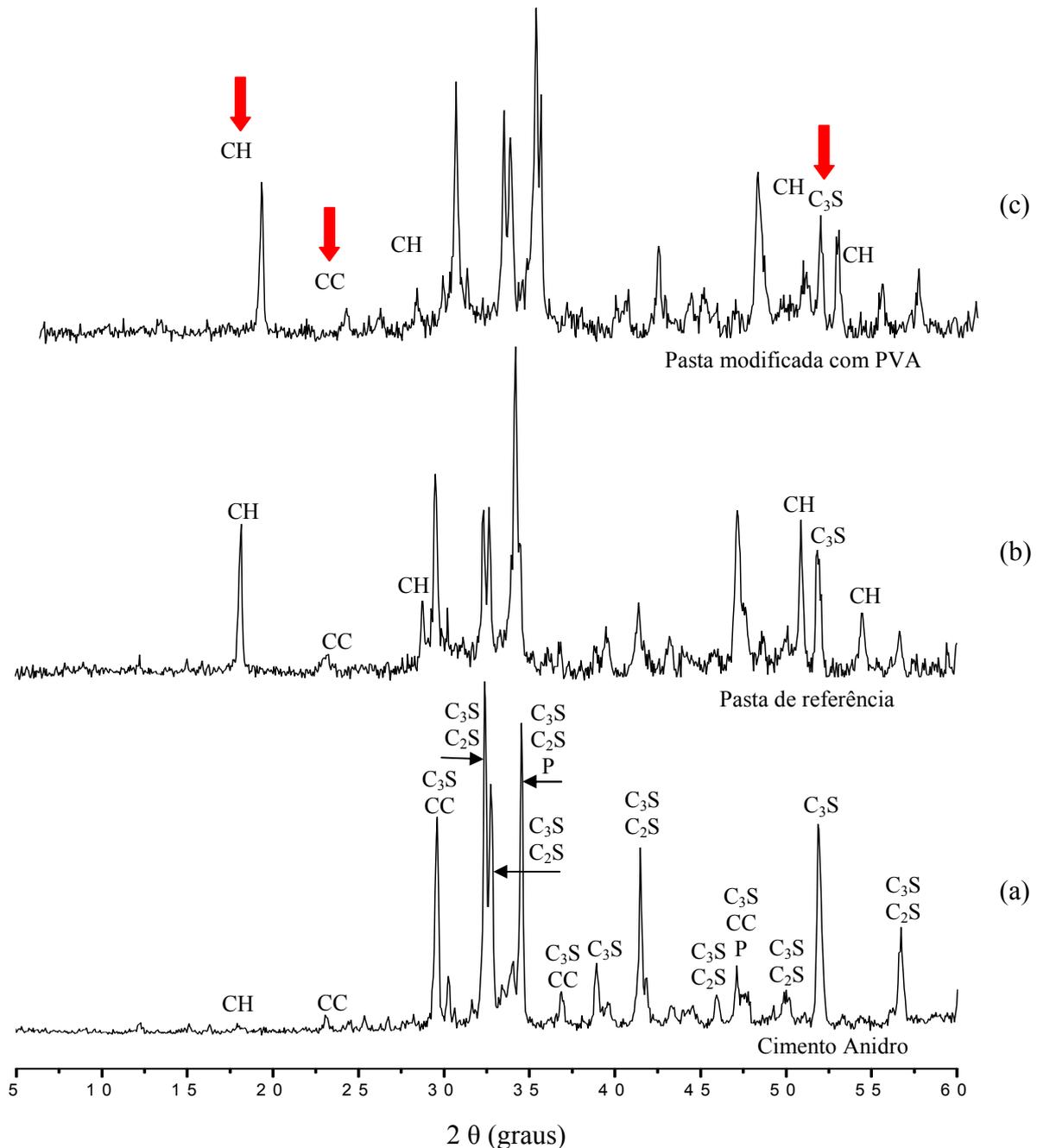


Figura 5.151 – Difratomogramas para (a) cimento anidro, (b) pasta de cimento de referência e (c) pasta de cimento modificada com 2% (p/c) de PVA (56 dias de idade).

O grau de hidratação pode ser estimado comparando os picos correspondentes aos  $Ca(OH)_2$  e  $C_3S$ . Quanto maior o curso da hidratação, a intensidade do pico associado à portlandita irá diminuir e a

do  $C_3S$  irá diminuir (JINGANG, 2005). É também importante a avaliação da carbonatação, através do aumento do teor de  $CaCO_3$ . Dentre os vários picos associados a estas fases presentes nos padrões de difração, o pico do hidróxido de cálcio na distância interplanar  $d = 4,92 \text{ \AA}$  ( $2\theta \cong 18^\circ$ ), o do silicato tricálcico em  $d = 1,76 \text{ \AA}$  ( $2\theta \cong 52^\circ$ ) e do carbonato de cálcio em  $d = 3,84 \text{ \AA}$  ( $2\theta \cong 23^\circ$ ) foram escolhidos porque cada um destes é representativo de apenas uma fase, sem superposição de outros picos.

Em ambas as amostras das pastas de cimento, a intensidade dos picos relacionados com os silicatos de cálcio ( $C_2S$  e  $C_3S$ ) diminuiu acompanhada do aparecimento dos picos associados com a formação da portlandita (CH). Análise estatística a partir dos padrões obtidos revela que não existe diferença significativa entre os graus de hidratação de ambas as pastas em estudo. O pico relativo à calcita escolhido apresentou ligeiro aumento nas duas situações em estudo quando comparadas com o cimento anidro. Baseado na literatura, a adição de PVA retarda o início de pega do cimento (KIM e ROBERTSON, 1998), mas tem pouca influência na condensação da rede de silicatos do C-S-H, conforme detectado por  $^{29}Si$  NMR (ROTTSTEGGE et al., 2005).

Espectros de FTIR permitem a avaliação do grau de polimerização das unidades de silicato ( $SiO_4$ )<sup>4-</sup> na presença de grupos orgânicos (YOUSUF et al., 1995; MOLLAH et al., 2000). Espectros obtidos para as amostras em avaliação estão mostrados na Figura 5.152.

O espectro do cimento anidro revela claramente os principais picos dos silicatos devido aos estiramentos assimétricos do Si-O ( $\nu_3 = 927 \text{ cm}^{-1}$ ) e aos dobramentos fora do plano do Si-O ( $\nu_4 = 525 \text{ cm}^{-1}$ ). As bandas associadas com o gesso e a anidrita que aparecem na faixa entre 1165 e 1096  $\text{cm}^{-1}$  são devido aos estiramentos do S-O ( $\nu_3$ ) do  $(SO_4)^{2-}$  e o pico em 669  $\text{cm}^{-1}$  é resultante de dobramentos( $\nu_4$ ) do  $(SO_4)^{2-}$ . Pico em 621  $\text{cm}^{-1}$  também está relacionado com a anidrita. As bandas associadas aos carbonatos (2516  $\text{cm}^{-1}$ , 1793  $\text{cm}^{-1}$ , 1497-1420  $\text{cm}^{-1}$ , 875  $\text{cm}^{-1}$  e 713  $\text{cm}^{-1}$ ) no cimento anidro são principalmente decorrente do tipo de cimento (F) que apresenta adição de carbonatos. O pico em 3545  $\text{cm}^{-1}$  é decorrente de eventual umidade presente no cimento ou de início de hidratação (FARMER, 1974; VAN DER MAREL e BEUTELSPACHER, 1976; MOLLAH et al., 2000).

As mudanças nos espectros devido à hidratação das pastas de referência e modificadas com PVA indicam a formação de portlandita pelo aumento do pico em 3645  $\text{cm}^{-1}$ , associado ao OH do  $Ca(OH)_2$ . A banda alargada na faixa compreendida entre 3570 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com os estiramentos simétrico e assimétrico ( $\nu_1$  e  $\nu_3$ ) do OH das moléculas de água adsorvidas. Além destes, pico do dobramento ( $\delta$ ) em torno de 1650  $\text{cm}^{-1}$  também são decorrentes da presença da água.

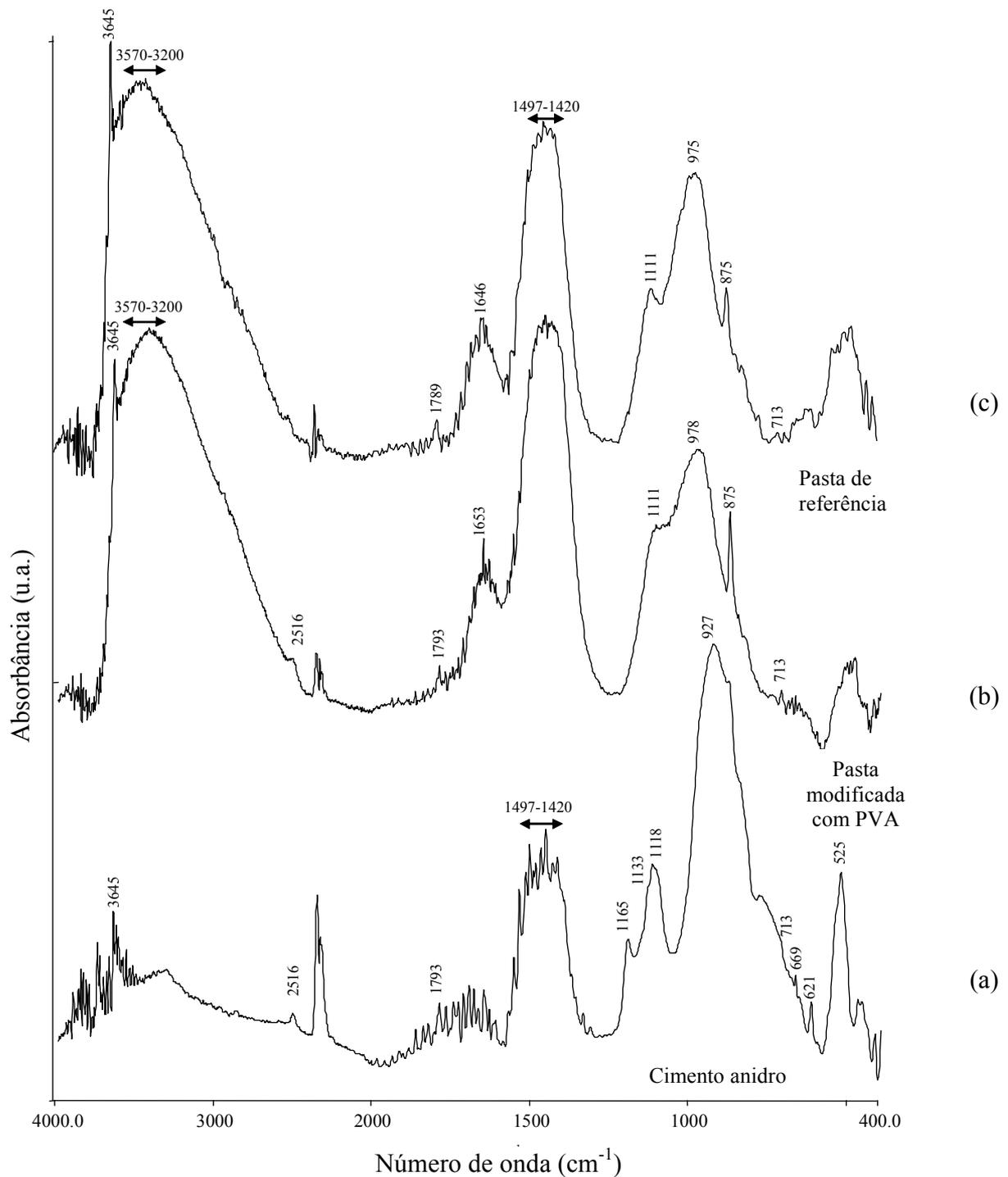


Figura 5.152 – Espectros de infravermelho para o (a) cimento anidro, (b) pasta de referência e (c) pasta modificada com 2% (p/c) de C81-13/23 (56 dias de idade).

Considerando as fases sulfato, durante a hidratação observa-se um deslocamento dos picos em direção a menores números de onda pela formação da etringita ( $1111 \text{ cm}^{-1}$ ). O aumento da intensidade dos picos do carbonato em ambas as pastas são decorrentes da ocorrência de carbonatação de espécies hidratadas.

Os picos associados aos silicatos também sofreram mudanças em decorrência das reações de hidratação. A mais evidente é o deslocamento do estiramento assimétrico do Si-O ( $\nu_3 = 927 \text{ cm}^{-1}$ ) em direção a maiores números de onda. Este deslocamento indica a polimerização das unidades de silicato ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) formando ligações Si-O-Si e é considerado a impressão digital do grau de polimerização, com a formação dos silicatos de cálcio hidratados (JCPDS). Baseado na avaliação deste deslocamento, pode-se afirmar que o grau de polimerização de ambas as amostras é bastante similar para as pastas com 56 dias de idade.

## 5.5.2. Argamassas Modificadas com Poli(etileno-co-acetato de vinila)

### 5.5.2.1. Avaliação da Resistência de Aderência

Para todas as situações avaliadas, argamassas de referência e modificadas com EVA, não foi observado destacamento da argamassa da placa de porcelanato durante a cura, tendo sido, portanto, realizado o ensaio de resistência de aderência à tração direta nas amostras após o período de cura estipulado (28 dias). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.32 e Figura 5.153.

Tabela 5.32 – Resumo dos resultados do ensaio de resistência de aderência para as argamassas modificadas com EVA (E= ruptura na cola epóxi; EA= ruptura na interface epóxi/argamassa; A= ruptura na argamassa; AC= ruptura na interface argamassa/cerâmica; C= ruptura na cerâmica).

Polímero	p/c (%)	Espalhamento (cm)	Resistência de Aderência Média <sup>a</sup> (MPa)	Formas de Ruptura (%)				
				E	EA	A	AC	C
-	0%	34	(0,31±0,06)	-	-	6	94	-
DP88	5%	40	(0,34±0,04)	-	-	5	95	-
	10%	40	(0,40±0,08)	-	-	1	99	-
	15%	40	(0,42±0,09)	-	-	1	99	-
RE5010	5%	36	(0,43±0,05)	-	-	50	50	-
	10%	38	(0,41±0,04)	-	-	70	30	-
	15%	38	(0,39±0,04)	-	-	7	93	-

<sup>a</sup> Valores obtidos pela média ± intervalo de confiança obtido pela distribuição t-Student com confiabilidade de 95%.

De modo geral, os resultados obtidos revelam uma tendência clara de aumento da resistência de aderência com a adição de polímero. Contudo, não necessariamente este incremento é diretamente proporcional ao aumento da concentração de polímero na argamassa. Estatisticamente, com grau de confiança de 95%, pode-se afirmar que as argamassas modificadas com 15% de DP88 e todas as proporções de RE5010 (p/c= 5%, 10% e 15%), apresentaram resistências superiores à argamassa de referência, devido à elevada variabilidade das argamassa com 5% e 10% de DP88.

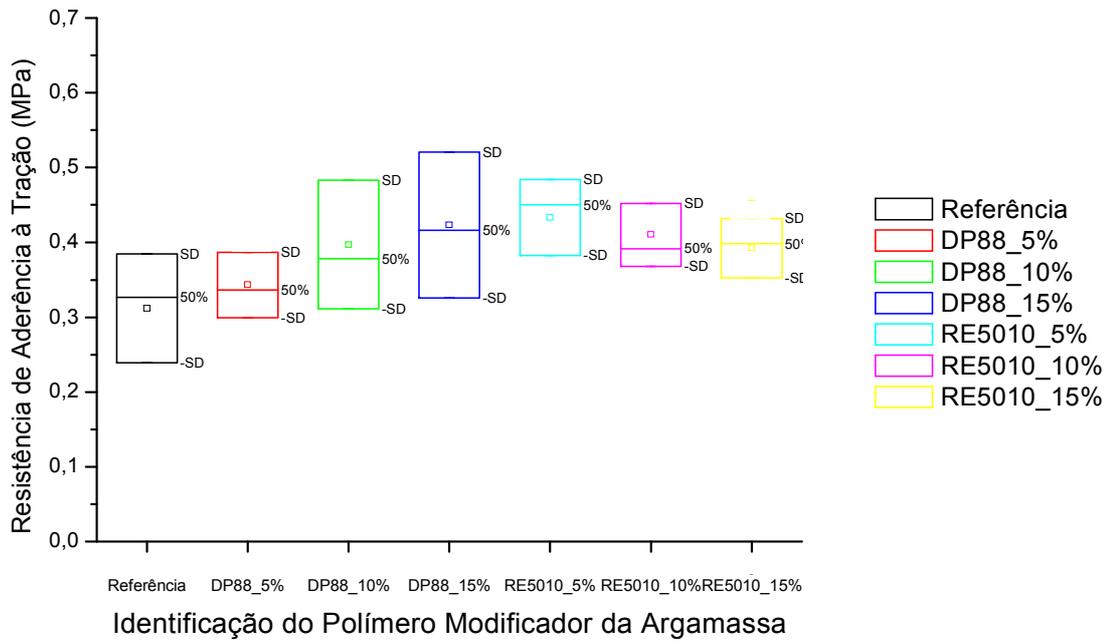


Figura 5.153 – Resistência de aderência à tração para as argamassas dosadas por consistência.

Na literatura, a ocorrência de comportamentos diferenciados também foi identificada, havendo em comum o aumento da resistência pela incorporação do polímero. AFRIDI et al. (1995) e OHAMA (1998) verificaram um acréscimo da resistência de aderência à tração para argamassas modificadas com EVA, tanto maior quanto a adição do polímero, sendo o aumento da resistência acompanhado de uma mudança na forma de ruptura (adesiva → coesiva na argamassa ou substrato). SILVA et al. observou uma tendência de aumentos menores de resistência para maiores valores de EVA o que também foi identificado por PAKUSCH et al. (2003). UTIDA et al. (2005) obteve valores de resistência de aderência similares para duas argamassas, mesmo após a duplicação do teor de polímero.

Fotografias das formas de ruptura observadas para a argamassa de referência e para as diferentes argamassas modificadas com polímero estão mostradas nas Figuras 5.154, 5.155 e 5.156.



Vista lado porcelanato



Vista lado argamassa

Figura 5.154 – Formas de ruptura observadas para a argamassa de referência (escala = 1 cm).

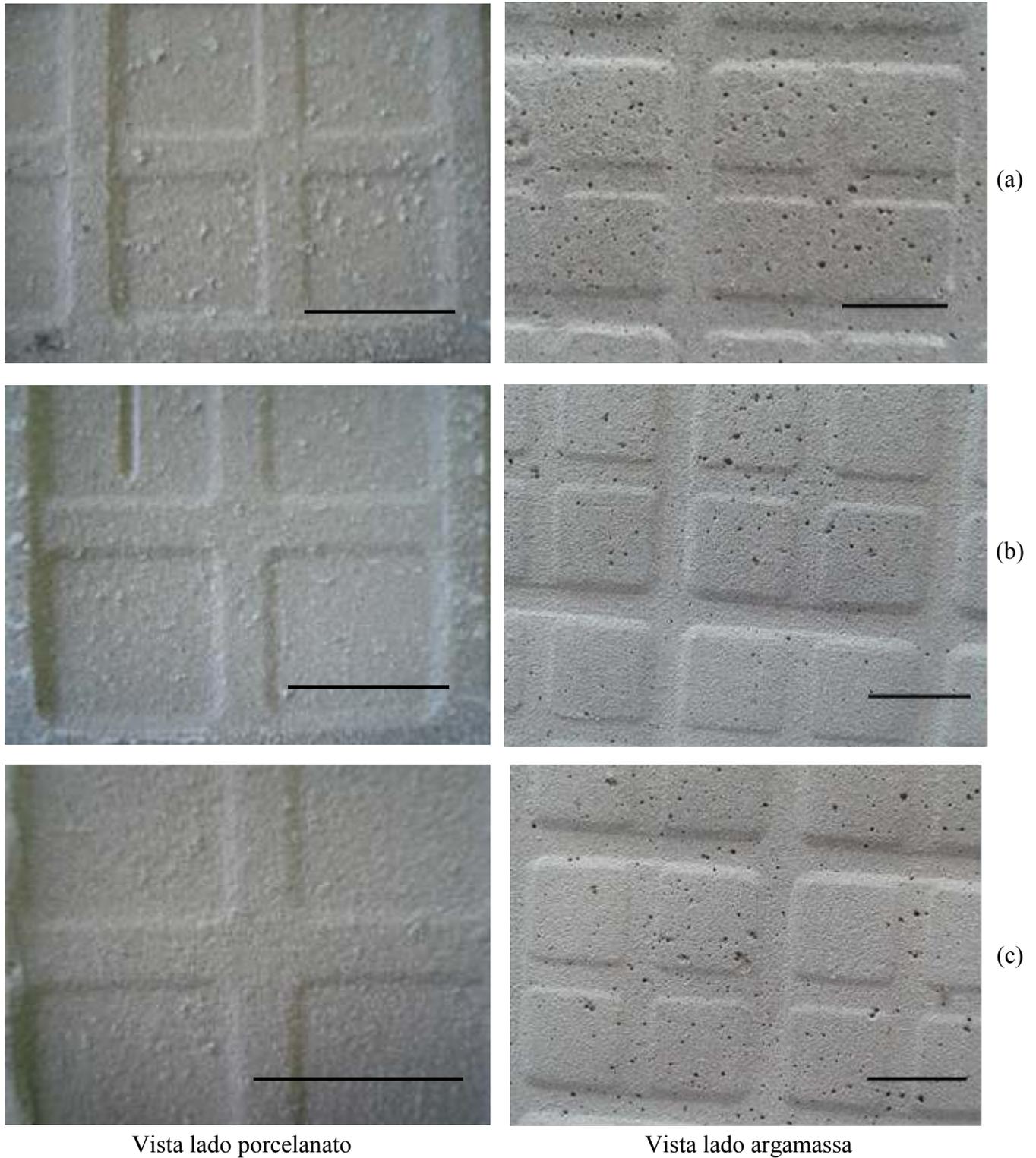
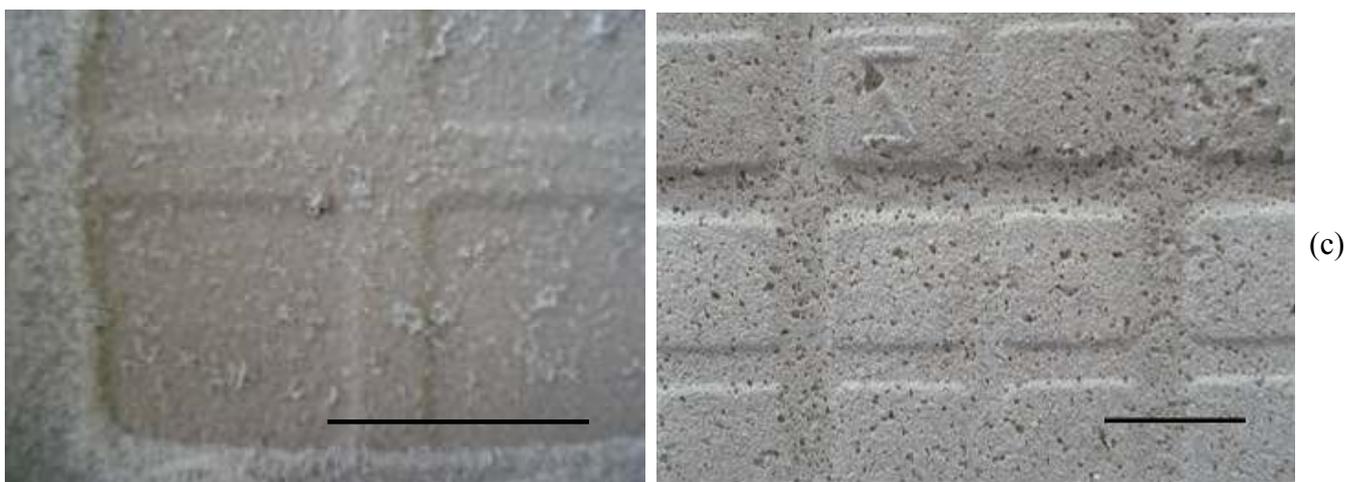
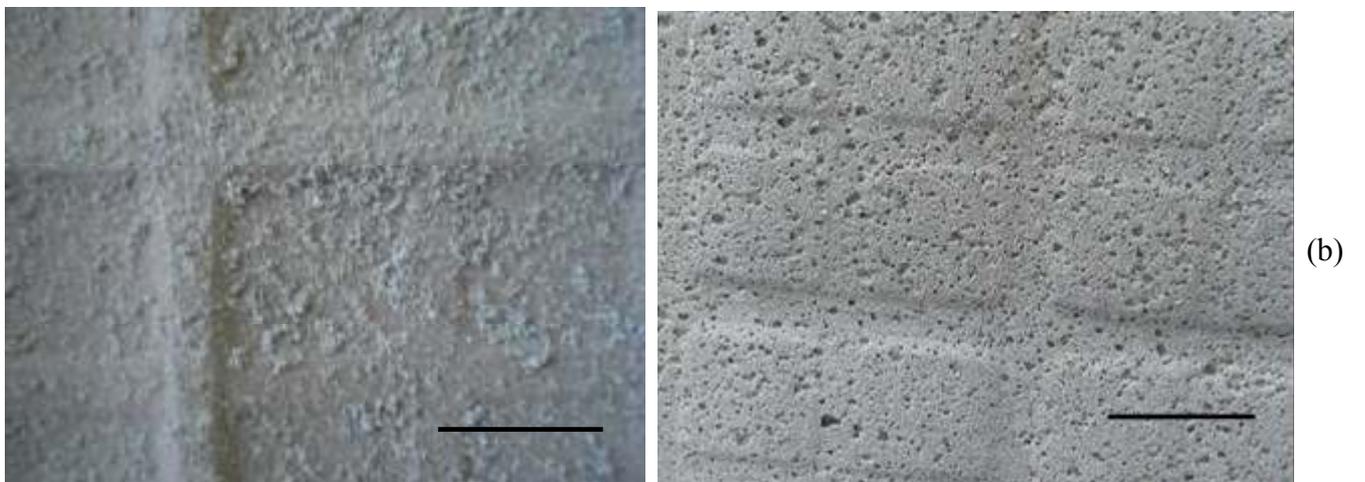
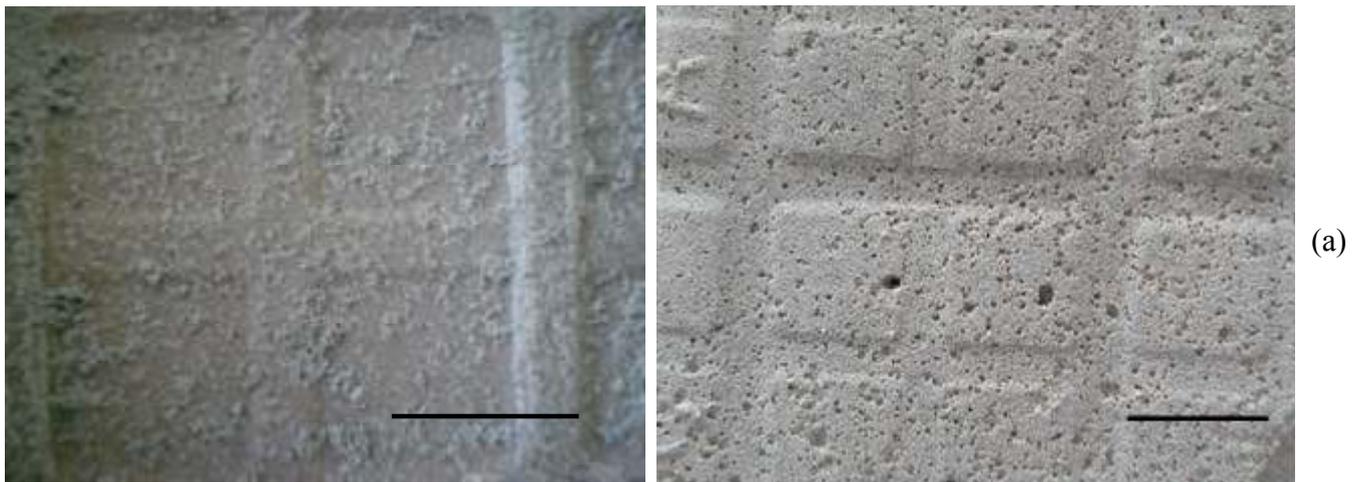


Figura 5.155 - Formas de ruptura das argamassas de referência (a) e modificadas com DP88 com teores p/c iguais a 5% (b), 10% (c) e 15% (d) (barra de medida = 1 cm).

As formas de ruptura obtidas apontam para uma maior resistência interfacial argamassa/porcelanato para as menores proporções de polímero e quanto maior o percentual de grupos acetato no EVA. Estes aspectos podem ser justificados pelas características das placas cerâmicas e dos polímeros utilizados.



Vista lado porcelanato

Vista lado argamassa

Figura 5.156 - Formas de ruptura das argamassas modificadas com RE5010 com teores p/c iguais a 5% (a), 10% (b) e 15% (c) (barra de medida = 1 cm).

O látex de EVA apresenta os grupos acetato de vinila e etileno que não possuem elevada afinidade química com a superfície do porcelanato, podendo estabelecer, especialmente, interações mais fracas de van der Waals e, eventualmente, interações hidrofílicas entre a carbonila e a placa cerâmica. Desta forma, a melhoria de aderência esperada pela adição deste polímero é decorrente de uma maior área de contato proporcionada pela formação de um filme polimérico contínuo na interface (principalmente para cerâmicas de maior absorção de água) ou pela formação de uma interface mais coesa, constituída pelas interfases argamassa + polímero, aumentando a área de contato entre a argamassa e a placa de revestimento e, conseqüentemente, as forças de interação entre estas camadas (Figura 5.157). Independente da característica das placas cerâmicas, deve-se lembrar que a adição do polímero promove uma melhoria global das propriedades das argamassas, que, inclusive, permite a aplicação destes produtos em fina camada.

Deve-se considerar, no entanto, que os grupos acetatos podem sofrer hidrólise no ambiente alcalino das argamassas com a formação de álcool vinílico (VEKER e MAJUMDAR, 1975; ATKINS et al., 1991; FONSECA et al., 1991; OHAMA, 1998; BUREAU et al., 2003; SILVA et al., 2004; ROTTSTEGGE et al., 2005). A presença do PVA implica na possibilidade de estabelecimento de ligações de hidrogênio entre o látex, através dos novos grupos OH, produtos de reação da hidrólise alcalina dos poli(acetatos), e a superfície hidrofílica do porcelanato, substituindo ou somando-se às interações de van der Waals. Desta forma, espera-se uma melhoria da aderência na interface, que pode ser verificada pelo conjunto das informações fornecidas pelas resistências de aderência e formas de ruptura, quando comparados com a ocorrência de saponificação do polímero.

Para a avaliação da extensão da hidrólise dos acetatos, espectros de FTIR obtidos a partir de pastas de cimento modificadas com os polímeros em estudo, com idade de 28 dias (mesma da realização dos ensaios de aderência), estão mostrados na Figura 5.158 e Figura 5.159. Os grupos acetato de vinila, presentes no EVA, apresentam uma região característica centrada em torno de  $1725\text{ cm}^{-1}$  associado com a ligação  $\text{C}=\text{O}$ . A ocorrência da hidrólise leva à formação de grupos poli(álcool vinílico) e acetatos, sendo o aparecimento de um pico em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , associado ao grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ), a alteração mais facilmente visualizada nos espectros (ATKINS et al., 1991). Não tendo sido verificada na literatura parâmetro para medida da extensão da hidrólise, foi definido inovadoramente neste trabalho (conforme item 5.2.2) a razão entre os picos em  $1550\text{ cm}^{-1}$  e  $1725\text{ cm}^{-1}$  para esta quantificação, de modo que quanto maior a razão entre os picos, maior a saponificação do polímero na argamassa.

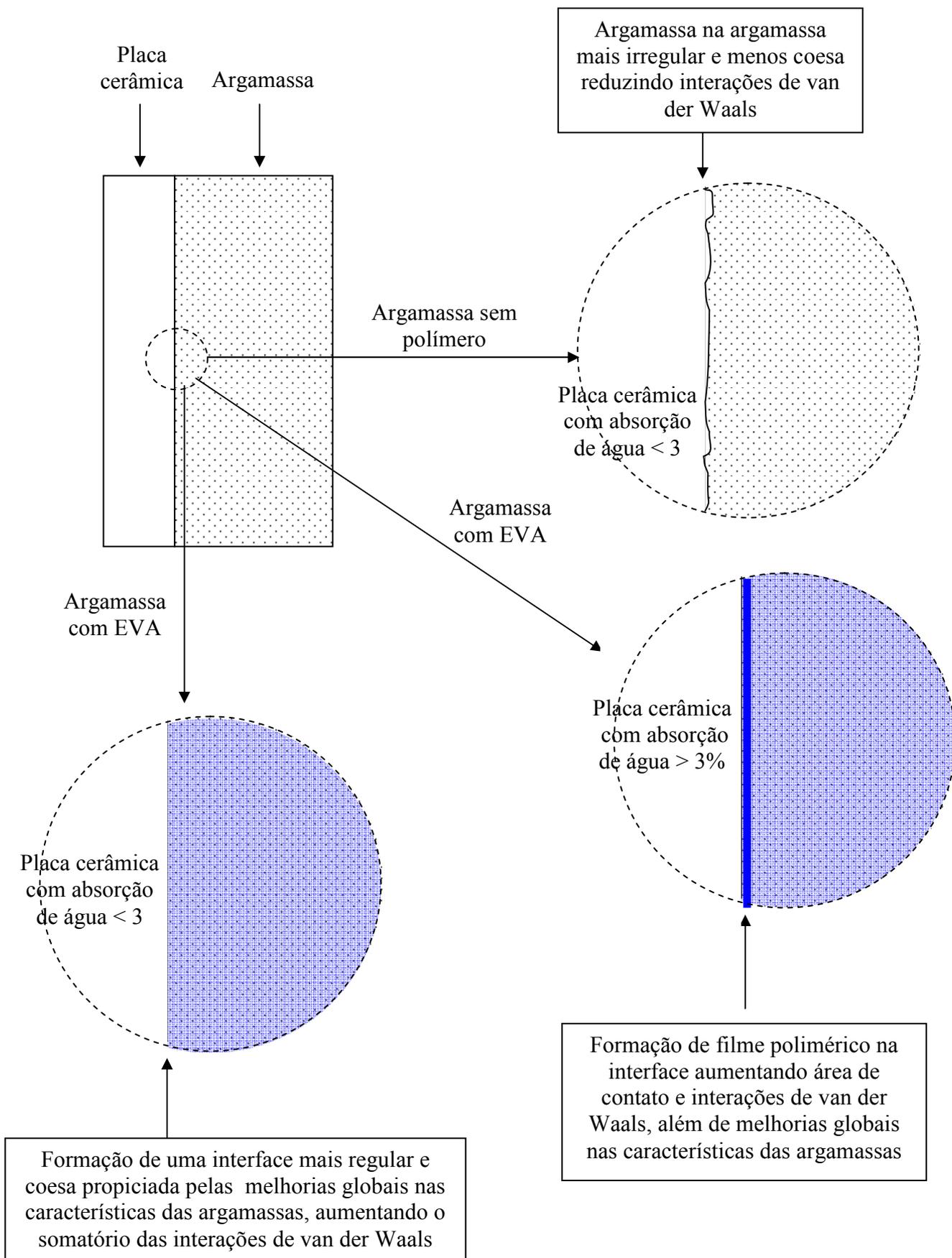


Figura 5.157 – Modelos de interação de argamassa modificada com EVA e placas cerâmicas de revestimento (fora de escala).

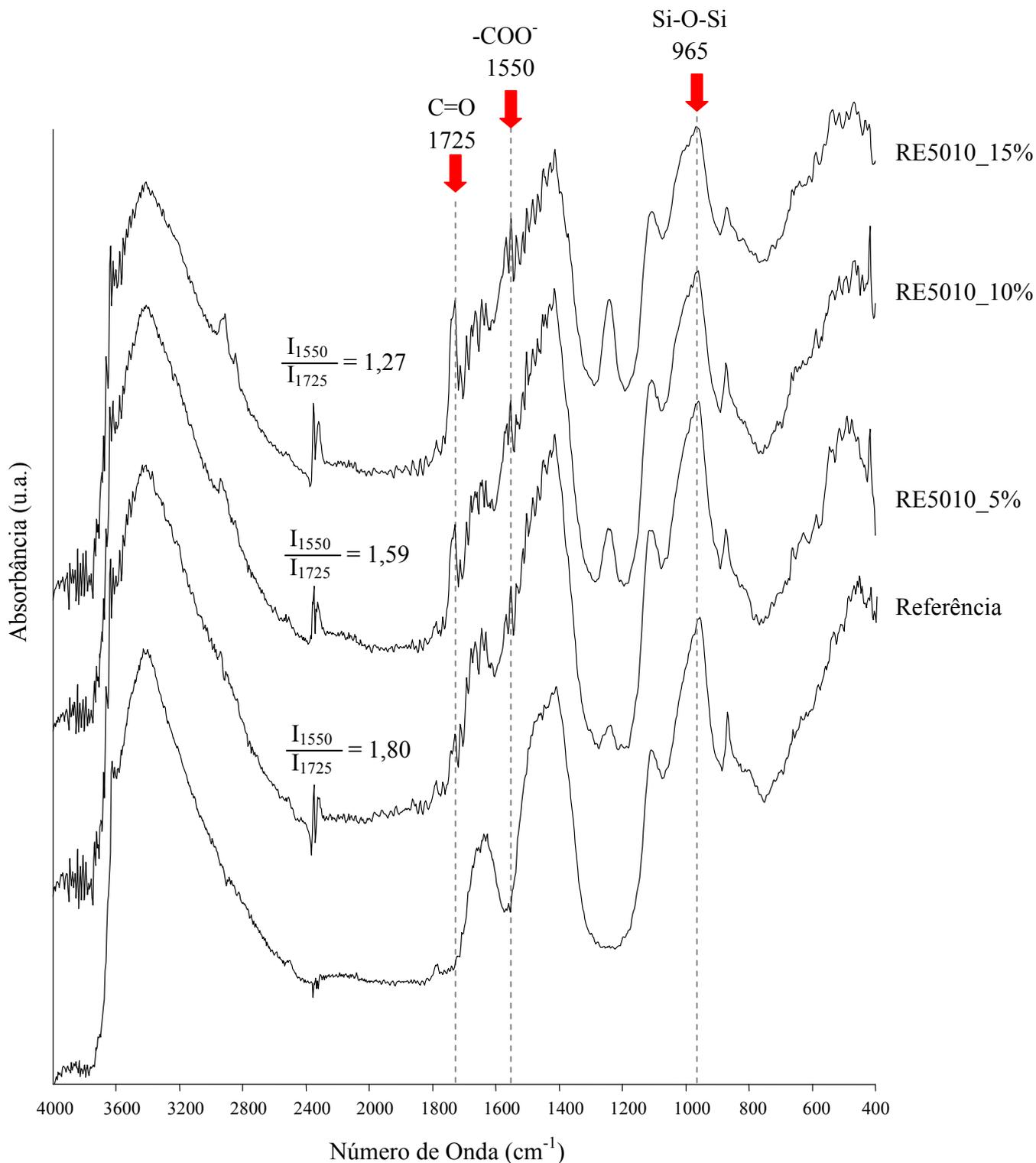


Figura 5.158 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 5%, 10% e 15% (p/c) de RE5010 com 28 dias.

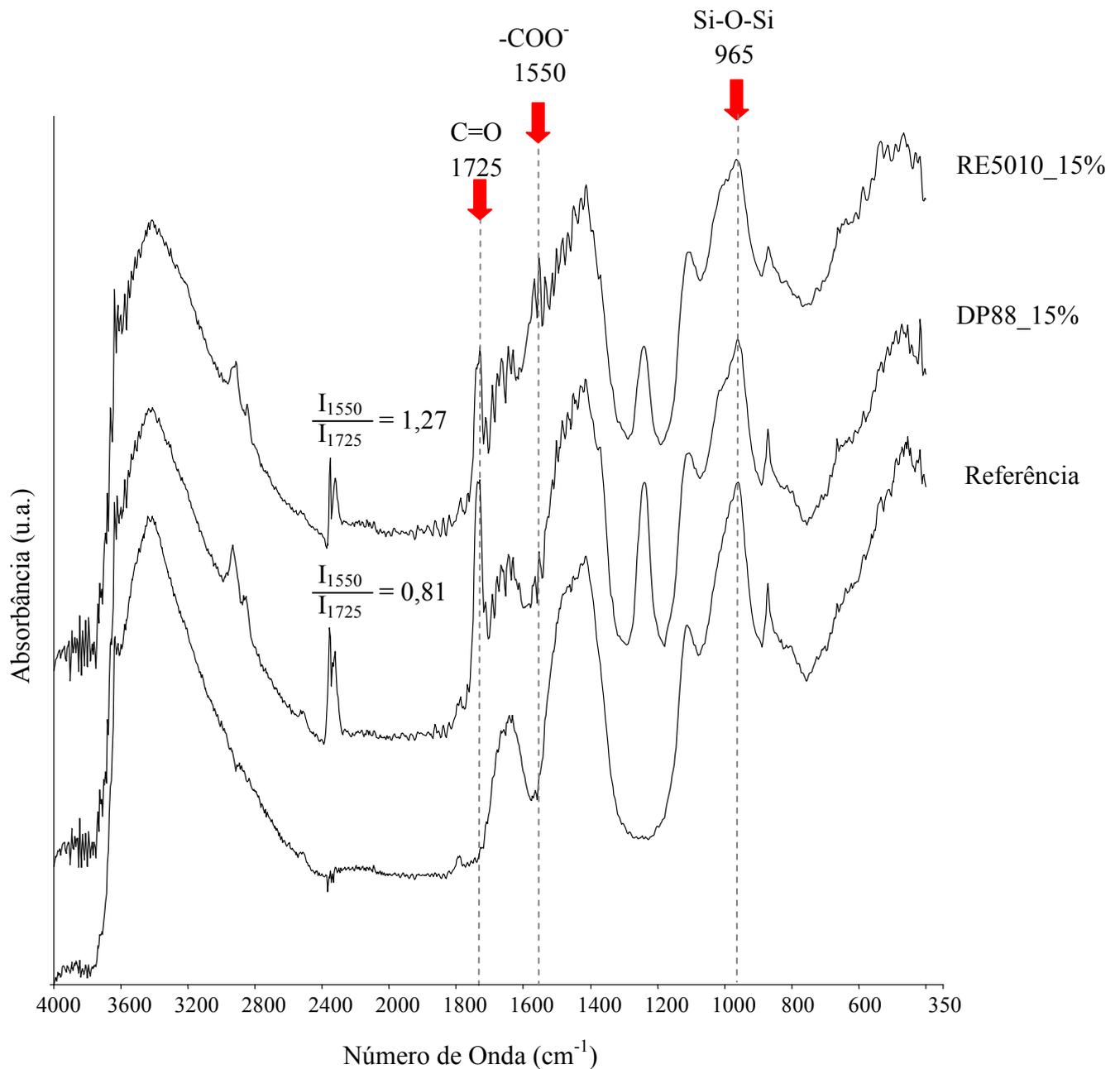


Figura 5.159 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 15% de RE5010 e de DP88 com 28 dias de idade.

Os resultados indicam que, quanto maior o teor de polímero na argamassa menor a extensão da hidrólise do EVA. Além disso, pode-se verificar que o DP88, na proporção p/c 15%, está menos hidrolisado que o RE5010 na mesma proporção. Nos espectros também pode ser identificado que a polimerização da rede de silicatos (Si-O-Si) na hidratação do cimento ocorreu de forma similar para todas as pastas independentes da presença do polímero e do teor incorporado, indicando que as argamassas apresentavam mesmo nível de hidratação quando da realização dos ensaios de resistência de aderência. O maior grau de saponificação para os polímeros de maior teor de acetato

e a ausência de interferência dos polímeros EVA na formação das ligações Si-O-Si do C-S-H podem ser comparados com sistemas similares (ROTTSTEGGE et al., 2005).

A redução da reação de hidrólise alcalina em meio aquoso, para maiores teores de EVA, pode ser explicada quando se avalia o micro-ambiente do poro das argamassas. Medidas de pH realizadas para a argamassa de referência e modificada com teores de polímero de 5% e 15% estão mostrados na Figura 5.160 juntamente com a concentração molar de hidroxilas correspondente.

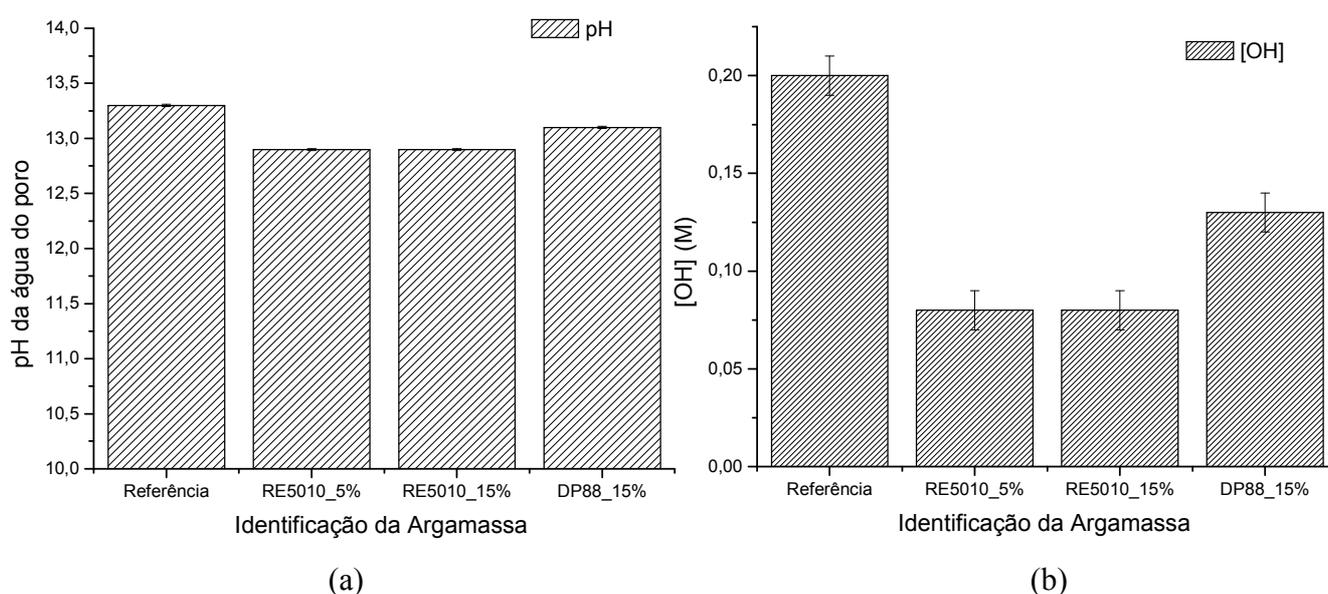


Figura 5.160 – Medidas de pH (a) e concentração de íons OH<sup>-</sup> correspondentes (b) determinados no extrato das argamassas após 30 min do contato da água com o cimento.

Para as argamassas com RE5010 observou-se uma maior redução do pH do extrato do poro. Este valor é resultado da presença dos polímeros e de suas eventuais interações com os componentes do cimento. Deve-se lembrar, também, que as diversas propriedades medidas para as argamassas modificadas com RE5010 (item 5.4.2) demonstraram uma maior quantidade de PVA nesta amostra, que como visto (item 5.2.1), favorece uma redução do pH das pastas, tanto maior quanto o tamanho da cadeia (viscosidade) deste PVA.

Estes resultados, juntamente com os parâmetros de extensão da hidrólise, indicam razões iniciais para menor saponificação do RE5010 na proporção de 15% quando comparada com a de 5% (Figura 5.161). Para uma mesma concentração molar de grupos hidroxila existe uma concentração três vezes maior de partículas de látex com as mesmas propriedades gerais (tamanho médio de

partícula e concentração de grupos acetato). Apesar de haverem mais sítios superficiais para reação, o resultado global indica que a concentração da solução está sendo o fator determinante.

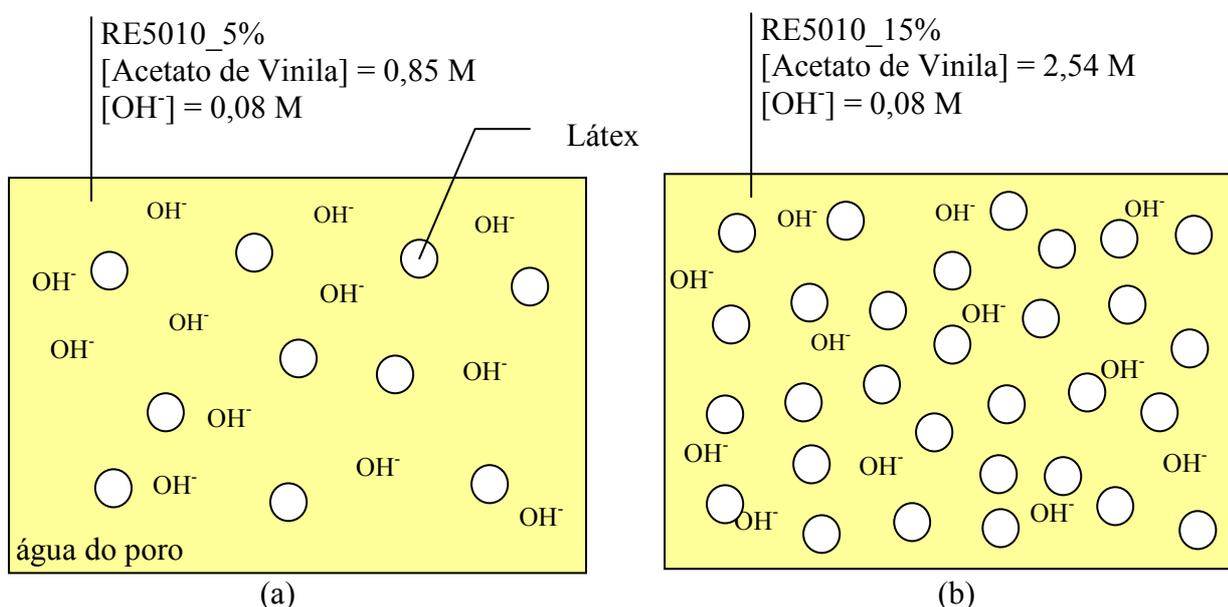


Figura 5.161 – Representação esquemática das características da água do poro para as argamassas modificadas com RE5010 nas proporções de p/c (a) 5% e (b) 15% (fora de escala).

Para o DP88, apesar de maiores concentrações de OH<sup>-</sup> para menores teores de acetato, o efeito do caráter mais hidrofóbico deste polímero pela presença dos grupos etileno parece atuar reduzindo a extensão da desacetilação dos grupos VA. Além disso, resultado anterior de estudo das transformações acetoxi-hidroxi (FONSECA et al., 1991) mostra que a cinética desta reação é tanto maior quanto o teor do acetato, favorecendo a saponificação do RE5010 em comparação ao DP88.

Na verdade, o processo de desacetilação do EVA depende de diferentes parâmetros que irão variar ao longo do tempo, alterando a estrutura do látex e os coeficientes de difusividade, sendo o valor medido para a saponificação do polímero o resultado de todos estes fatores atuando (Figura 5.162).

A análise conjunta dos resultados de hidrólise com as variáveis avaliadas no ensaio de resistência de aderência à tração mostram a grande influência dos resultados da hidrólise do EVA na formação da interface, conforme pode visualizado nas Figura 5.163 e Figura 5.164. Estes gráficos foram obtidos a partir dos teores de polímeros para os quais a extensão da hidrólise foi calculada (RE5010\_5%, RE5010\_10%, RE5010\_15% e DP88\_15%), corrigidas pelo percentual molar de acetato em cada um dos EVA.

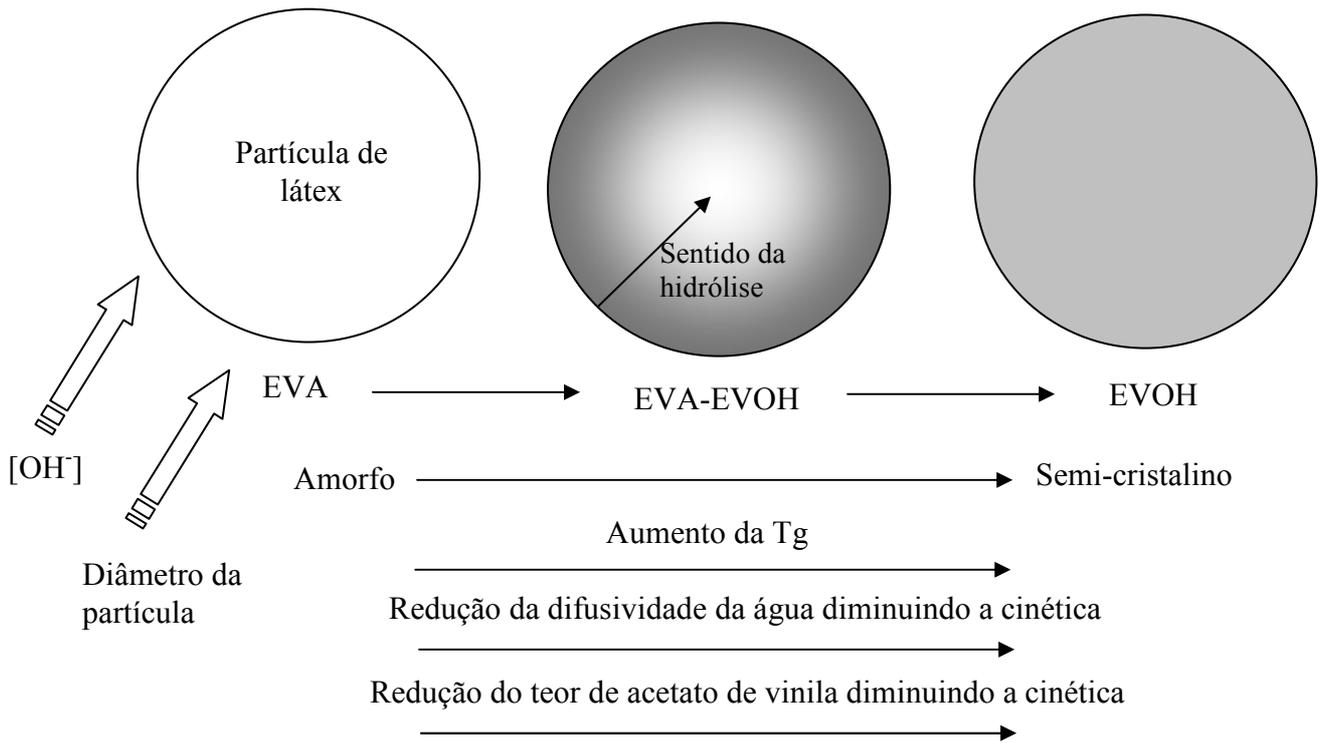


Figura 5.162 – Alterações da partícula de látex com a extensão da reação de saponificação (FONSECA et al., 1991; BUREAU et al., 2003).

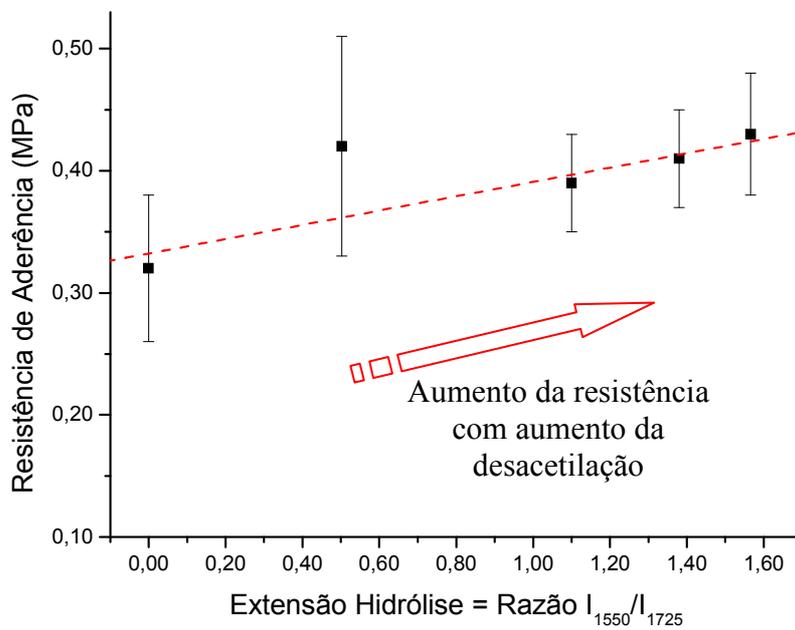


Figura 5.163 – Influência da extensão da saponificação do EVA na resistência de aderência (barra de erro = desvio padrão)

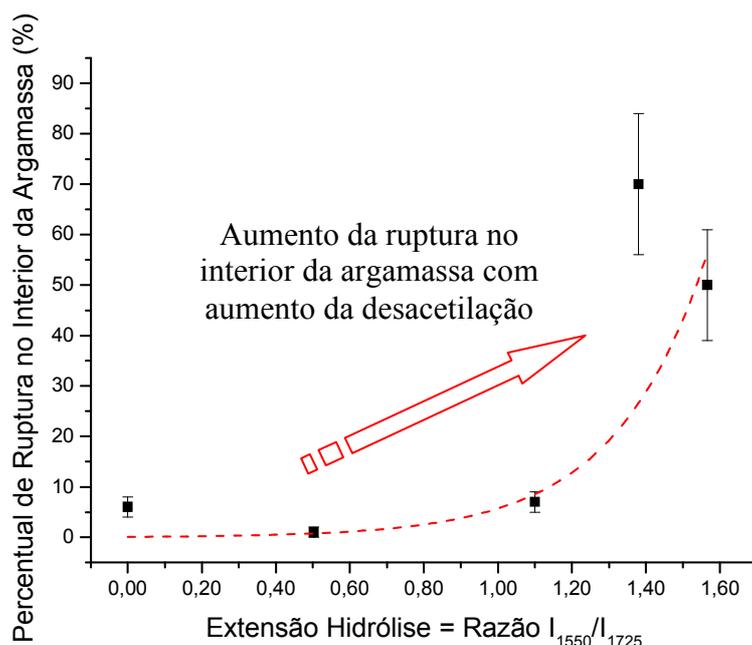


Figura 5.164 – Influência da extensão da saponificação do EVA no percentual de ruptura no interior da argamassa (barra de erro = desvio padrão).

Para avaliação da tendência da hidrólise do EVA ao longo do tempo, espectros de FTIR foram obtidos para pastas modificadas com idade de 120 dias (Figura 5.165). Os espectros das pastas modificadas com RE5010 revelam o completo desaparecimento do pico associado à carbonila em  $1725\text{ cm}^{-1}$ . A ausência de grupos acetato de vinila pode também ser confirmada pela ausência do pico em  $1242\text{ cm}^{-1}$ , relativo à ligação C-O, também bastante visível na Figuras 5.158 e 5.159 anteriores, apesar de não terem sido identificados naquela ocasião. O desaparecimento destas bandas foi acompanhado pelo aumento das intensidades relativas aos carboxilatos ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) formados como produtos da reação de desacetilação. Espera-se também a intensificação dos picos do PVA identificado por uma das principais vibrações deste polímero relativa ao C-OH, em  $1096\text{ cm}^{-1}$ . Outras bandas do PVA puro não puderam ser identificadas porque estão superpostas com as dos compostos do cimento.

A completa hidrólise do EVA no polímero de maior percentual de acetato foi, ainda, confirmada a partir da representação gráfica da intensidade dos picos dos carboxilatos com a concentração molar inicial dos grupos acetato de vinila (Figura 5.166). Utilizando-se uma regressão linear para os dados obteve-se elevada correlação, corroborando para a hipótese de extensa saponificação.

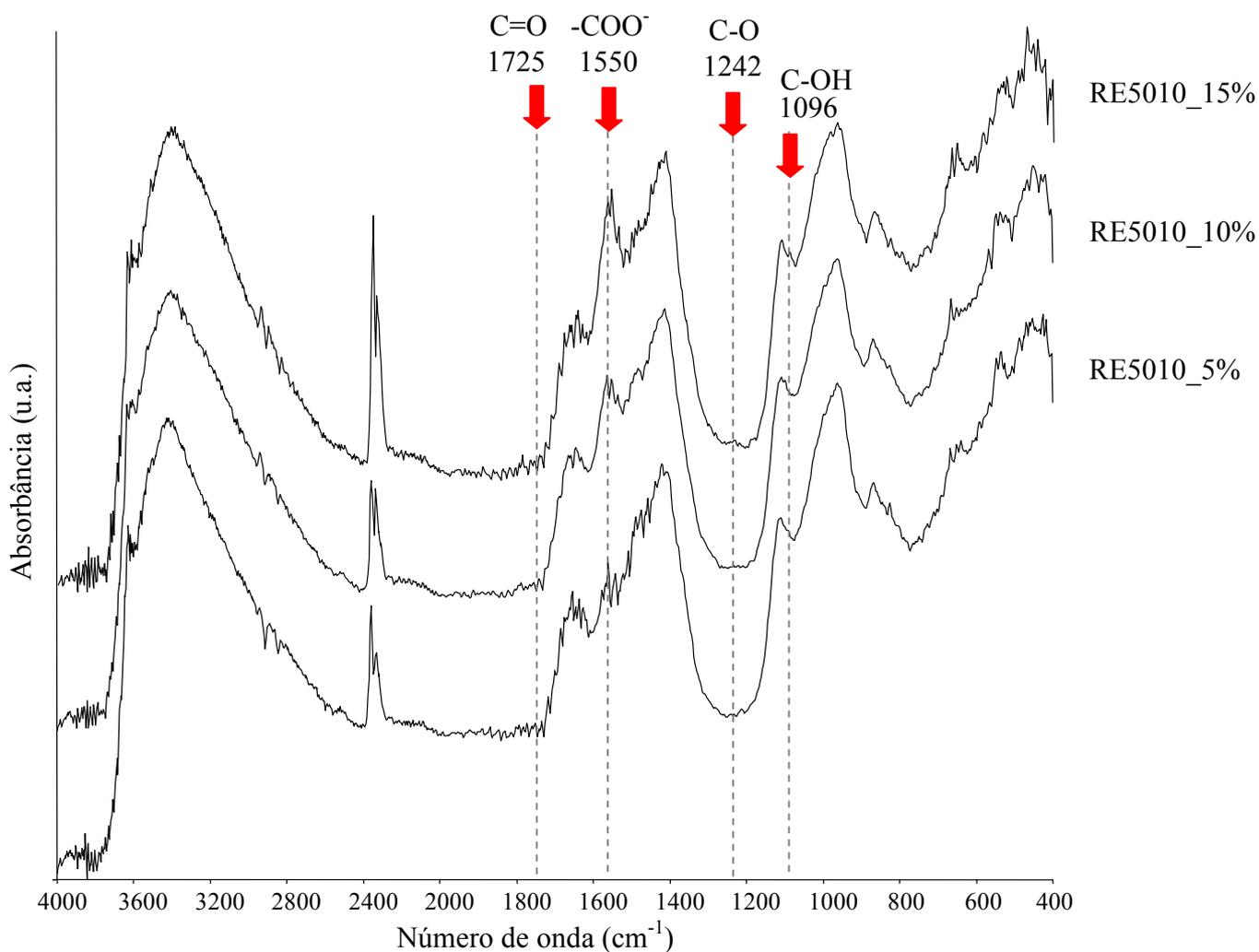


Figura 5.165 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 5%, 10% e 15% (p/c) de RE5010 com 120 dias.

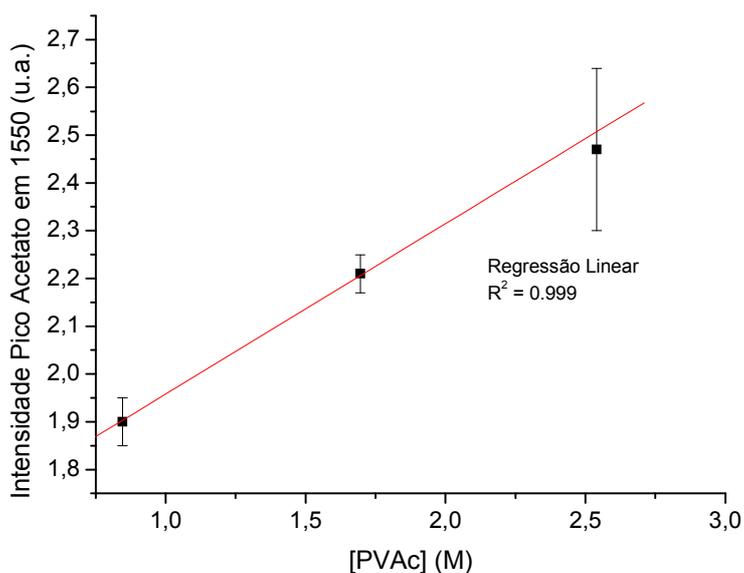


Figura 5.166 – Correlação entre as intensidades do pico dos carboxilatos e a concentração molar inicial de grupos acetato de vinila nas pastas.

Para o DP88 (Figura 5.167), maior estabilidade ao ambiente alcalino foi identificada, especialmente quando se comparam as razões dos picos em estudo para a situação DP88\_15% aos 28 e 120 dias. Estes resultados comprovam uma menor hidrólise dos grupos acetatos de vinila para o polímero com maior teor de acetato em maiores períodos de tempo. Pode-se observar, também que os valores obtidos para os diferentes teores do DP88 apresentaram o mesmo comportamento verificado para o RE5010, isto é, de maiores graus de desacetilação para menores razões p/c.

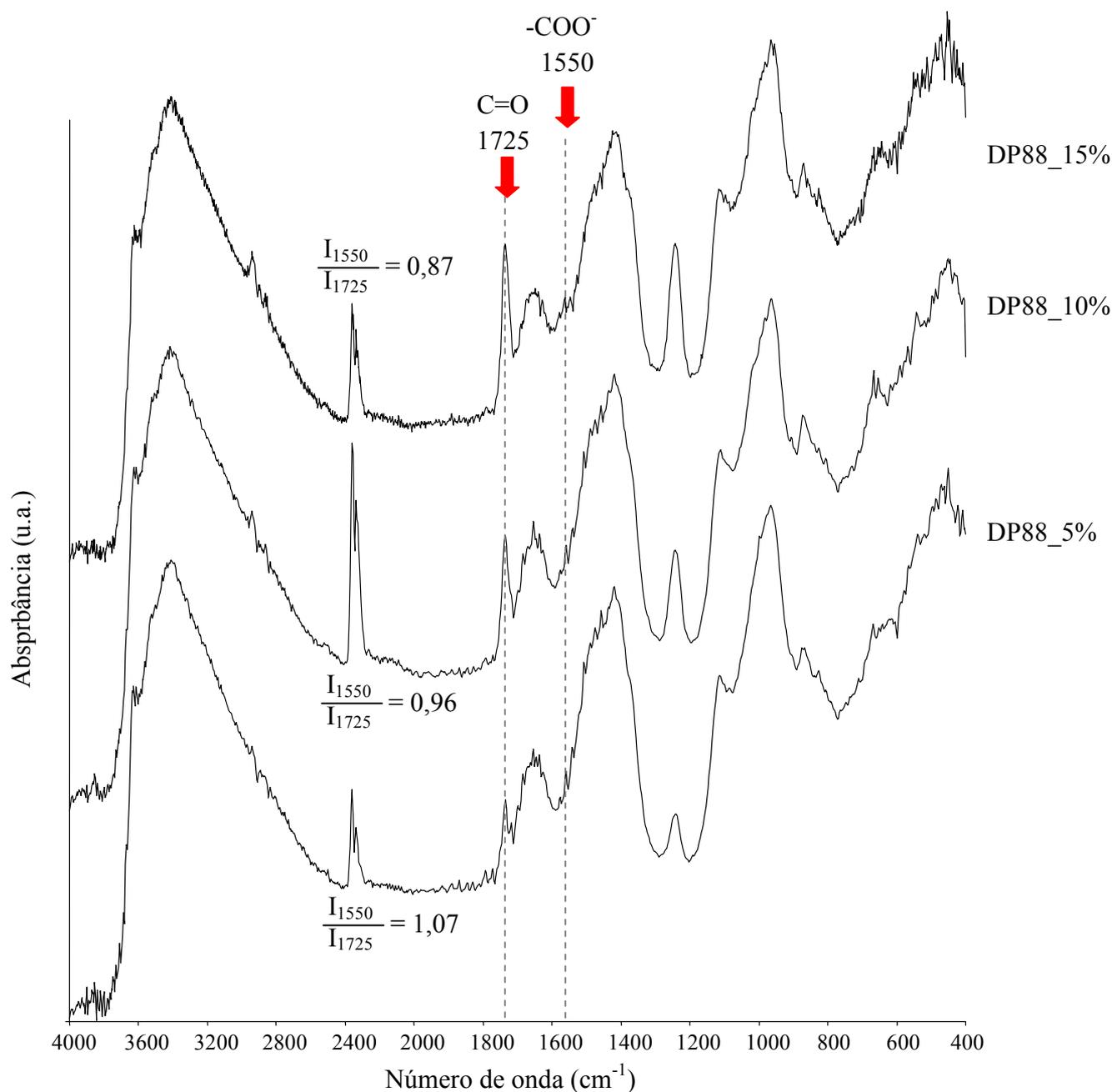


Figura 5.167 – Espectros de FTIR para pasta de referência e pastas modificadas com 5%, 10% e 15% (p/c) de DP88 com 120 dias.

### 5.5.2.2. Formação da Interface Argamassa/Porcelanato

Para verificação de outras variáveis importantes no desenvolvimento da resistência interfacial foram capturadas imagens através de microscopia eletrônica de varredura e espectros de energia de elétrons (EDS).

Inicialmente, na análise conjunta de imagens e espectros EDS obtidos a partir das superfícies de fratura das argamassas modificadas com EVA, foram observadas as mesmas mudanças na formação da interface verificadas para o PVA em relação à argamassa de referência. Isto é, no contato com o porcelanato foi identificada uma região com características de C-S-H, não sendo observada a dupla camada de CH seguido de C-S-H, também neste caso encontrada na argamassa de referência. A formação desta interface pode ser justificada pela presença de PVA nas argamassas oriundo do surfactante utilizado, que proporciona às mesmas condições que favoreceram a precipitação de C-S-H junto à placa cerâmica.

Na continuidade das análises foram observados os domínios poliméricos. Para tal, imagem típica da microestrutura da região de ruptura adesiva, na interface argamassa modificada com polímero/porcelanato está mostrada na Figura 5.168 (vista pelo lado da argamassa). A observação desta interface, mesmo em maiores ampliações, não permite verificar evidências de presença de filme polimérico contínuo. Nesta imagem pode-se apenas observar a presença de “fibrilas” poliméricas ponteando os dois lados da microfissura (BUREAU et al., 2001) observadas nos diferentes teores de p/c adotadas neste estudo.

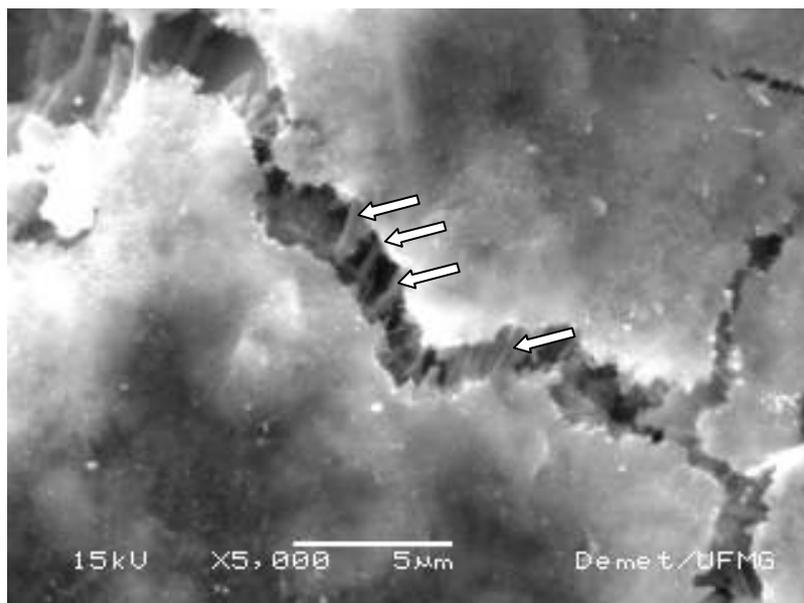


Figura 5.168 – Fotomicrografia da interface de ruptura adesiva placa de porcelanato/argamassa modificada com polímero com detalhe para as microfibrilas poliméricas tracionadas após formação de microfissuras (RE5010\_15%; SE, 5000X).

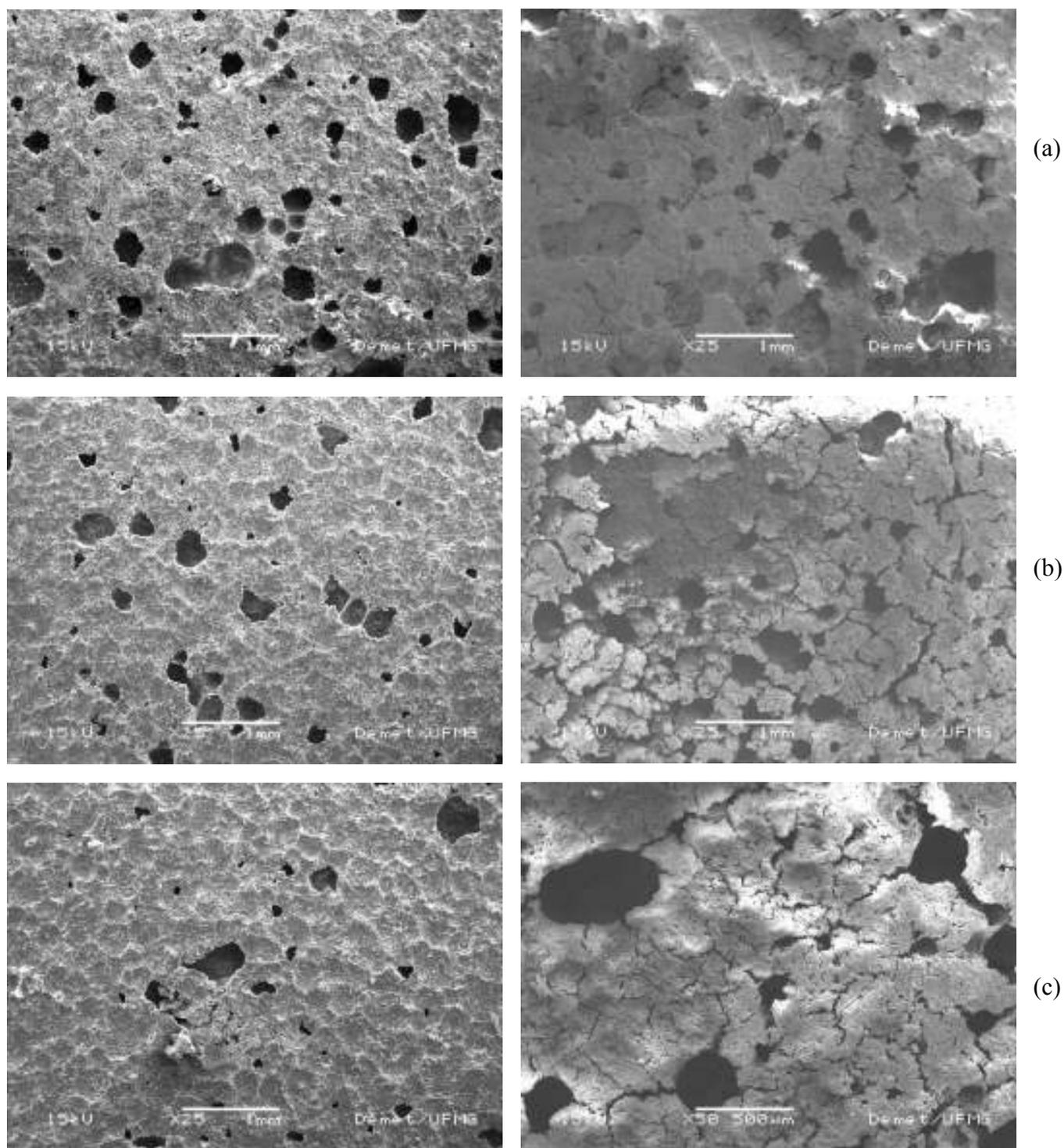
A visualização do polímero foi conseguida após a dissolução dos compostos do cimento por ácido clorídrico (Figura 5.169). As fotomicrografias revelam a ocorrência de domínios poliméricos, não contínuos em toda a extensão da superfície de ruptura. Acredita-se, desta forma, que a interface é formada por uma matriz composta de duas interfases, o polímero e os compostos do cimento. A hidratação do cimento em conjunto com a coalescência das partículas do EVA forma domínios poliméricos que resultam em uma matriz monolítica na qual a fase polímero interpenetra os compostos hidratados do cimento e interage diretamente com as superfícies dos agregados (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974; AFRIDI et al., 2003; OLIVEIRA e SICHIERI, 2005).

As imagens da Figura 5.169 permitem, ainda, identificar que para a proporção polímero/cimento igual a 5% já é verificada a presença do polímero em toda a extensão da interface, bastante similares aos observados nos teores crescentes de polímero.

Imagens capturadas a partir destas superfícies, após ataque químico, permitem visualizar importantes características dos domínios poliméricos formados nas argamassas. Inicialmente, é interessante ressaltar as propriedades observadas para filmes poliméricos de EVA moldados a partir das suspensões ou de soluções em diclorometano (Figuras 5.60 a 5.62). Os filmes formados a partir dos dois polímeros solubilizados em DCM formaram filmes lisos e coerentes, compatíveis com as MFFT (temperatura mínima de formação de filmes) destes polímeros. Para os filmes moldados após a redispersão dos polímeros em pó na água, o DP88 resultou em filmes com matriz polimérica lisa, sem interferências, enquanto que o RE5010, provavelmente devido à sua maior Tg, apresentou uma superfície ligeiramente mais irregular com alguma individualização das partículas do látex.

Fotomicrografias típicas obtidas a partir dos domínios poliméricos das argamassas RE5010\_5%, RE5010\_10% e RE5010\_15% estão mostradas nas Figuras 5.170a, 5.170c e 5.170e. Para as condições de p/c igual a 5% e 10%, as partículas do látex apresentam-se bastante individualizadas, não permitindo a formação adequada do filme, resultando em aspecto bastante similar a polímeros não formadores de filme (ISENBURG e VANDERHOFF, 1974). Para o maior teor de RE5010, a superfície do filme apresenta-se irregular, mas com maior aparência de coalescência das partículas, morfologicamente mais próximo do filme moldado a partir da suspensão do polímero em água. ROTTSTEGGE et al. (2005), trabalhando com este mesmo polímero, também observou esta formação parcial de filme a qual atribuiu à elevada Tg deste polímero (16°C). Deve-se observar que em todos os casos as dimensões das partículas identificadas correspondem à esperada após a adição

de água (da ordem de 1  $\mu\text{m}$ ), não sendo características de inadequada redispersão (SAGAI e SUGITA, 1995; ROTTSTEGGE et al., 2005; WACKER, 2005).



Antes do tratamento com HCl

Após tratamento com HCl

Figura 5.169 – Fotomicrografias da superfície de ruptura da argamassa/porcelanato para as situações: (a) RE5010\_5%, (b) RE5010\_10% e (c) RE5010\_15% antes e após tratamento químico com HCl (SE, 25X e 50X).

Para as argamassas modificadas com DP88 (Figuras 5.170b, 5.170d e 5.170f), a individualização das partículas é praticamente inexistente, mas, ainda assim, é possível identificar um aumento da coalescência das partículas para maiores teores de polímero. Para a razão polímero/cimento igual a 15% regiões de filmes lisos, coerentes e com estrutura reticulada são observados.

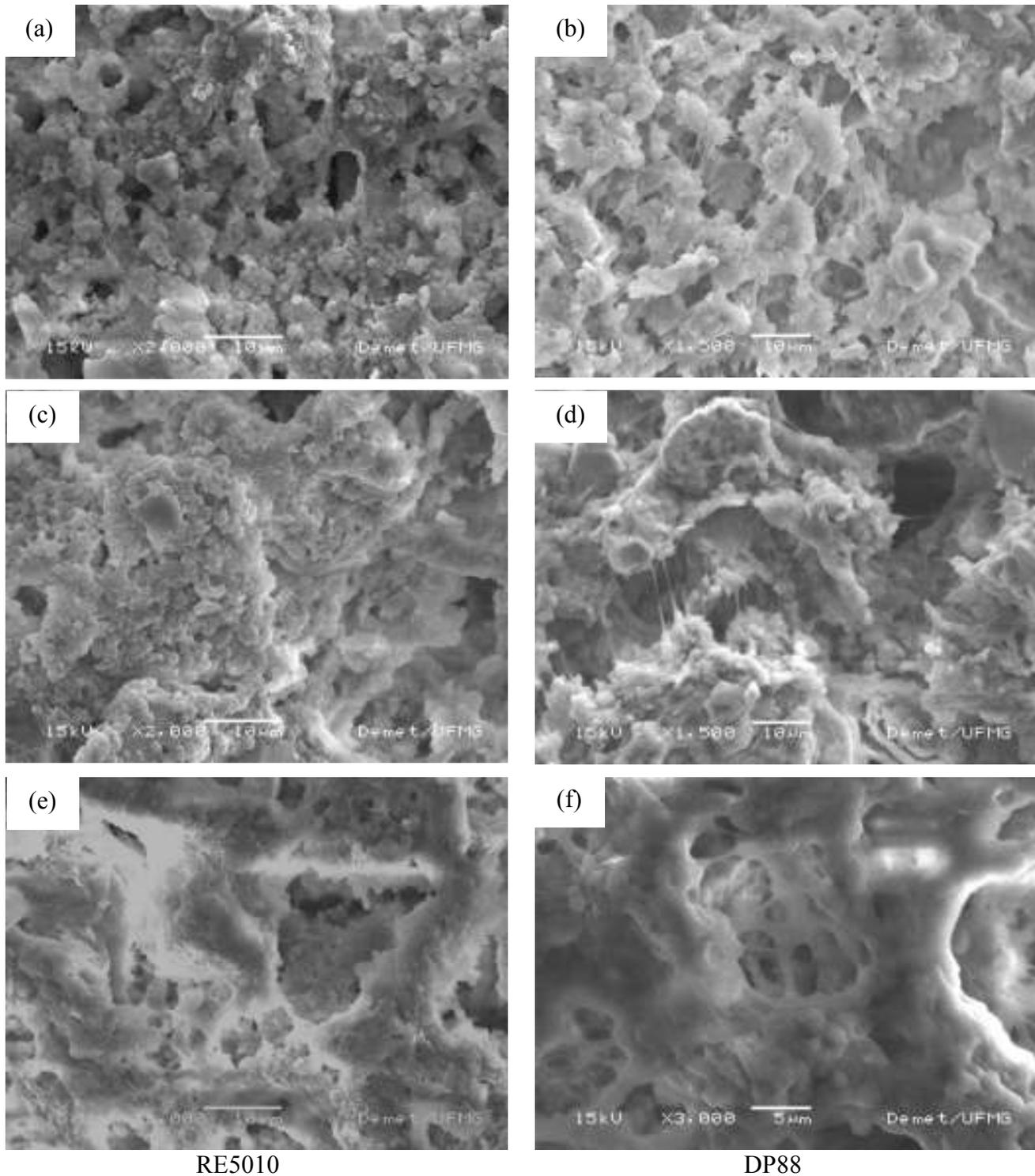


Figura 5.170 – Domínio polimérico na argamassa RE5010\_5% (a), RE5010\_10% (c) e RE5010\_15% (e) e na argamassa com DP88\_5% (b), DP88\_10% (d) e DP88\_15% (f) com 70 dias de hidratação (SE, ver ampliações nas imagens).

Para análise deste fenômeno de formação de filmes descontínuos e heterogêneos, a partir de polímeros com Tg e MFFT inferiores às temperaturas de trabalho, se propõe modelo de abordagem inovadora envolvendo os parâmetros de hidrólise calculados e os valores de temperatura de transição vítrea dos polímeros envolvidos. O modelo proposto está descrito nos próximos parágrafos.

As partículas na forma de látex apresentam tendência à forma esférica e, considerando as características dos polímeros que compõem o EVA e o surfactante PVA, que permanece enxertado na cadeia do copolímero durante os processos de polimerização e secagem por spray, espera-se que a seção transversal desta partícula apresente a região central rica em etileno e a região mais externa rica em acetato de vinila e em PVA (Figura 5.171). Esta esfera apesar de apresentar um Tg global, apresenta um gradiente de Tg com redução desta propriedade em direção ao centro da partícula.

Quando a partícula de látex entrar em contato com o ambiente alcalino característico dos sistemas cimentícios, será verificada a hidrólise dos grupos acetato do PVA (surfactante) e das seqüências de VA em direção ao centro da partícula até que, teoricamente, em um tempo infinito, hidrólise completa dos grupos acetato será observada (Figura 5.172).

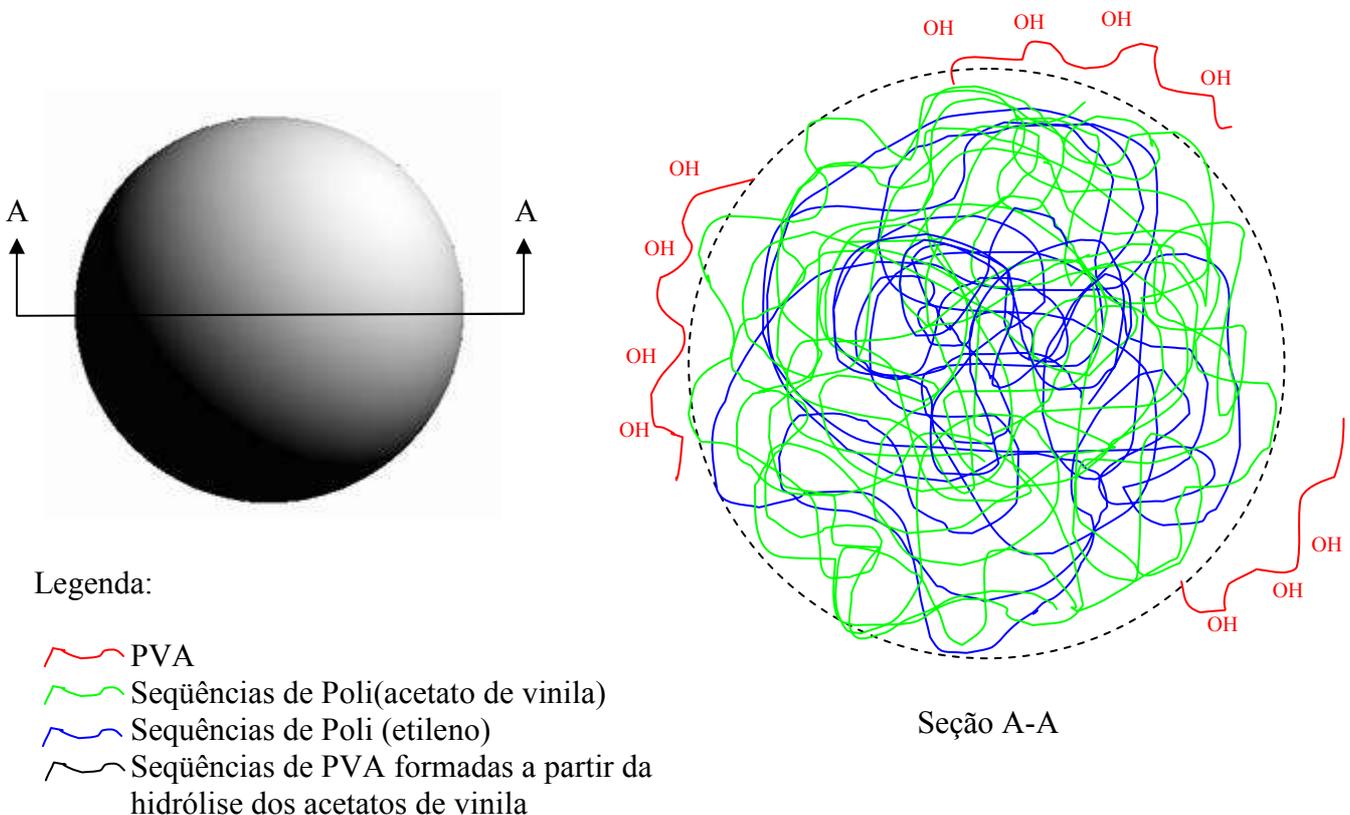


Figura 5.171 – Representação esquemática da partícula de látex de EVA.

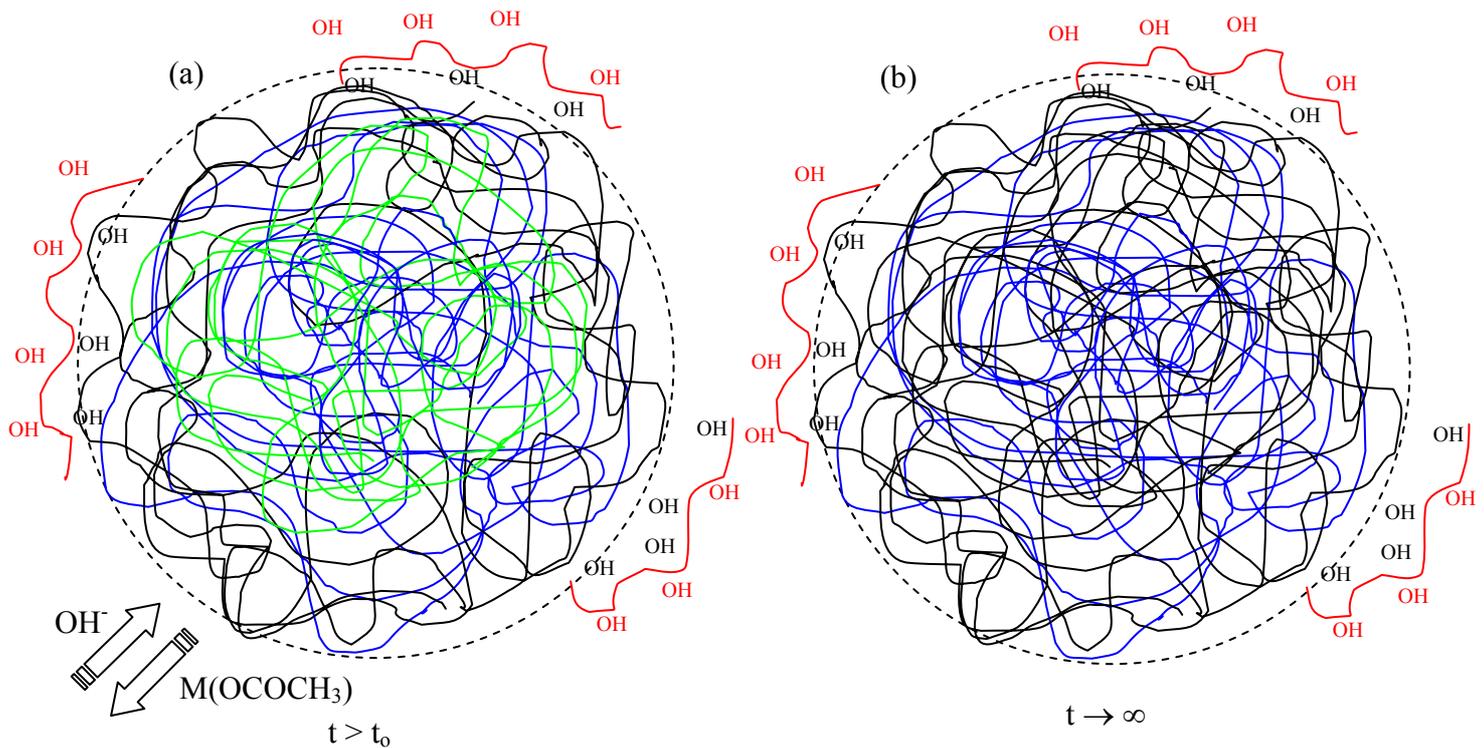
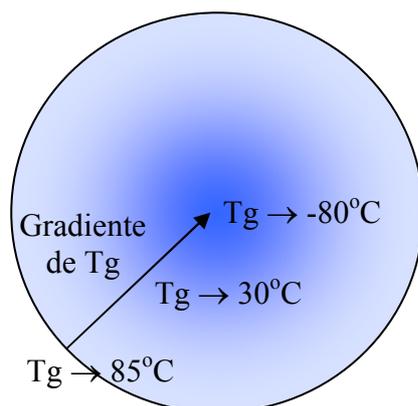


Figura 5.172 – Representação esquemática da hidrólise do copolímero EVA em ambiente alcalino em um tempo  $t_0$  após o contato com os grupos hidroxilas (a) e no tempo infinito (b).

Com a ocorrência deste gradiente de hidrólise, haverá um gradiente de  $T_g$ , aumentado em direção ao centro, acompanhado da variação da temperatura de transição vítrea global, devido às diferentes  $T_g$ s e massas molares do acetato de vinila ( $T_g = 30\text{ °C}$  e  $MM = 86\text{ g/mol}$ ) e do álcool vinílico ( $T_g = 85\text{ °C}$  e  $MM = 44\text{ g/mol}$ ) (Figura 5.173).



$$Tg_{\text{global}} = X_{\text{PVA}} \times Tg_{\text{PVA}} + X_{\text{VA}} \times Tg_{\text{VA}} + X_{\text{E}} \times Tg_{\text{E}}$$

Onde: X é o percentual em massa do polímero

Figura 5.173 – Representação esquemática do gradiente de  $T_g$  na partícula de látex (fora de escala).

Considerando os resultados de hidrólise obtidos para o RE5010, pode-se afirmar que ao final do período de 120 dias, cada mol de acetato de vinila foi convertido em 1 mol de poli (álcool vinílico), de modo que a  $T_g$  global deste novo copolímero poli(etileno-co-álcool vinílico) pode ser calculando

utilizando a Equação 3.6 (item 3.2.5), sendo obtido o valor de 47 °C, bastante superior à temperatura média ambiente. As curvas mostradas na Figura 5.174 mostram a variação da temperatura de transição vítrea global do polímero calculada em função do percentual molar de conversão de acetato de vinila em PVA.

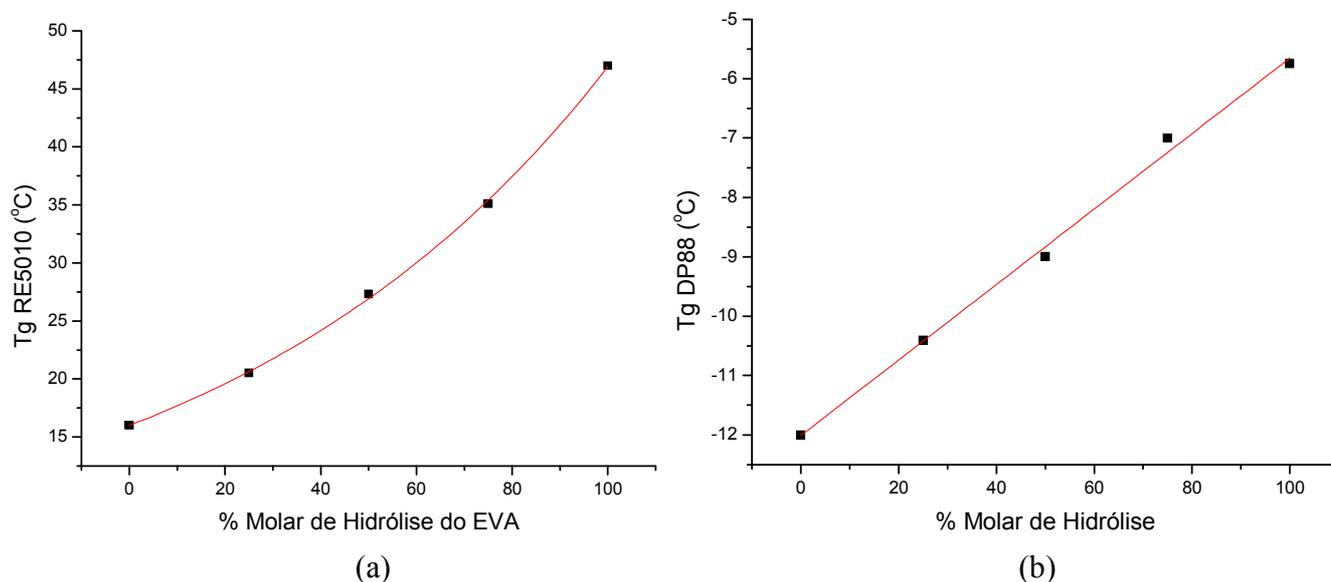


Figura 5.174 – Curvas de Tg global em função do percentual molar de hidrólise dos poli(acetato de vinila) (a) RE5010 e (b) DP88.

Não é possível, a partir dos ensaios realizados, precisar qual era a extensão da hidrólise de cada um dos polímeros na idade de 70 dias, mas sabe-se que a cinética de hidrólise do RE5010 é maior do que a do DP88, que maiores velocidades de saponificação foram obtidas para as menores proporções de polímero em relação ao cimento e que a conversão de acetato de vinila em álcool vinílico resulta em aumento da Tg global e da Tg local na interface. Estes resultados obtidos ajudam a compreender os diferentes graus de coalescência nas partículas verificados nos domínios poliméricos, mesmo na situação de hidrólise parcial do DP88.

Estas constatações sobre a possibilidade de hidrólise completa de alguns polímeros EVA correntemente utilizados em argamassas lança uma nova luz sobre o estudo da perda de resistência das argamassas modificadas com este polímero após ciclo de saturação que tem sido alvo de alguns estudos recentes (SILVA e MONTEIRO, 2005; SILVA e OLIVEIRA, 2005). Somente a presença do PVA enxertado no filme já seria suficiente para perda considerável da resistência como foi visto nos ensaios de tração realizados para os filmes após imersão (item 5.2.4). A desacetilação do EVA, com a sua substituição por seqüências de PVA, deve resultar, na condição úmida, na redução das propriedades mecânicas devido ao inchamento deste polímero.

Finalmente, para avaliar a integração do polímero na interface, fotomicrografias também foram capturadas a partir das superfícies dos porcelanatos após a ruptura, nas situações com e sem tratamento com HCl. Comportamento similar foi observado para todas as argamassas e algumas imagens típicas estão reproduzidas nas Figuras 5.175 e 5.176. Nestas imagens pode-se claramente observar a presença de uma matriz híbrida polímero/compostos do cimento aderida ao verso do porcelanato (Figura 5.175) que após a dissolução dos compostos do cimento pelo ataque químico permaneceu com pontos de contato com a superfície da placa cerâmica (Figura 5.176). Pode ainda ser visualizada uma imagem obtida a partir de seção transversal da região de contato argamassa modificada com polímero/cerâmica (Figura 5.177). Novamente, o aspecto de matriz formada pelas interfases cimento/polímero é revelado.

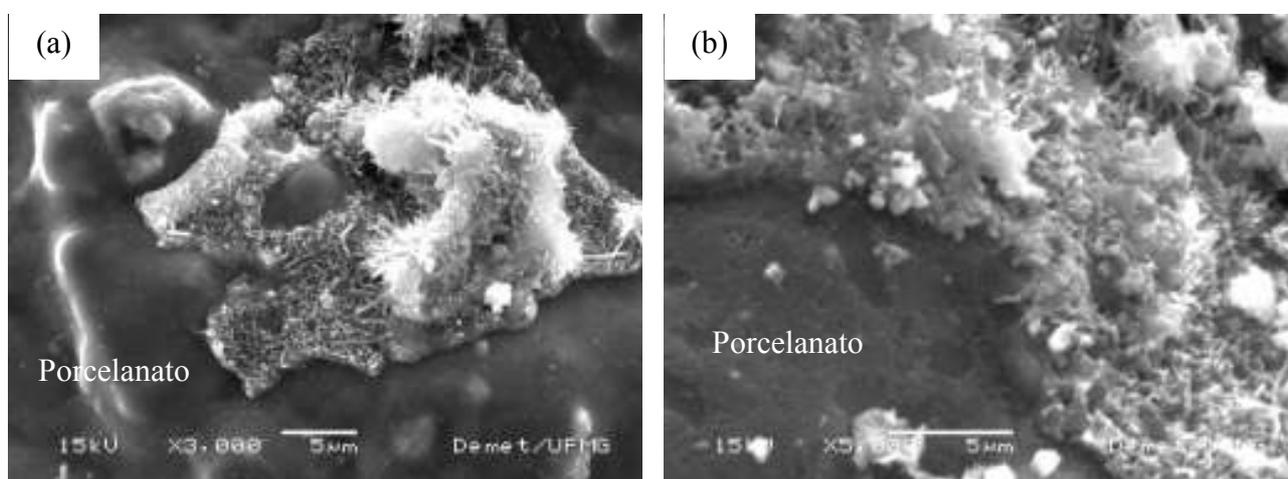


Figura 5.175 – Detalhe da região de ruptura coesiva para argamassa modificada com RE5010\_10% (SE, 3000X) (a) e com DP88\_10% (SE, 5000X) (b) ambas sem tratamento com HCl.

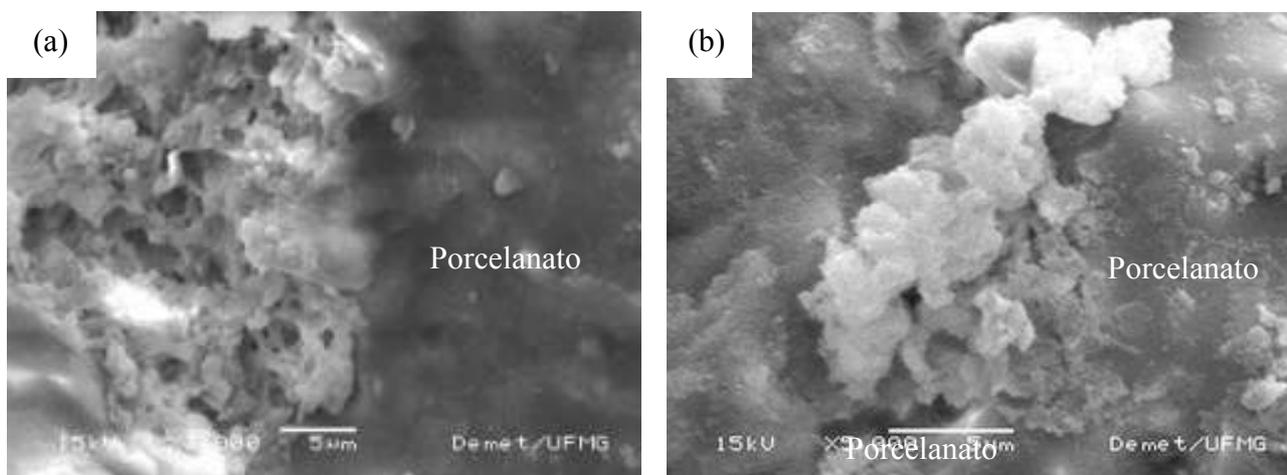


Figura 5.176 – Após o ataque químico (HCl), uma rede formada pelo filme polimérico permanece aderida ao porcelanato. (a) RE5010\_15% (SE, 3000X) e (b) DP88\_15% (SE, 3000X).

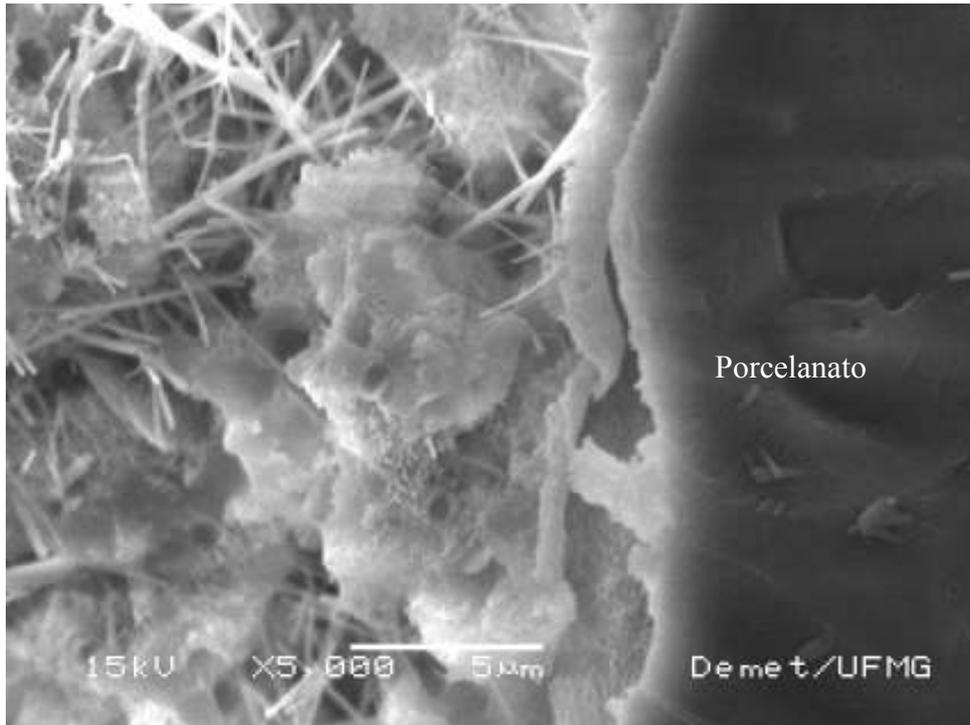


Figura 5.177 – Fotomicrografia de seção transversal da argamassa DP88\_15% mostrando a presença da matriz híbrida aderida à superfície do porcelanato (SE, 5000X).

## 5.6. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS PLACAS DE REVESTIMENTO PARA MELHORIA DA RESISTÊNCIA INTERFACIAL

### 5.6.1. MODELAGEM COM PLACAS DE VIDRO

#### 5.6.1.1. Caracterização das Placas de Vidro e das Modificações Física e Químicas

##### 5.6.1.1.1. Avaliação da Placa da Natureza da Placa de Vidro e da Modificação Física

As placas de vidro utilizadas neste estudo podem ser classificadas como de vidro comum ou calcosódico em função dos principais elementos químicos obtidos na análise semi-quantitativa através espectroscopia de energia de raios-X característicos (EDS) (Figura 5.178).

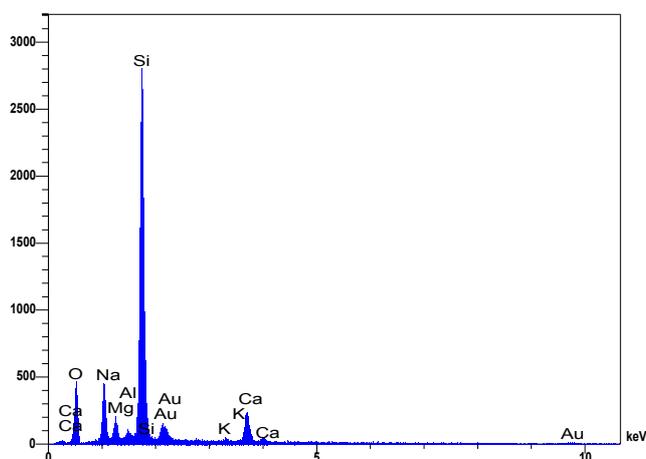


Figura 5.178 – Espectro de EDS obtido para as placas de vidro.

Imagem de microscopia eletrônica de varredura capturada em ampliação de 5000X (Figura 5.179a) mostra que não existem irregularidades microscópicas na superfície do vidro. Na Figura 5.179b podem ser visualizadas, através de imagem de microscopia ótica, as irregularidades introduzidas na superfície através do procedimento de modificação física.

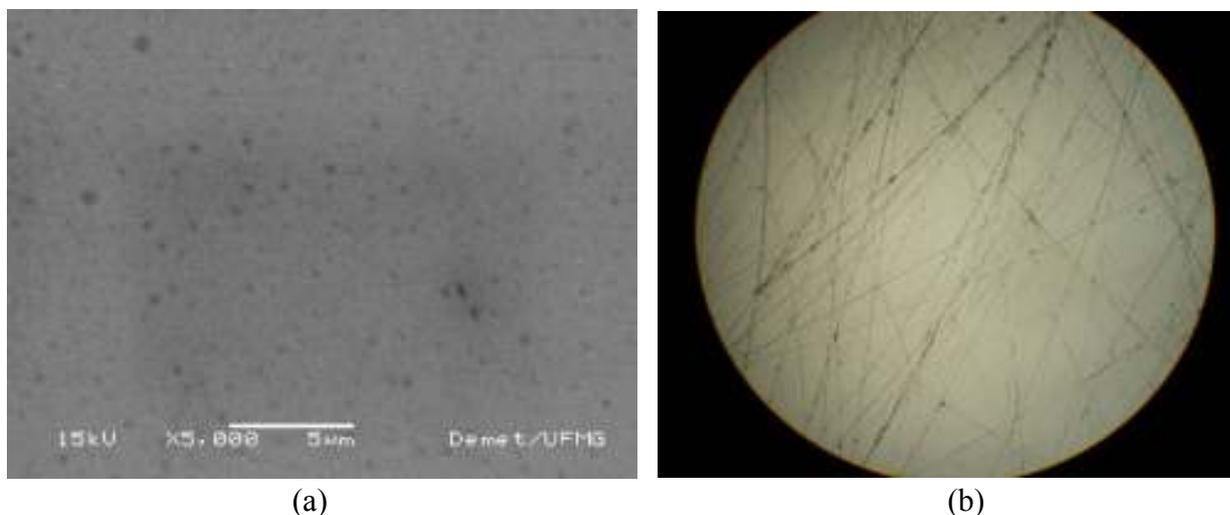


Figura 5.179 – Imagem de MEV para a superfície do vidro após limpeza (SE, 5000X) (a) e de MO para a superfície do vidro após modificação física (MF, 40X).

### 5.6.1.1.2. Avaliação das Modificações Químicas

#### a) Ângulo de Contato

A avaliação das modificações químicas foi realizada através de medidas de ângulo de contato e pela obtenção de espectros de FTIR. Imagens típicas capturadas para a avaliação do ângulo de contato em cada uma das situações de modificação da superfície da placa de vidro estão mostradas na Figura 5.180, juntamente com o valor médio calculado. Na Figura 5.181 os resultados estão representados graficamente em conjunto com a estrutura química de cada um dos silanos utilizados.

A variação dos ângulos, com uma redução quando da incorporação de grupos silanóis (OH) e com o aumento da hidrofobicidade pela incorporação dos silanos, claramente confirmam a ocorrência de modificação nas superfícies das placas de vidro com os tratamentos adotados. Vale ressaltar que a técnica utilizada para a reação dos silanos foi inovadora, com menores tempos e temperaturas que os métodos usualmente utilizados. Além disso, os procedimentos realizados podem ser implantados em indústrias e até no próprio local de aplicação.

MANSUR et al (2000) obteve resultados médios de ângulo de contato de 29° e 71° para gotas de água deionizada aplicadas sobre lâminas de vidro após tratamento hidrofílico (grupos silanol) e incorporação de grupos mercapto, respectivamente. CHU-JIANG et al (2006), determinou em 78,7° ângulo de contato entre a água e um substrato de SiO<sub>2</sub> modificado com o mesmo aminosilano utilizado neste trabalho. Desta forma, os valores obtidos estão validados por valores reportados por trabalhos anteriores.

Na literatura (GELEST, 2006) também foram obtidas informações sobre a tensão superficial crítica ( $\gamma_c$ ) para alguns dos silanos utilizados neste estudo. O conceito de energia superficial é altamente significativo na medida em que quando a tensão superficial de um líquido é menor que a  $\gamma_c$  de uma superfície, este líquido irá ser espalhar sobre a superfície e o ângulo de contato será zero. Quanto maior a tensão superficial crítica de uma superfície, menos repelente à água é o material, resultando em maior molhabilidade (GELEST, 2006; MATINLINNA e VALLITTU, 2007). Na Figura 5.182, os valores de tensão superficial crítica fornecidos pela GELEST (2006) foram comparados com os valores medidos de ângulo de contato. A comparação dos  $\theta_c$  obtidos com os  $\gamma_c$  da literatura validam os resultados obtidos, com maiores ângulos  $\theta$  associados com menores valores de tensão superficial crítica.

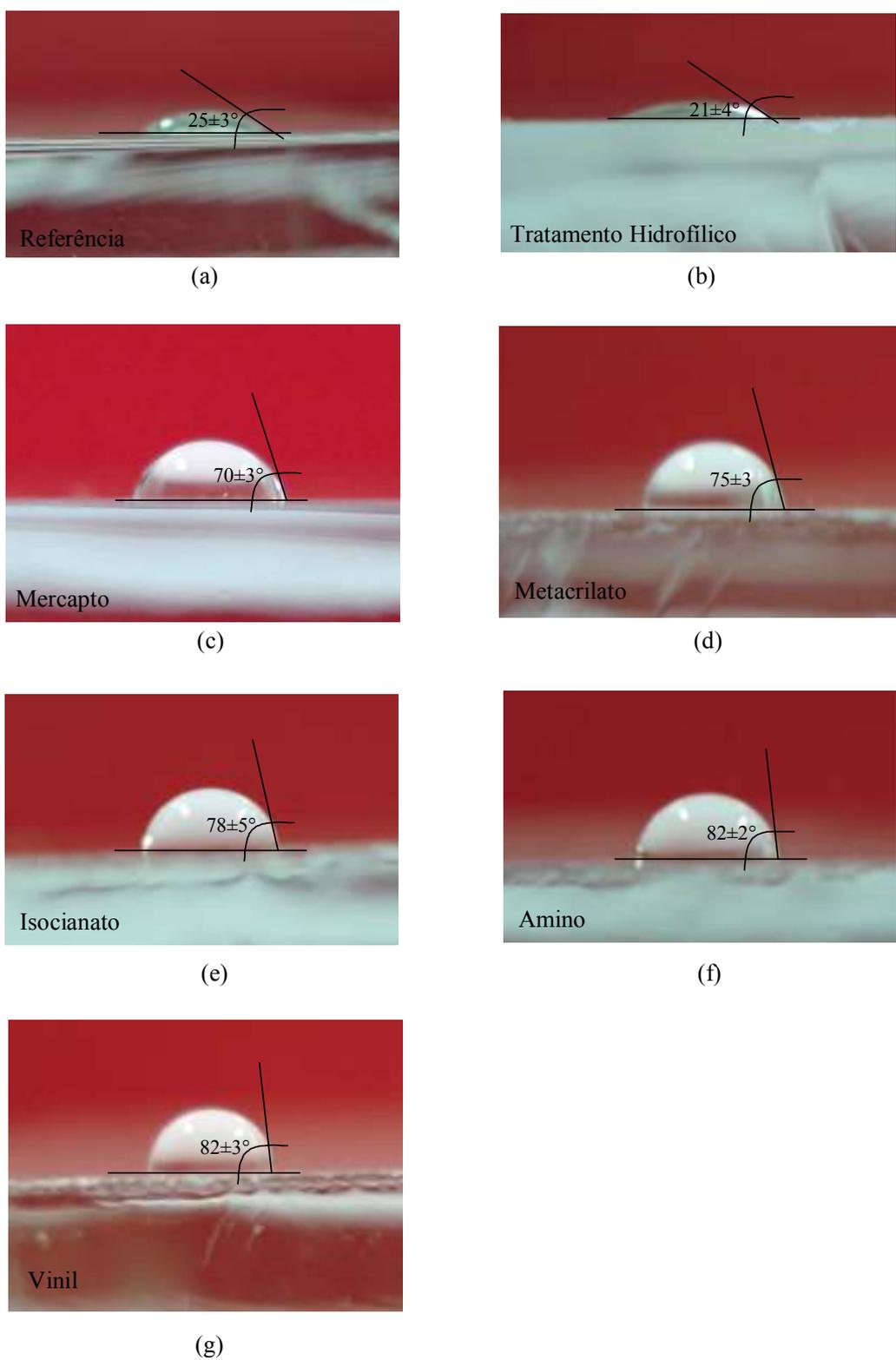


Figura 5.180 – Valor médio do ângulo de contato ( $\pm$  desvio padrão) obtidos para cada uma das situações de modificação da superfície da placa de vidro. (a) Sem modificação; (b) Tratamento hidrofílico; (c) Mercapto; (d) Metacrilato; (e) Isocianato; (f) Amino; (g) Vinil.

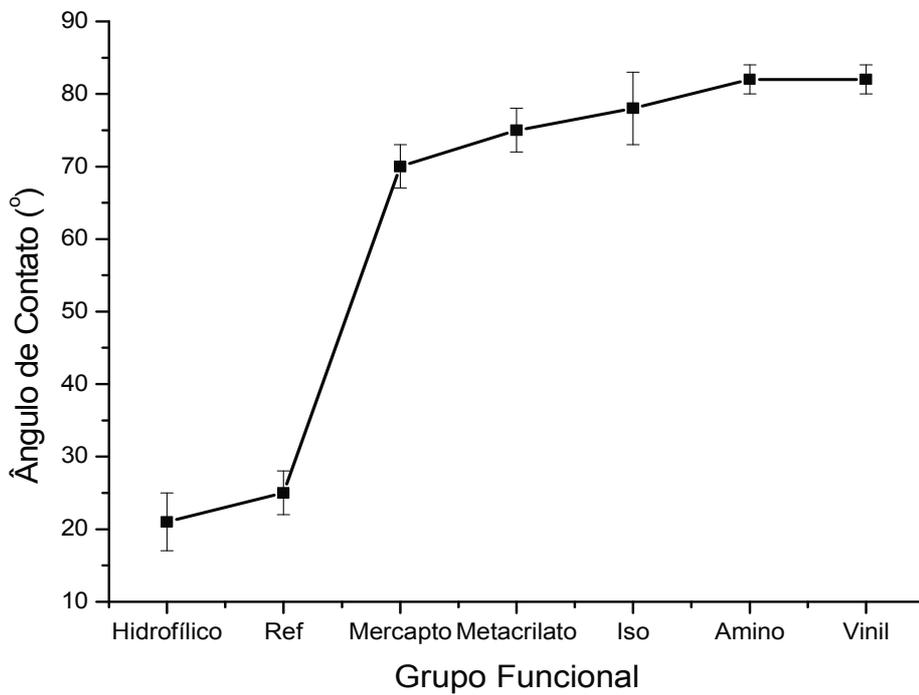
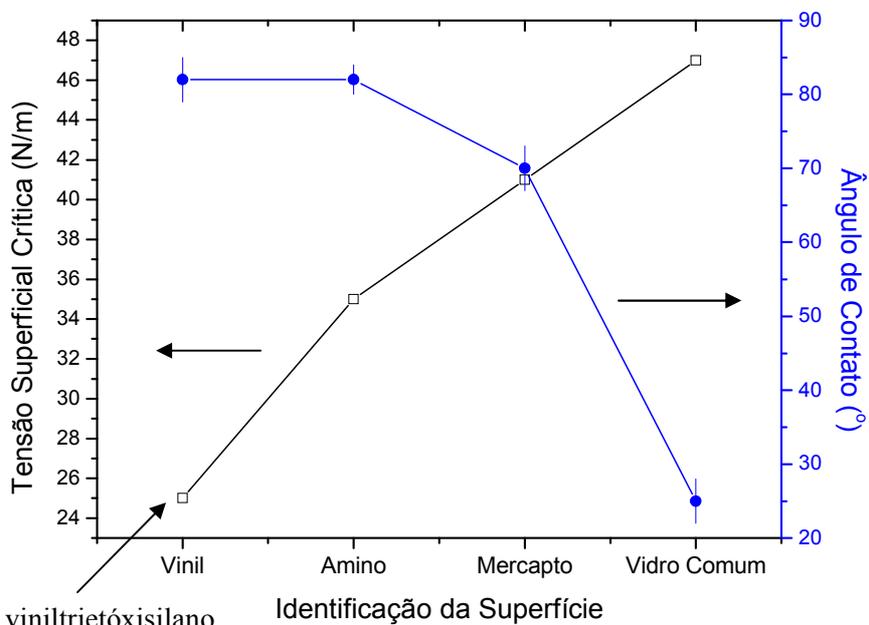


Figura 5.181 – Esquema de modificação do ângulo de contato com grupos funcionais incorporados na superfície da placa de vidro.



Este  $\gamma_c$  é para o viniltrióxissilano e no trabalho foi utilizado viniltrimetóxissilano

Figura 5.182 – Comparação dos resultados medidos dos ângulos de contato medidos com os valores de tensão superficial crítica da literatura.

b) Espectroscopia na Região do Infravermelho

Espectros na região do infravermelho do vidro tratado estão mostrados na Figura 5.183. Para todos os silanos utilizados a incorporação dos modificadores está confirmada pela presença de picos característicos de vibrações relacionadas com estiramento do grupo  $-CH$  ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ) inexistentes no vidro comum.

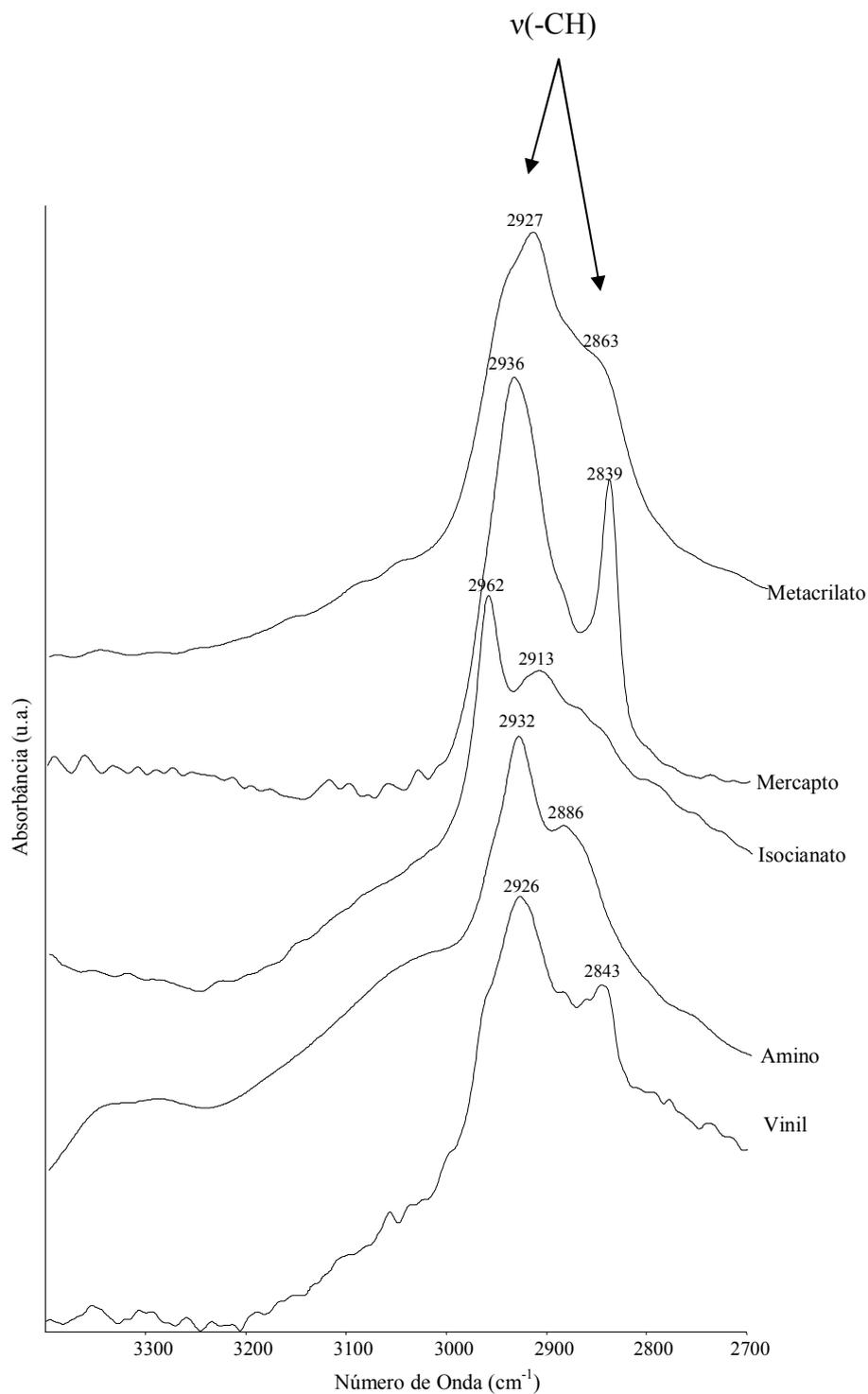


Figura 5.183 – Espectros de FTIR obtidos em lâminas de vidro após aplicação dos silanos.

### 5.6.1.2. Avaliação da Resistência e Mecanismo de Aderência

Os resultados de resistência de aderência à tração para as três argamassas utilizadas para o assentamento das placas de vidro sem modificação (controle) estão mostrados na Figura 5.184. Os valores obtidos mostram um aumento da resistência como consequência da adição de polímeros superior a 500% (Figura 5.184b).

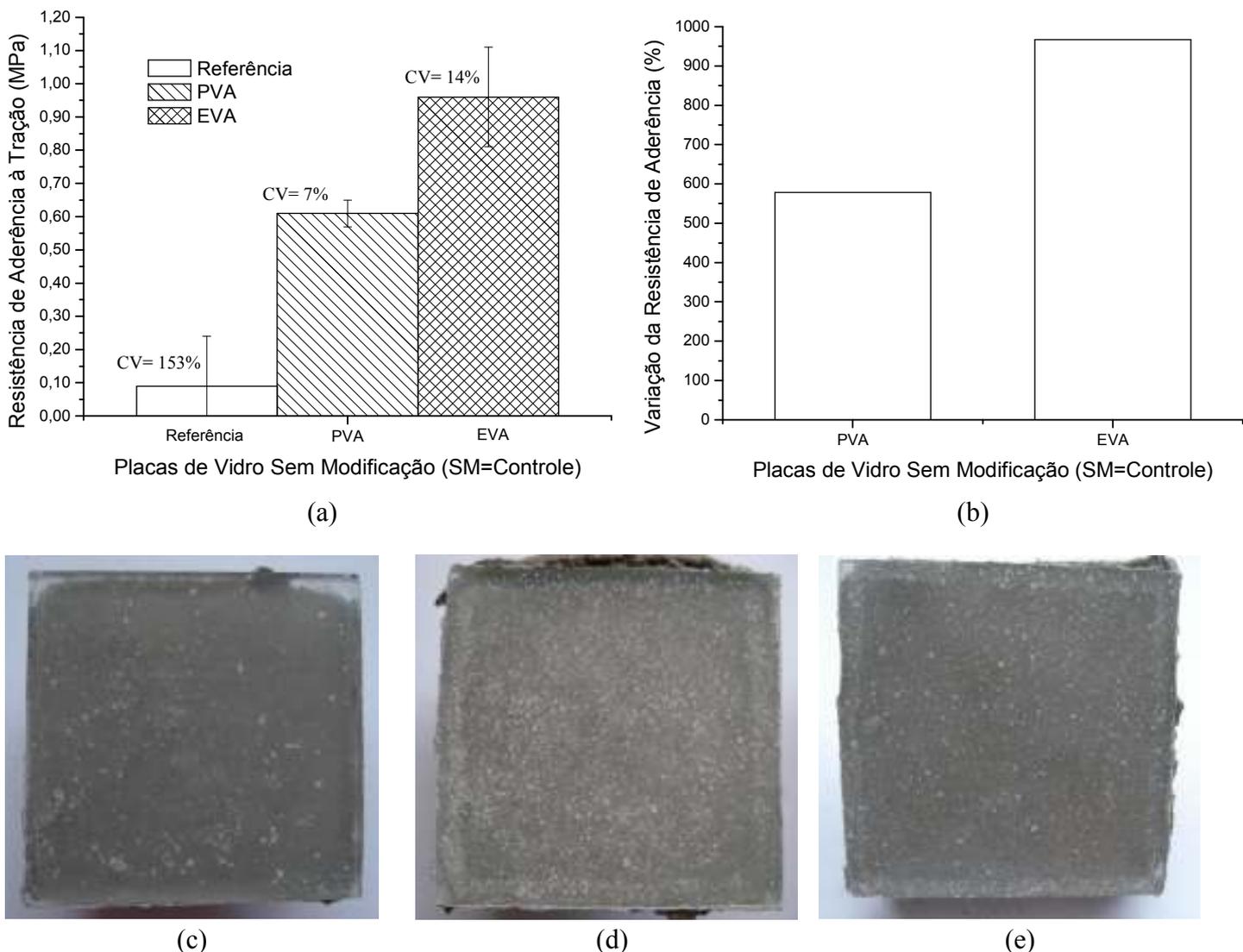


Figura 5.184 – (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro sem modificação (b) Variação percentual da resistência de aderência pela adição de polímeros. Formas de ruptura observadas para argamassa de referência (c), modificada com PVA (d) e modificada com EVA.

O aumento das resistências de aderência pela adição do polímero reflete o efeito global da incorporação de polímeros nas argamassas. A modificação de sistemas cimentícios com polímeros, em geral, reduz o estado de floculação do cimento, a retração na secagem, o módulo de elasticidade e aumenta a retenção de água (OHAMA, 1998), alguns destes resultados quantificados nos itens 5.4

e 5.5 para os polímeros em estudo. Todas estas alterações de propriedades atuam a favor da melhoria da resistência na interface. É interessante mostrar que esta instabilidade da interface placa de vidro/argamassa sem polímero está refletida no coeficiente de variação (CV) calculado, superior a 100%. Este resultado não está associado a uma inadequação do método de ensaio, como pode ser verificado considerando os demais CV medidos para esta situação e para as demais que serão apresentadas, mas sim a uma heterogeneidade resultante das características da argamassa e da interface.

Para a argamassa de referência, o resultado de resistência na interface é consequência de interações fracas de van de Waals para um sistema desfavorecido pelo estado de flocculação do cimento e pela elevada retração e baixa retenção de água da argamassa. Na argamassa com PVA, além da melhoria das propriedades globais da argamassa, às interações de van de Waals somam-se ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do polímero e a superfície naturalmente hidrofílica do vidro decorrente de ligações incompletas e da presença de grupos silanol (Si-OH). A adição de EVA assegura benefícios para a argamassa similares aos descritos para o PVA e, na formação da interface, observa-se um somatório das interações de van der Waals entre a matriz híbrida de compostos do cimento/filme polimérico que se verifica em contato com a placa de vidro acrescido de ligações de hidrogênio devido à hidrólise dos grupos acetatos do EVA com a formação do terpolímero poli(etileno-acetato de vinila-álcool vinílico). A crescente interação observada pela adição do polímero, pode-ser facilmente visualizada pela mudança de uma forma de ruptura predominantemente adesiva na interface na situação Referência/SM para a presença de regiões de ruptura coesiva no interior da argamassa para as condições PVA/SM e EVA/SM (Figuras 5.184c, 5.184d e 5.184e).

A modificação física das placas de vidro promoveu um aumento da resistência de aderência para todas as argamassas em estudo (Figuras 5.185a e 5.185b), acompanhada de um aumento da ruptura coesiva no interior da matriz cimentícia (Figuras 5.185c, 5.185d e 5.185e). Para os sistemas modificados com PVA e EVA foram inclusive observadas rupturas em 100% da interface argamassa/substrato conforme mostrado na Figura 5.186 (em uma placa para o PVA e em duas placas para o EVA, ambas em 5 placas avaliadas).

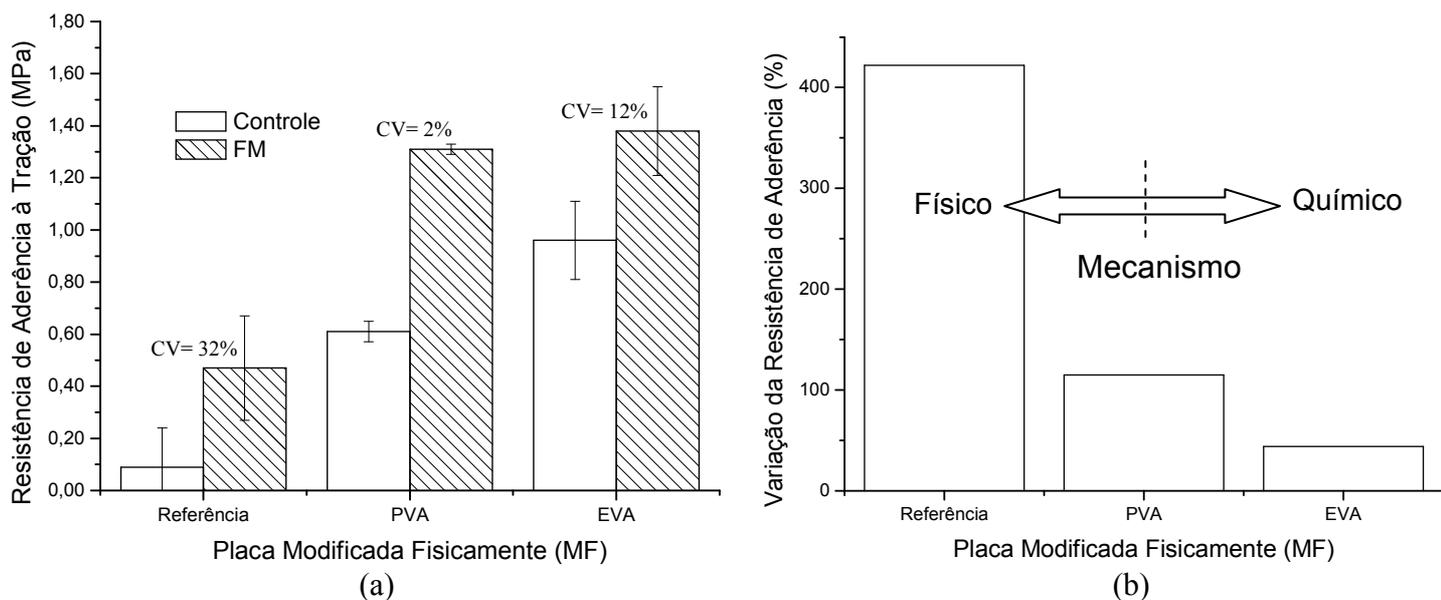


Figura 5.185 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas fisicamente. (b) Variação percentual da resistência de aderência pela adição de polímeros. Formas de ruptura observadas para argamassa de referência (c), modificada com PVA (d) e modificada com EVA (e).



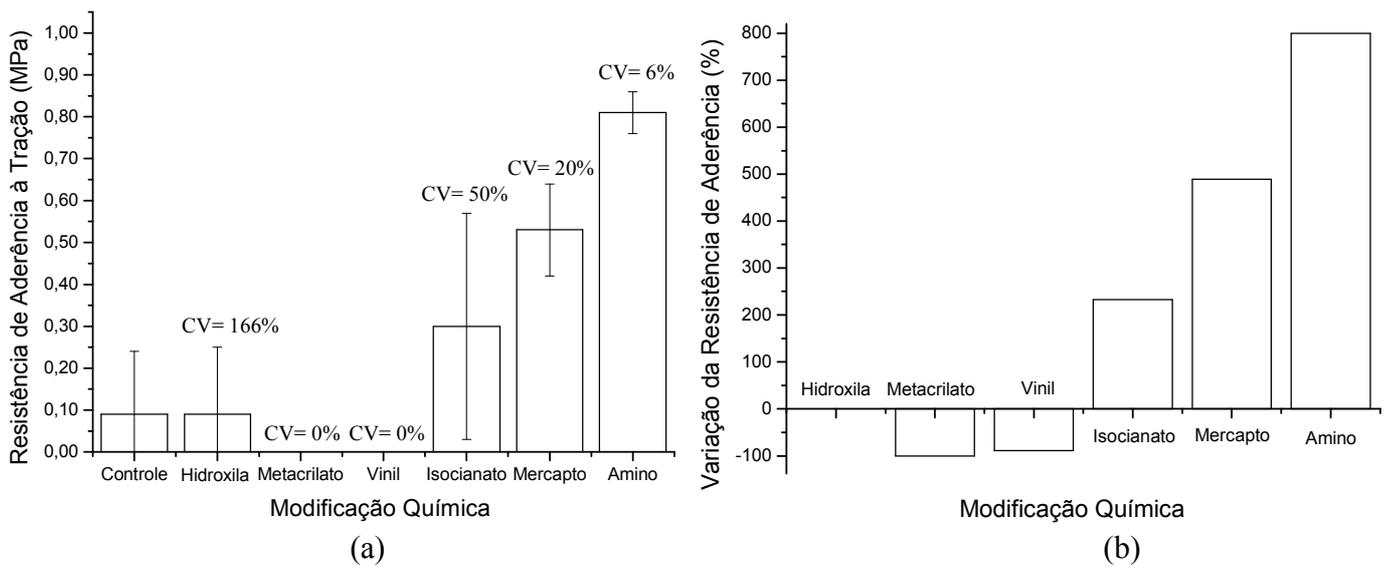
Figura 5.186 – Ruptura adesiva na interface argamassa modificada com polímero (PVA ou EVA)/substrato-padrão.

O aumento da resistência interfacial, neste caso, está associado com a introdução das ranhuras aleatórias no verso da placa de vidro que atuam aumentando a área superficial e, eventualmente, criando pontos para intertravamento mecânico.

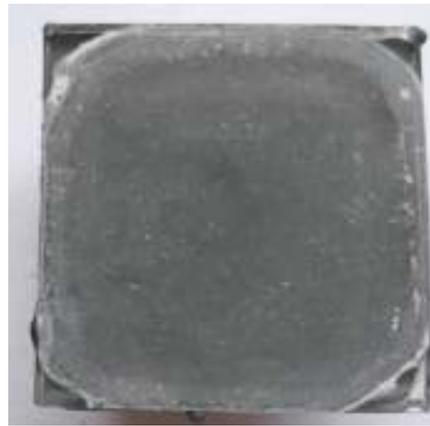
O efeito das modificações químicas incorporadas na superfície das placas de vidro para a argamassa de referência está mostrado nas Figura 5.187. Os resultados mostram a melhoria da resistência de aderência pela introdução de organosilanos com grupos funcionais pequenos e hidrofílicos, especialmente grupos mercapto e amino para os quais foram observados aumentos de resistência de até 800%, com grau de confiabilidade de 95% e com grande homogeneidade da interface formada, considerando os baixos coeficientes de variação. Por outro lado, a incorporação de hidroxilas e de silanos com grupos funcionais hidrofóbicos (metacrilato e vinil) resultaram em resultados similares ou inferiores para a resistência de aderência.

Assim, considerando a superfície modificada com uma monocamada (Figura 3.32) ou a usualmente observada em sistemas reais (Figura 5.188), nos quais apenas uma ligação siloxano é estabelecida entre o silício e o substrato, ficando os dois grupos silanóis remanescentes condensados ou livres (GELEST, 2006; MATINLINNA e VALLITTU, 2007), acredita-se que seria possível a interação entre estes silanóis residuais e as cadeias de silicato de cálcio hidratado do cimento (MINET et et, 2006; FRANCESCHINI et al, 2007).

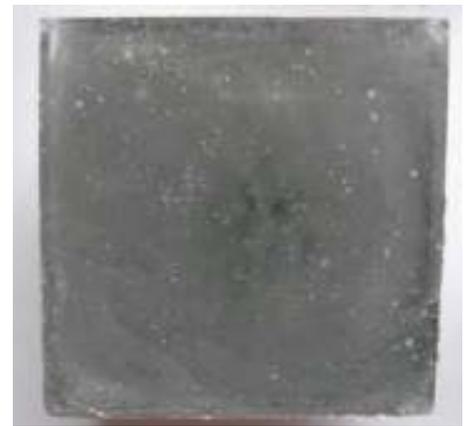
O aumento significativo, superior a 400%, associada aos grupos orgânicos mercapto e amino pode, ainda, ser favorecida por outros aspectos. Para mercaptosilanos, foi reportada na literatura (FERREIRA, 2007) a possibilidade de interação entre dois silanos através do grupo orgânico formando ligações S-S, conforme representado de forma esquemática e organizada na Figura 5.189. Nesta condição, três grupos derivados dos alcóxidos poderiam estar disponíveis para interação com o C-S-H. Em se tratando dos aminosilanos, o grupo orgânico reativo amino atua como catalisador, devido aos elétrons não-ligantes, favorecendo a cinética da reação com o substrato. Neste sentido, a camada tri-dimensional de silanos na interface tenderia a apresentar uma maior espessura.



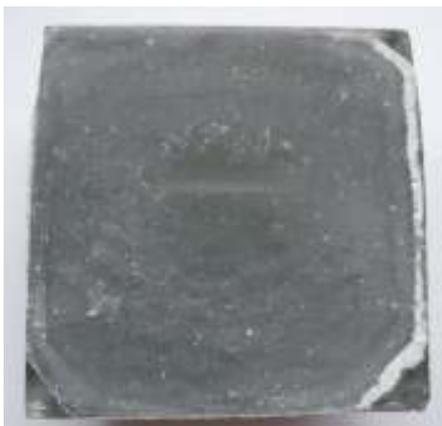
(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 5.187 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas quimicamente assentadas com a argamassa de referência. (b) Variação percentual da resistência de aderência em função do tipo de modificação química. Formas de ruptura observadas superfície modificada com grupos silanol (c), metacrilato (d), vinil (e), isocianato (f), mercapto (g) e amino (h).

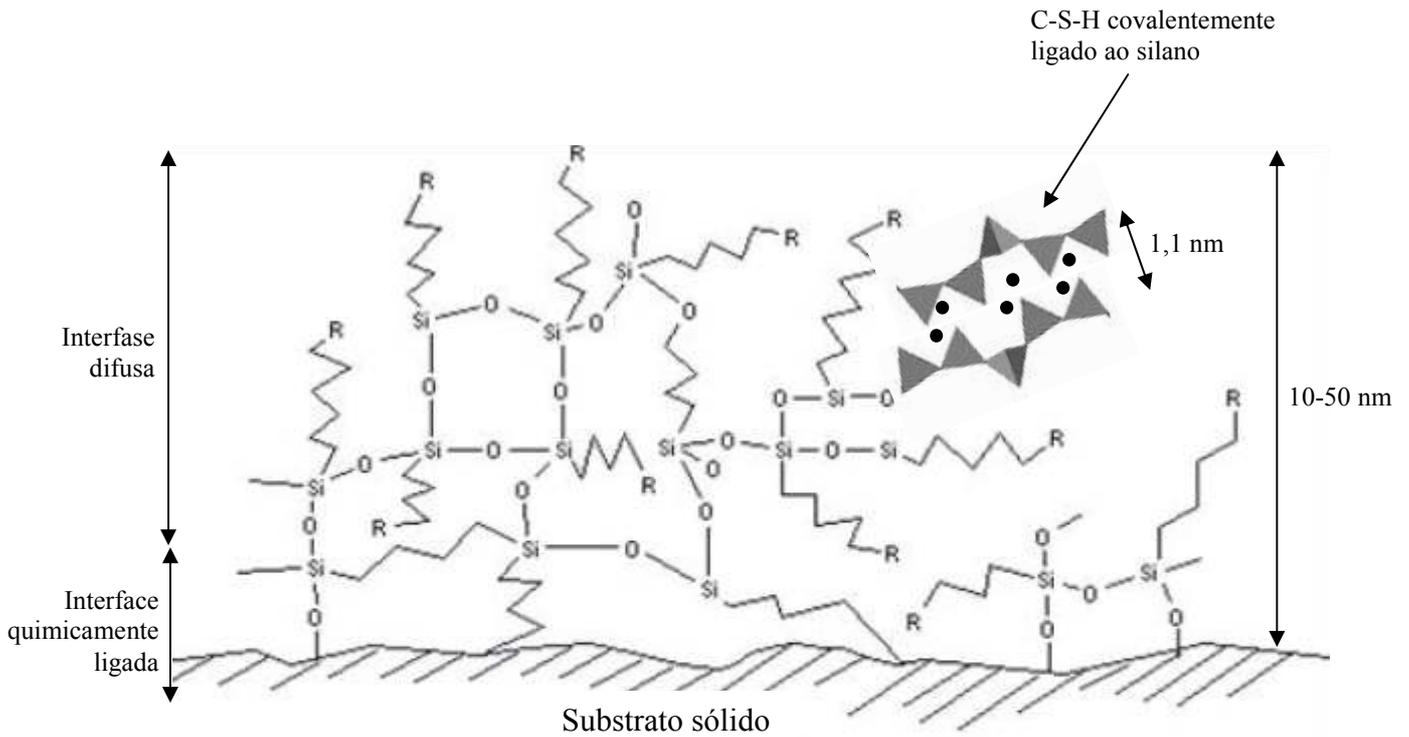


Figura 5.188 – Modelo esquemático da estrutura tri-dimensional do siloxano na superfície dos materiais e sua interação com silicatos de cálcio hidratados (adaptado de MINET, 2006 e MATINLINNA e VALLITTU, 2007).

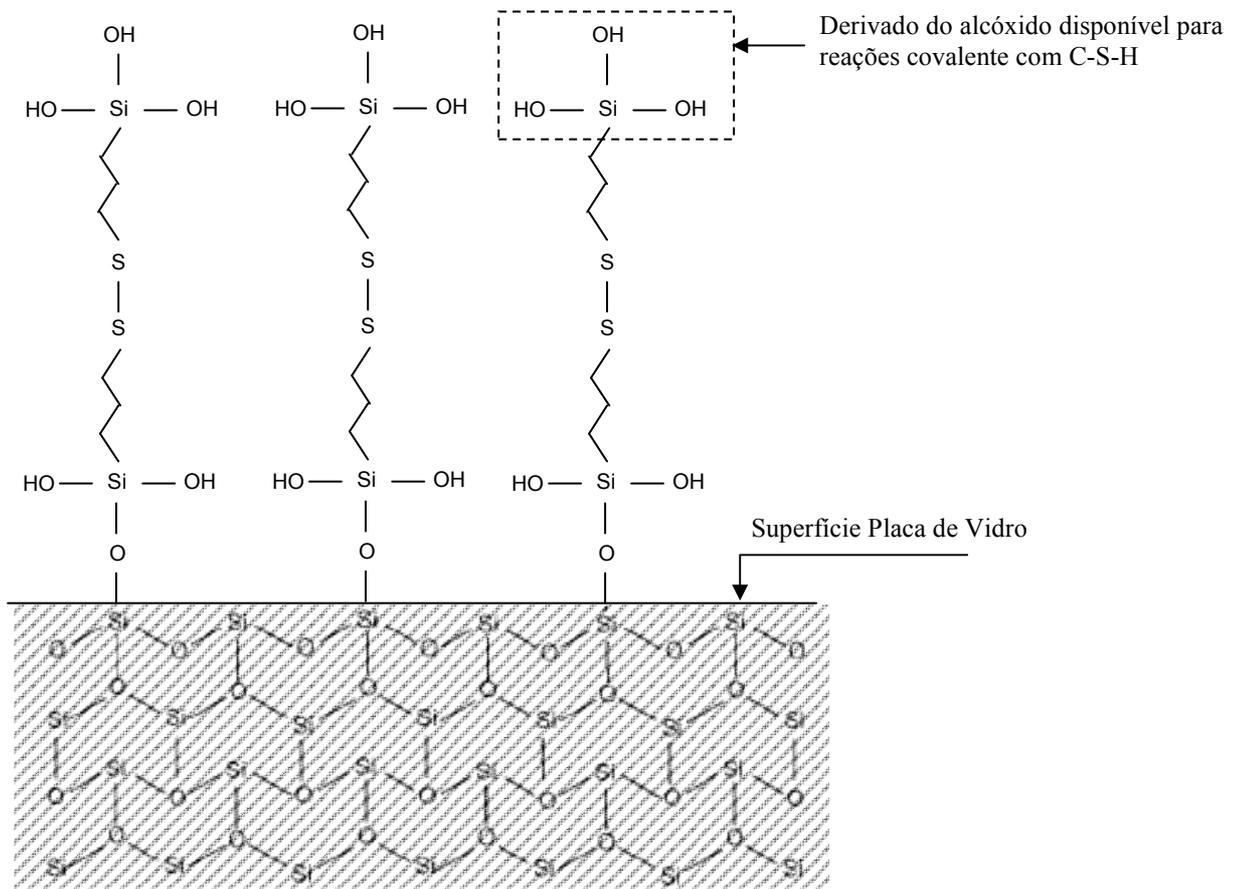
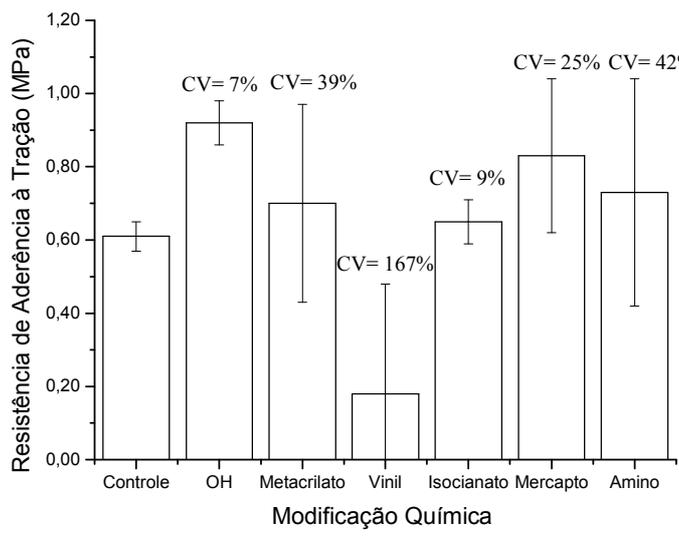


Figura 5.189 – Mecanismo de formação de ligações S-S entre aminosilanos possibilitando a disponibilização de trialcóxidos para interações com o C-S-H.

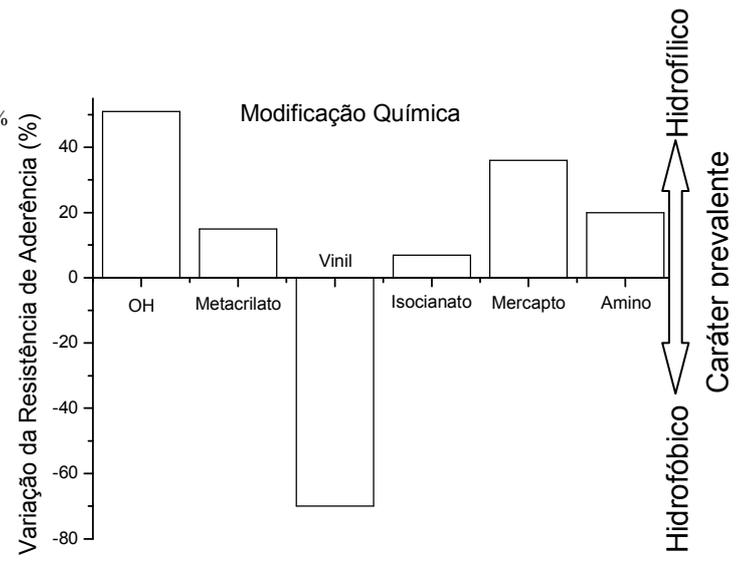
Para placas de vidro quimicamente modificadas assentadas com argamassa modificada com PVA, a única variação significativa de resistência de aderência, com grau de confiabilidade de 95%, foi o aumento da aderência pela introdução de grupos silanóis. Cabe ressaltar o decréscimo de resistência e formação de interface heterogênea (elevado CV) quando da incorporação do grupo vinil hidrofóbico (Figuras 5.190a e 5.190b).

Sob a ótica de mecanismo interfacial, estes resultados podem ser interpretados quando se consideram as características hidrofílicas dos grupos pendentes OH do PVA e as conclusões sobre a estrutura da interface de argamassas modificadas com PVA/porcelanato, baseada nas ligações de hidrogênio (item 5.6.1). A maior disponibilidade de grupos hidroxilas na superfície resulta em um aumento da densidade de ligações de hidrogênio na interface e, conseqüentemente, da resistência de aderência (Figura 5.191a). A modificação da superfície com organosilanos com grupo funcional vinil reduz ou até mesmo elimina a possibilidade de interação do PVA com a superfície do substrato sólido pela característica hidrofóbica deste grupo (Figura 5.191b). Este aspecto pode ser comprovado pela mudança de forma de ruptura da placa de vidro sem modificação (controle, PVA/SM, Figura 5.184d) em relação à placa de vidro modificada com estes grupos hidrofóbicos (PVA/Vinil, Figura 5.190e), pelo aumento da ruptura adesiva.

Deve-se observar, ainda, que efeitos de ligações covalentes entre o C-S-H e outros grupos reativos, conforme verificado para a argamassa de referência, podem estar ocorrendo simultaneamente, mas a ordem de grandeza da resistência de aderência verificada quando destas interações é a mesma já alcançada pela introdução do polímero, não sendo diretamente detectada. No entanto, o aumento da forma de ruptura no interior da argamassa é um indicativo de uma melhoria de aderência na interface resultante da interação cimento-alcóxido derivado e de interações hidrofílicas entre o polímero e os grupos funcionais com caráter hidrofílico (amino, mercapto) dos silanos (Figura 5.192).



(a)



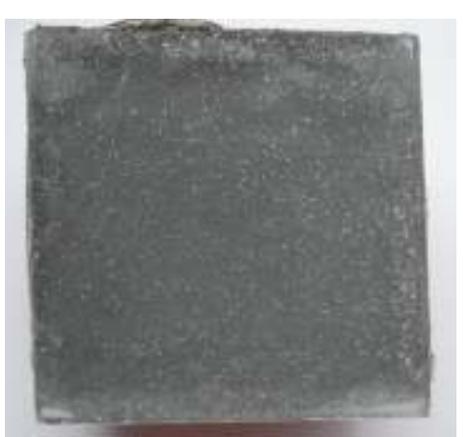
(b)



(c)



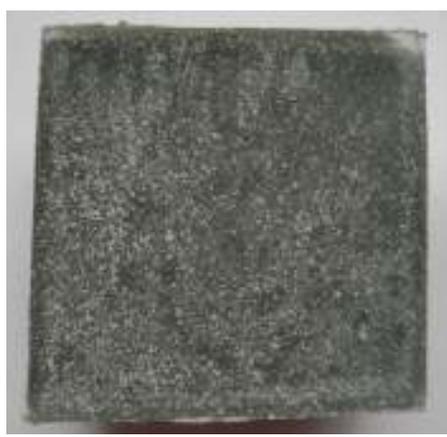
(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 5.190 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas quimicamente assentadas com a argamassa modificada com PVA (p/c = 2%). (b) Variação percentual da resistência de aderência em função do tipo de modificação química. Formas de ruptura observadas superfície modificada com grupos silanol (c), metacrilato (d), vinil (e), isocianato (f), mercapto (g) e amino (h).

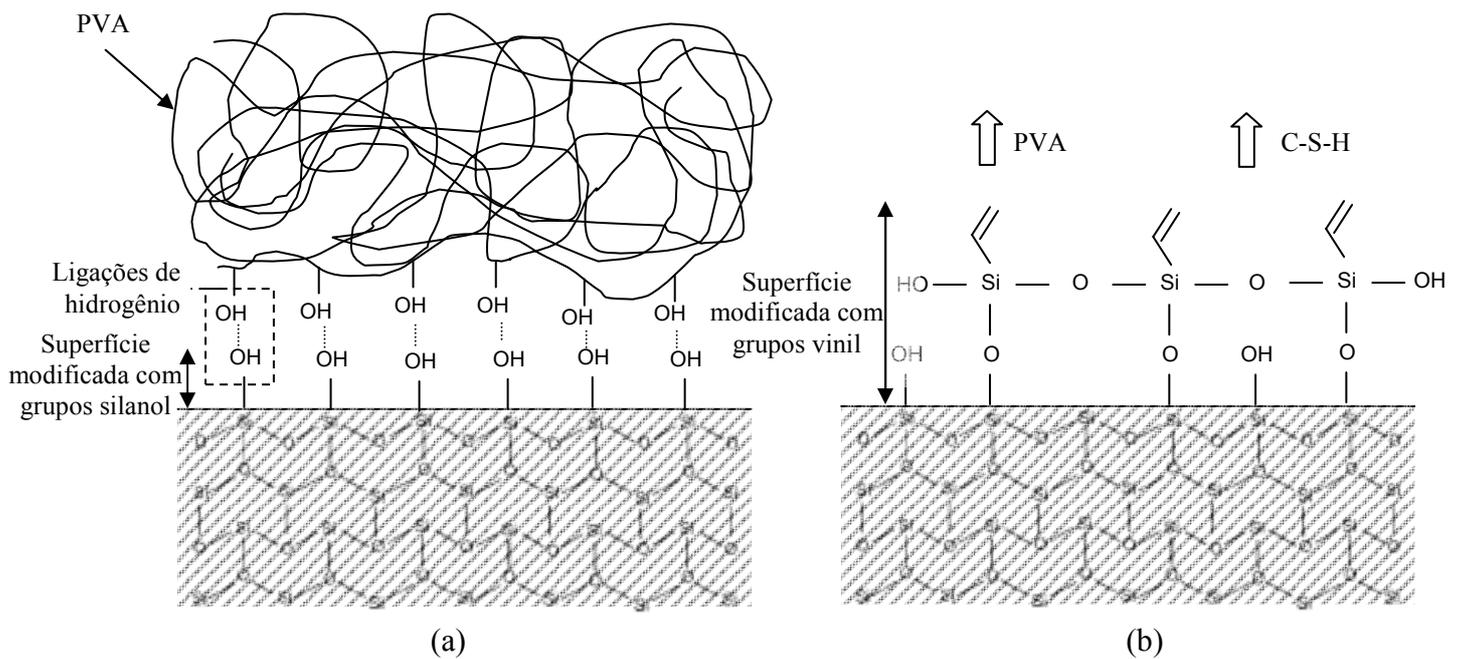


Figura 5.191 – Ligações de hidrogênio entre o polímero PVA e o substrato modificado com grupos silanol (a) e ausência de interações polímero PVA e os silicatos de cálcio hidratados e o substrato modificado com grupos vinil (b).

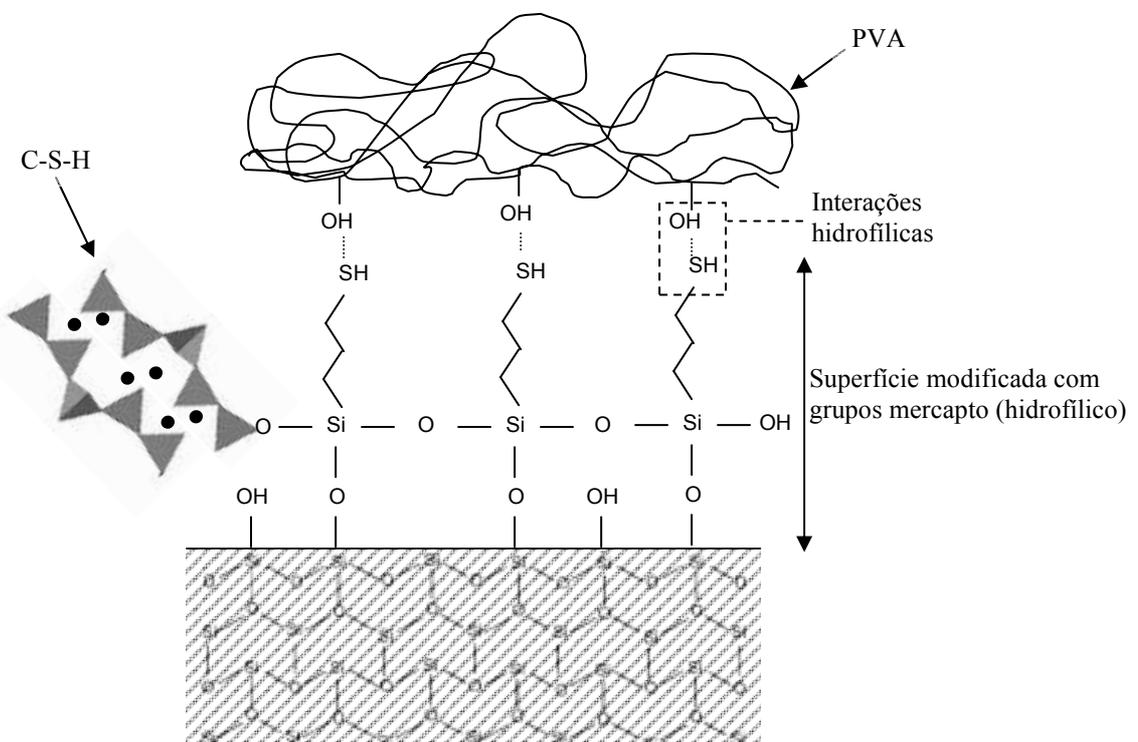


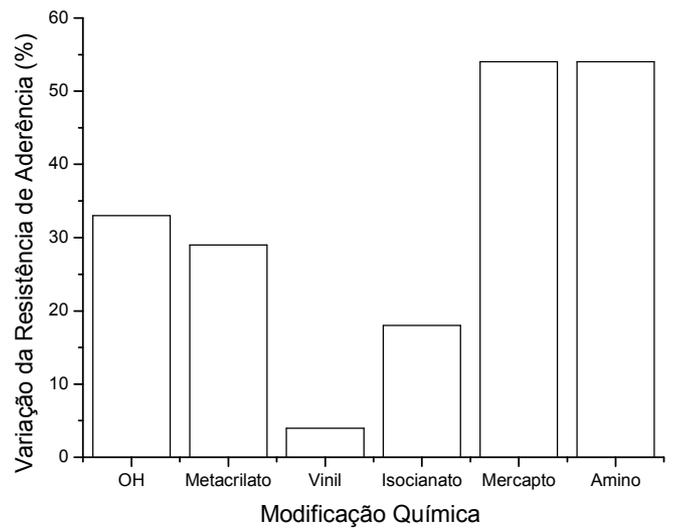
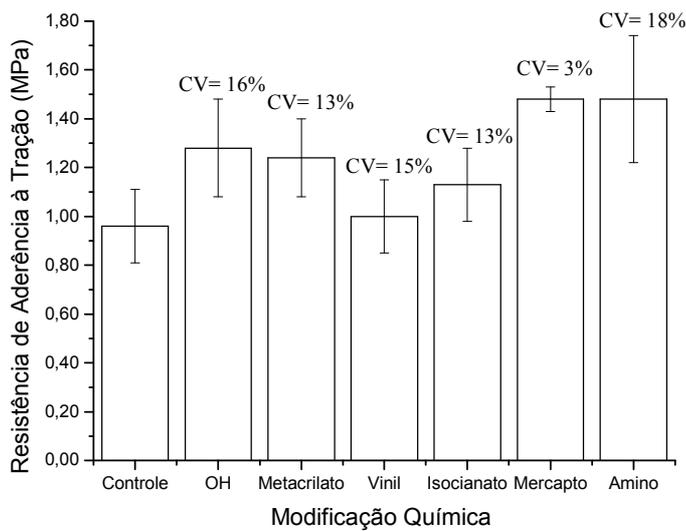
Figura 5.192 – Representação esquemática das possibilidades de interações entre os substratos modificados com silanos com grupos hidrofílicos e o sistema de argamassa modificada com PVA.

Os resultados de resistência de aderência para as placas de vidro quimicamente modificadas assentadas com argamassa modificada com EVA estão mostradas na Figura 5.193. A análise estatística dos resultados indica a ocorrência de aumento significativo da resistência de aderência com grau de confiabilidade de 95% apenas para a superfície modificada com mercaptosilano, que também apresentou o maior aumento de ruptura coesiva no interior da argamassa (Figura 5.193g). No entanto, observa-se, em geral, uma maior estabilidade da interface formada ( $CV < 20\%$ ) e uma tendência de aumento da resistência de aderência pela modificação com grupos silanóis e silanos, exceto para o vinilsilano.

Em se tratando da superfície modificada com grupos OH, pode-se relacionar a melhoria na formação da interface com o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre estes grupos e as hidroxilas formadas durante a hidrólise alcalina dos grupos acetatos. Para os silanos, acredita-se que parte do aumento da resistência está associada com o desenvolvimento de interações hidrofóbicas entre os grupos acetato residuais e etileno do EVA e os grupos propil (e os eventuais orgânicos hidrofóbicos) que compõem o “espaçador” na estrutura dos organosilanos utilizados. Para o vinilsilano, que não apresenta espaçador, perda de mobilidade e extensibilidade para distante do substrato é verificada comprometendo o ganho de resistência. Para os silanos com grupos mercapto e amino, existe, ainda, a possibilidade de formação das ligações entre os alcóxido derivado- C-S-H descritas anteriormente, o que provavelmente resultaria nos maiores aumentos de resistência e de ruptura coesiva verificados para esses silanos, além de interações hidrofílicas com os acetatos hidrolisados (Figura 5.194).

Para avaliar as características microestruturais, cruciais para completar os resultados de resistência de aderência e ângulo de contato, imagens de MEV foram capturadas a partir das superfícies de fratura após o ensaio de resistência de aderência à tração (vistas pelo lado da placa de vidro). Foram realizadas avaliações na argamassa de referência no substrato sem modificação (controle) e nos que foram observados os maiores aumentos de resistência (referência/FM, referência/mercapto e referência/amino).

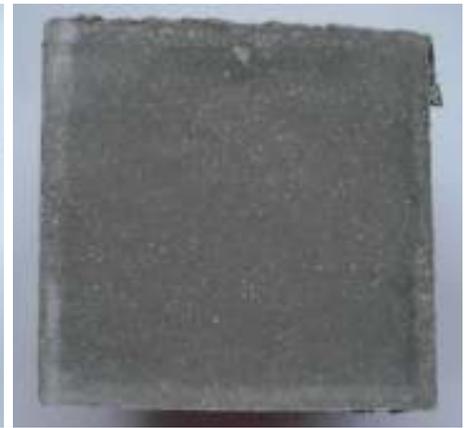
Para a argamassa de referência na placa de vidro sem modificação, a superfície de ruptura no ensaio de aderência revelou três regiões distintas microscopicamente. Uma região característica de ruptura adesiva na interface, uma região em que apenas a dupla camada (CH + C-S-H) permaneceu aderida na placa de vidro e uma terceira área em que a ruptura ocorreu em uma região mais interna da argamassa (Figura 5.195).



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 5.193 - (a) Resultados de resistência de aderência à tração para as placas de vidro modificadas quimicamente assentadas com a argamassa modificada com EVA (p/c = 10%). (b) Variação percentual da resistência de aderência em função do tipo de modificação química. Formas de ruptura observadas superfície modificada com grupos silanol (c), metacrilato (d), vinil (e), isocianato (f), mercapto (g) e amino (h).

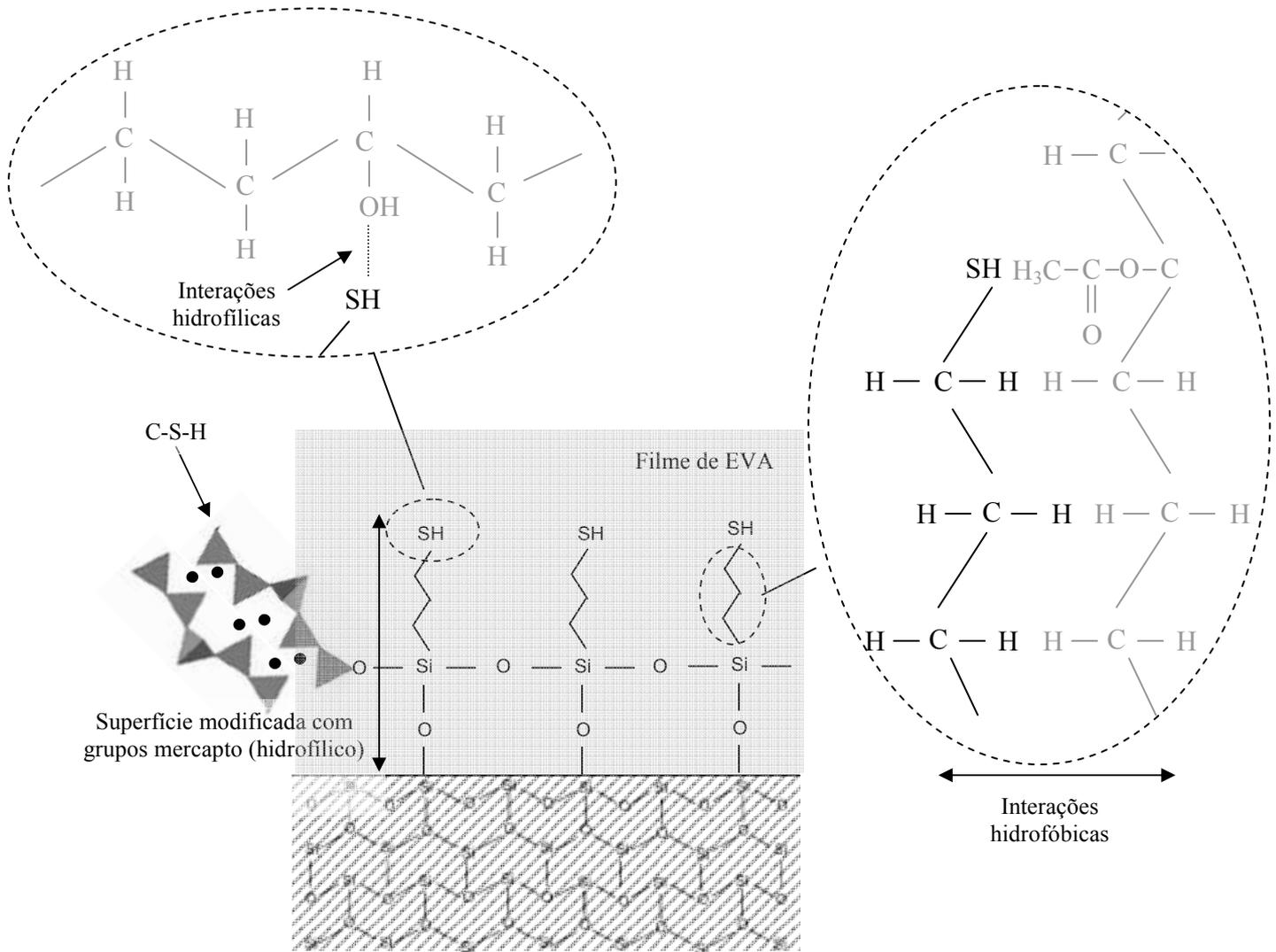


Figura 5.194 – Representação esquemática das possíveis interações entre o mercaptosilano com o polímero e C-S-H.

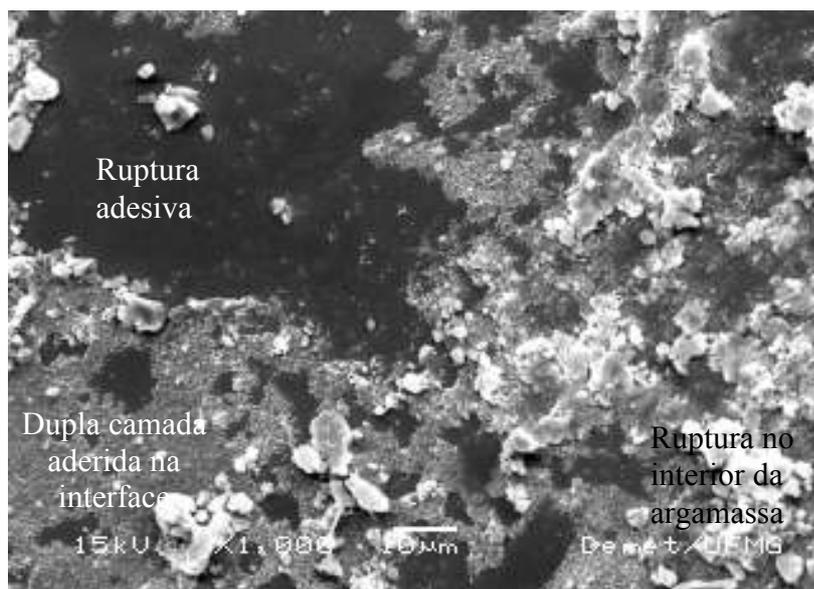


Figura 5.195 – Formas de ruptura microscópicas observada para a placa de vidro sem modificação assentada com a argamassa de referência (SE, 1000X).

A observação de imagens em menores ampliações obtidas revela que a maior parte da ruptura ocorreu na interface entre a dupla camada e os produtos de hidratação subsequentes (Figura 5.196).

A região aderida ao vidro foi associada à dupla camada devido à sua espessura avaliada nas fotografias, ao fato de no estudo com porcelanatos ter sido verificada esta dupla camada em contato com a placa cerâmica e pela característica de C-S-H tipo II verificada na superfície (ONABOLU e PRATT, 1988) desta camada (Figura 5.197). BARNES, DIAMOND e DOLCH (1978 e 1979) observaram a formação da dupla camada (duplex film) da ordem de 1  $\mu\text{m}$  de espessura rapidamente após o contato de agregados de vidro e lâminas de vidro com pastas e argamassas de cimento Portland. ODLER e ZURZ (1988) verificaram que esta dupla camada apresenta-se usualmente bastante aderida à diferentes substratos de aplicação de pastas permanecendo ligada a estas superfícies mesmo após a fratura das amostras.

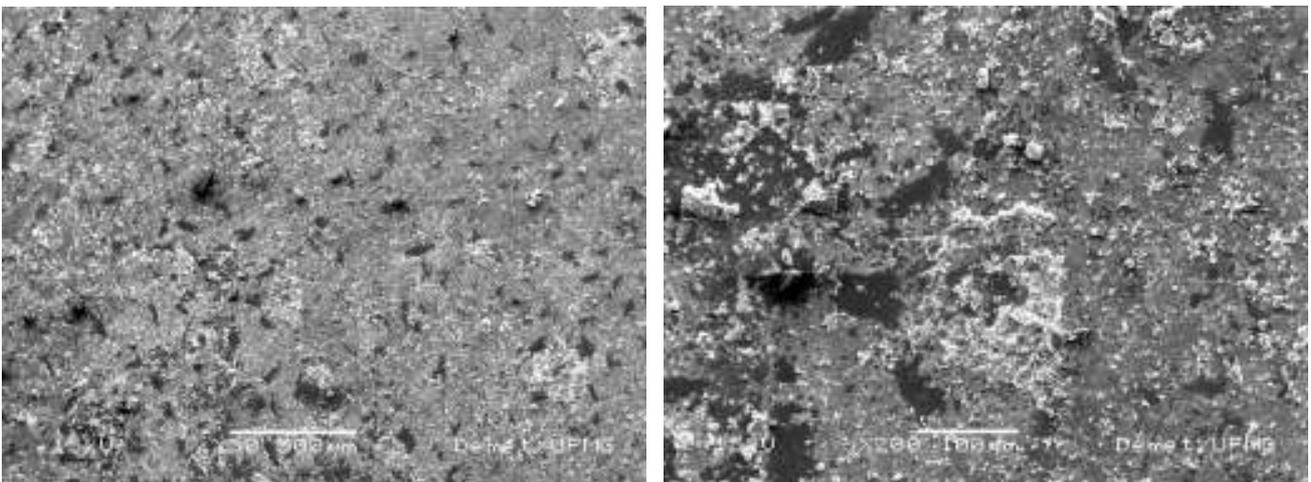


Figura 5.196 – Imagens com vista geral da superfície de ruptura no ensaio de resistência de aderência em ampliações de 50 X (a) e 200X (b) (SE).

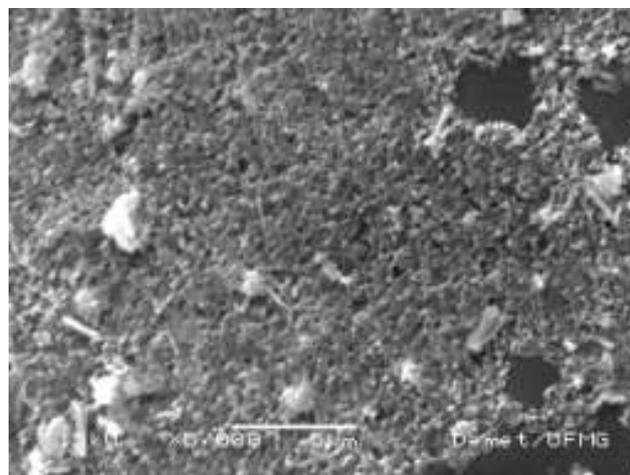


Figura 5.197 – Detalhe da dupla camada onde ocorreu a maior parte da ruptura no ensaio de aderência (SE, 5000X).

A forma de ruptura observada para o sistema referência/placa fisicamente modificada está mostrada na Figura 5.198. A imagem microscópica reflete a observação macroscópica do aumento da ruptura no interior da argamassa (Figura 5.185c) sendo parte desta ocorrida no interior dos produtos de hidratação mais internos e parte em uma superfície praticamente plana, paralela à placa de vidro (Figura 5.198b).

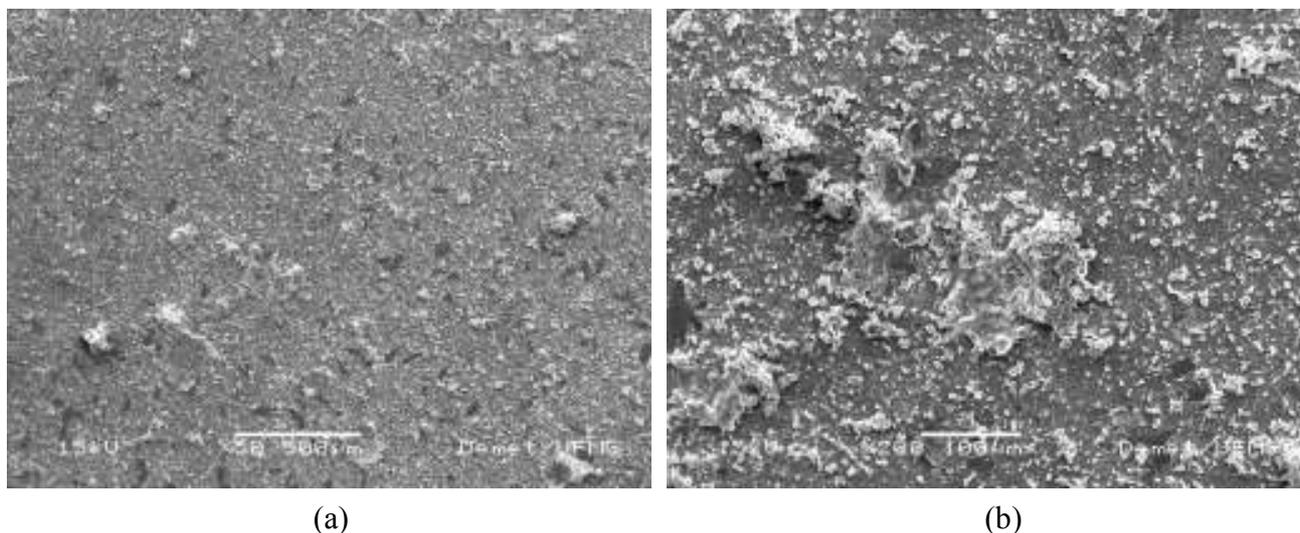


Figura 5.198 – Forma de ruptura observada para o sistema referência/FM em ampliações de 50X (a) e 200X (b) (SE).

Detalhe da superfície de ruptura plana (Figura 5.199) apresenta uma morfologia peculiar que consiste de uma camada de cristais alongados. Imagens com características similares foram obtidas na literatura em sistemas cimentícios em que esferas de silimanita foram tratadas com solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $100^\circ\text{C}$  com a finalidade de aumentar a interação deste material utilizado como filer com o cimento Portland. No caso, a morfologia observada foi associada ao crescimento epitaxial de certos produtos de hidratação em uma camada contínua sobre a superfície da esfera (SUGAMA, 1988). Crescimento epitaxial de silicatos de cálcio hidratados foi reportado na literatura nucleado por germanato de cálcio hidratado (MARTIN e BROWN, 1992) tendo sido também observado na superfície de escória hidratada (VDZ, 2005).

No caso da superfície fisicamente modificada através de lixamento, o crescimento epitaxial dos cristais poderia ter sido resultante do aumento da densidade de defeitos que atuam como pontos para nucleação e crescimento dos filmes.

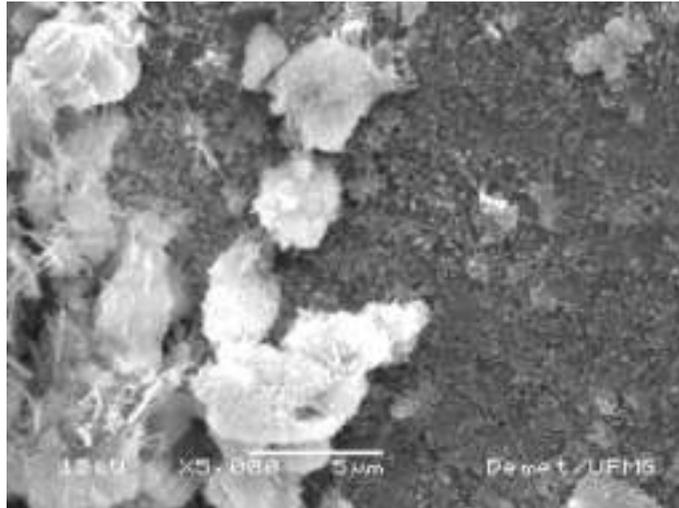
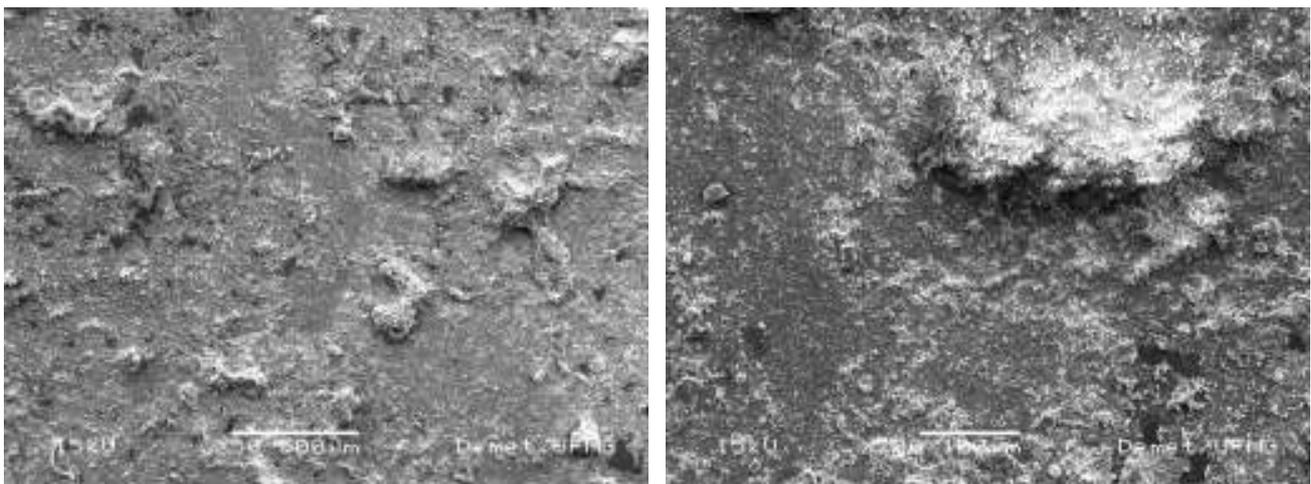


Figura 5.199 – Morfologia da superfície da região plana na ruptura no sistema referência/FM(SE, 5000X).

A forma de ruptura identificada para a situação argamassa de referência/placa de vidro modificada com mercaptosilano está mostrada na Figura 5.200. Pode-se claramente observar a forma de ruptura inteiramente coesiva na argamassa, não havendo pontos de ruptura adesiva na interface.



(a)

(b)

Figura 5.200 – Forma de ruptura coesiva no interior da argamassa em ampliações de 50X (a) e 200X (b) (SE).

Observação mais detalhada desta região de ruptura revela uma região densa, paralela à superfície da placa de vidro, e uma região mais grosseira e irregular associada com uma fratura mais no interior dos produtos de hidratação do cimento (Figura 5.201). A morfologia desta região densa apresenta-se similar à observada para a placa FM, característica de crescimento epitaxial. Neste caso, a força motriz para eventual nucleação e crescimento destes filmes seriam os pontos de interações covalentes para o silicato de cálcio hidratado nos alcóxidos não ligados, sendo que existe a

possibilidade de disponibilização do triálcoxido para a ligação se ligações S-S forem observadas (Figura 5.189).

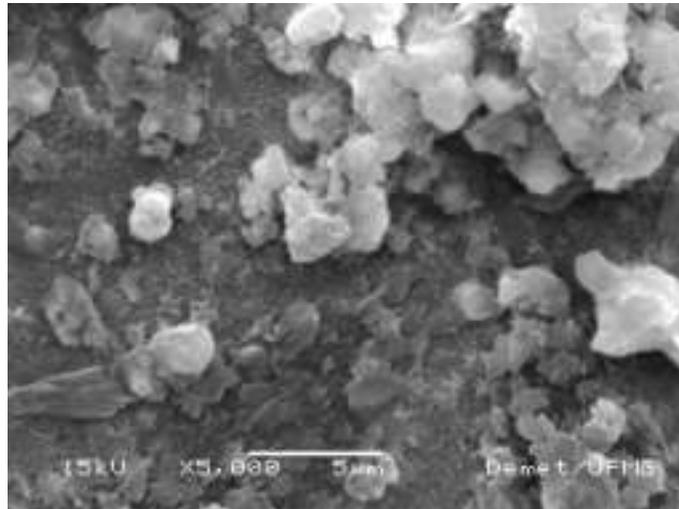
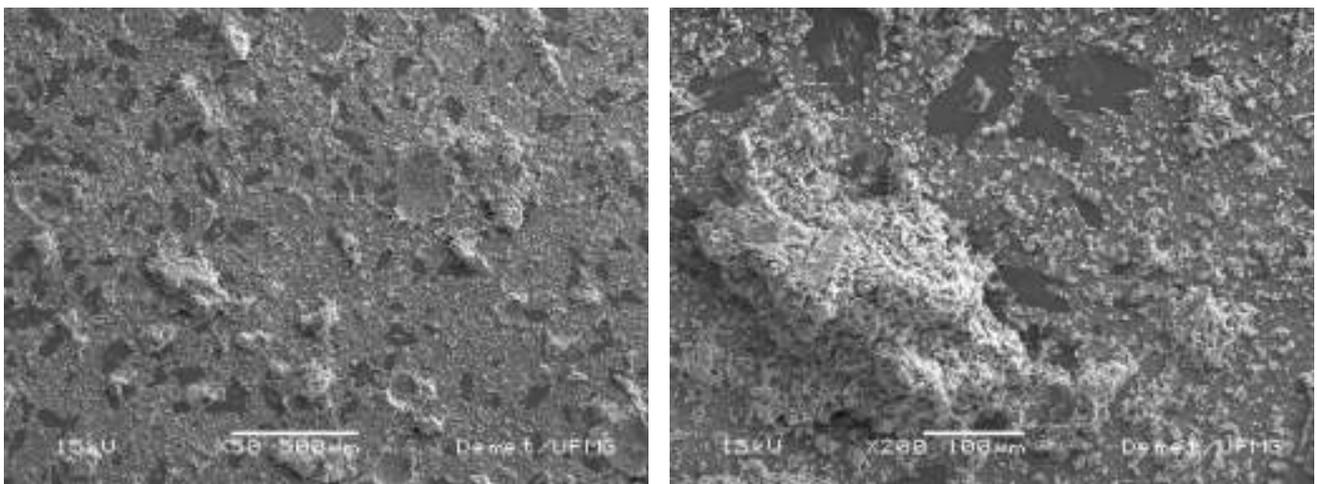


Figura 5.201 – Morfologia da superfície plana de ruptura no sistema referência/mercaptop (SE, 5000X).

A superfície de ruptura obtida para o sistema referência/amino está mostrada na Figura 5.202 onde se pode observar a presença de regiões de ruptura adesiva na interface placa de vidro/argamassa e região de ruptura coesiva no interior da argamassa, especialmente em uma camada superficial da argamassa.

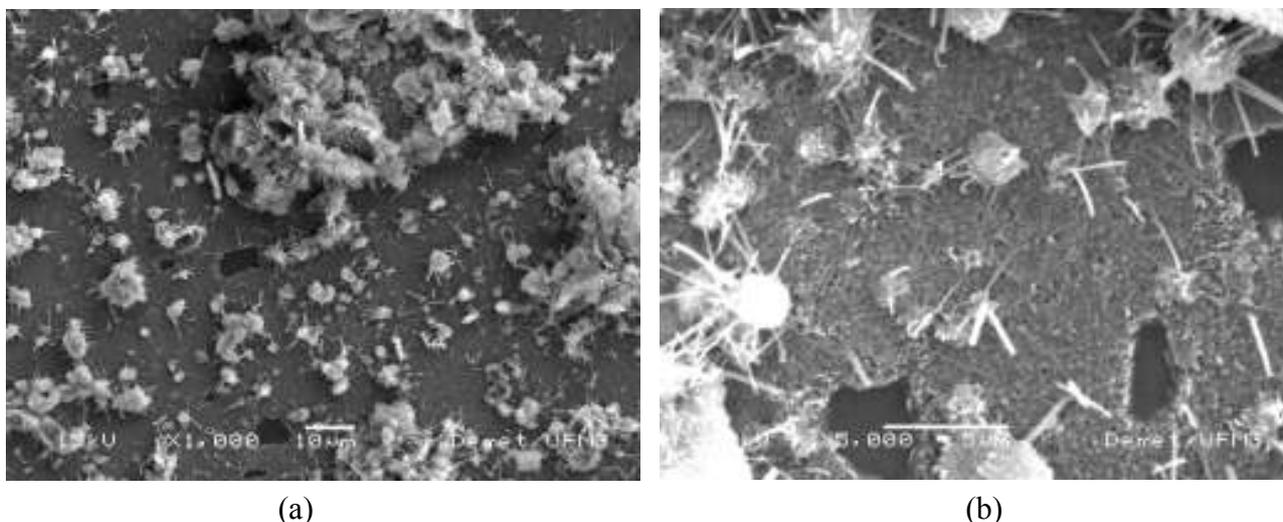


(a)

(b)

Figura 5.202 – Superfície de ruptura para o sistema referência/amino em ampliações de 50X (a) e 200X (SE).

Detalhes desta região de destacamento preferencial estão mostrados na Figura 5.203, que revelam se tratar de uma dupla camada (CH seguido de C-S-H), imediatamente adjacente à superfície da placa de vidro, coberta com cristais aciculares de etringita.



(a)

(b)

Figura 5.203 – Detalhe da superfície de ruptura do sistema referência/amino (SE, 1000X) (a) mostrando a placa de vidro recoberta com a dupla camada (CH - C-S-H) com cristais aciculares de etringita pontualmente aderidos (SE, 5000X).

Estudos realizados com a incorporação de aminosilanos em sistemas cimentícios modificados com polímeros mostraram uma melhoria de propriedades, mas as melhorias foram associadas de forma genérica à interação do silano com a matriz inorgânica e o polímero formando uma estrutura mais monolítica, não sendo fornecidas maiores informações sobre o mecanismo (SVEGL e SUPUT-STRUPI, 2005).

Esta forma intermitente de interação de agulhas foi observada em sistemas de gesso reforçadas com fibras de vidro na interface silano/gesso (PARKER CO, 2006). Neste caso, silano com funcionalidade fosfato foi utilizado para a ligação entre o silano (ligado à fibra através de interações com Ti ou Zr) o gesso, sendo a ligação entre os íons cálcio dos cristais de gesso hidratado e o grupo fosfato. A similaridade o heteroatomo presente nos grupos amino com os descritos por PARKER CO (2006) nos permite atribuir um fator adicional de estabilização energética das interações do par de elétrons (não-ligantes) do nitrogênio com íons cálcio das fases AFt.

Em resumo, a alteração das características físicas e químicas das placas cerâmicas foi capaz de promover aumentos significativos de resistência de aderência de até 800% para alguns sistemas avaliados. Interações mecânicas e químicas (hidrofílicas, hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e até ligações covalentes) substituíram ou somaram-se aos mecanismos anteriormente determinados, mostrando a possibilidade de aumento da resistência na interface.

## **6. CONCLUSÕES**

### **6.1. CONCLUSÃO GERAL**

Os estudos realizados mostraram a influência da adição dos polímeros na formação da interface argamassa modificada/placa cerâmica. A presença do polímero alterou os mecanismos de formação da região de transição entre a argamassa e o porcelanato de forma similar para os dois polímeros avaliados (PVA e EVA), sendo a contribuição da interação química entre os polímeros e o sistema extremamente dependente do grau de hidrólise dos polímeros. Além disso, a modificação da superfície mostrou-se uma importante ferramenta para a melhoria da aderência na interface.

### **6.2. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS**

- Através de técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e do ultravioleta foram obtidas curvas de correlação e definido parâmetro de medida da extensão de hidrólise que permitem avaliar a estabilidade dos polímeros PVA e EVA, respectivamente, em pastas e argamassas;
- Verificou-se resistência à tração praticamente nula para filmes de EVA obtidos a partir do látex após imersão em água. Além disso, as propriedades mecânicas destes latexes são cruciais para definição das resistências à tração das argamassas modificadas com estes polímeros;
- O PVA alterou o estado de floculação de pastas e argamassas, reduzindo a viscosidade intrínseca do sistema e podendo, inclusive, reduzir o limite de escoamento favorecendo a extensão da aderência;
- A viscosidade da solução da fase líquida da argamassa, determinada pelo teor e pelo tamanho da cadeia do PVA em solução, é o parâmetro chave na alteração das propriedades no estado fresco de argamassas modificadas com este polímero, ou mesmo quando este polímero entra na composição da argamassa como estabilizante dos latexes;
- A cinética da hidrólise alcalina do poli(álcool vinílico) é favorecida para PVAs de menores graus de hidrólise e para maiores pHs do meio. Em pastas e argamassas, PVAs de elevado tamanho de cadeia contribuem de forma significativa para a diminuição da alcalinidade do meio com redução na concentração molar de hidroxilas superior a 50%;
- Foi verificada uma clara dependência da estabilidade do EVA em meio alcalino com o teor de grupos acetato de vinila, sendo maior a desacetilação deste polímero tanto maior o percentual de

unidades VAc e a razão da concentração de hidroxilas pelo teor de polímero. Para EVA com percentual em peso de VAc superior a 87% foi identificada hidrólise completa dos grupos acetato, em argamassas com 120 dias de idade;

- Foi proposto modelo para a hidrólise das partículas do EVA na forma de látex, que identifica a presença de um gradiente de Tg, decrescente em direção ao centro da partícula, que explica a dificuldade de obtenção de filmes lisos e homogêneos;
- As características microestruturais da interface porcelanto/argamassa foram modificadas pela introdução do PVA e do EVA. Para a argamassa de referência foi observada a formação de uma dupla camada (CH seguido de C-S-H) em contato com o porcelanato, enquanto que para as argamassas com polímeros observou-se uma fina camada de C-S-H adjacente ao porcelanato;
- A introdução dos polímeros PVA e EVA em pastas e argamassas não afetou a hidratação do cimento aos 28 dias de idade;
- A resistência interfacial em argamassas modificadas com polímero poli(álcool vinílico) depende predominantemente do grau de hidrólise do polímero e da densidade de grupos silanol na superfície da placa de revestimento;
- Para argamassas modificadas com EVA, maiores resistências na interface argamassa/placa de revestimento serão verificadas tanto maior a extensão de hidrólise deste polímero;
- O ancoramento mecânico promoveu aumento de resistência interfacial para argamassas sem polímeros da ordem de 400%;
- A modificação da superfície de placas de revestimento, pela incorporação de agentes de ligação multi-funcionais, foi realizada através de técnicas possíveis de serem implementadas na indústria ou até mesmo no canteiro de obras para pequenos reparos;
- Foram obtidos aumentos da resistência de aderência em até 800% pela modificação da superfície de placas de vidro com silanos com grupos funcionais hidrofílicos, quando da utilização de argamassa sem polímeros;
- Para argamassas modificadas com EVA, a incorporação de silanos com espaçadores do tipo propil e grupos funcionais inorgânicos propiciou aumento na resistência interfacial da ordem de 50%.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da modificação da superfície de placas cerâmicas com organosilanos e a influência nos resultados de aderência, inclusive com a influência da umidade;
- Estudo das interações entre as argamassas e os polímeros e os organosilanos através de técnicas espectroscópicas;
- Estudo da melhoria e estabilização das ligações entre o PVA e a placa de revestimento;
- Utilização de AFM para estudo da hidrólise e formação do filme de EVA para diferentes graus de extensão da hidrólise.

## **8. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **8.1. Artigos Completos em Periódicos**

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; SANTOS, D. B. ; MANSUR, H. S. . A microstructural approach to adherence mechanism of poly(vinyl alcohol) modified cement systems to ceramic tiles. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 270-282, 2007.

### **8.2. Trabalhos Completos em Congressos Internacionais**

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. Characterization of polymer modified mortar adhesion mechanisms at porcelain tiles surfaces. In: XI International Macromolecular Colloquium, 2007. *Anais do XI International Macromolecular Colloquium*, 2007.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. . A cause and effect diagram for facades pathologies. In: IX World Congress on Ceramic Tile Quality - QUALICER 2006, 2006, Castellon-Spain. *Proceedings of IX World Congress on Ceramic Tile Quality - QUALICER 2006*. Castellon-Spain, 2006. v. 1. p. 181-189.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; NASCIMENTO, O. L. ; MANSUR, H. S. . Data collection of five years of exterior facades pathologies in Brazil. In: IX World Congress on Ceramic Tile Quality - QUALICER 2006, 2006, Castellon-Spain. *Proceedings of IX World Congress on Ceramic Tile Quality - QUALICER 2006*. Castellon-Spain, 2006. v. 1. p. 107-120.

### **8.3. Trabalhos Completos em Congressos Nacionais**

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. Efeitos da adição de poli (etileno-co-acetato de vinila) nas propriedades das argamassas. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (9º CBPol), 2007, Campina Grande - PB. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (9º CBPol)*, 2007.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. Caracterização de copolímeros poli(etileno-co-acetato de vinila) utilizados em argamassas colantes. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (9º CBPol), 2007, Campina Grande - PB. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (9º CBPol)*, 2007.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. Avaliação do teor de ar incorporado em argamassas modificadas com poli (álcool vinílico). In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (9º CBPol), 2007, Campina Grande - PB. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (9º CBPol)*, 2007.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; SANTOS, D. B. ; MANSUR, H. S. Estudo da formação de interfaces em pastas e argamassas modificadas com poli(álcool vinílico) através de microscopia eletrônica de varredura. In: SBTA 2007 – Simpósio Brasileiro de tecnologia de Argamassas, 2007, Natal-RN. *Anais do SBTA 2007*.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; NASCIMENTO, O. L. ; MANSUR, H. S. Efeito da adição do polímero poli(álcool vinílico) nas propriedades das argamassas. In: SBTA 2007 – Simpósio Brasileiro de tecnologia de Argamassas, 2007, Natal-RN. *Anais do SBTA 2007*.

#### 8.4. Resumos Extendidos

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. ; OLIVEIRA, F. Influence of degrees of hydrolysis and polymerization on crystal structure and swelling behavior of PVA films. In: Macro 2006 - World Polymer Congress, 2006, Rio de Janeiro - RJ. Proceedings of World Polymer Congress Macro 2006, 2006. v. 1.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. . Effects of poly(vinyl alcohol) admixture on adhesive properties of ceramic tile/cement paste interface. In: World Polymer Congress Macro 2006 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas, 2006, Rio de Janeiro - RJ. Proceedings of World Polymer Congress Macro 2006 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas, 2006. v. 1.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. . Influence of poly(vinyl alcohol) degrees of hydrolysis and polymerization on water retention of cement pastes. In: World Polymer Congress Macro 2006 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas, 2006, Rio de Janeiro - RJ. Proceedings of World Polymer Congress Macro 2006 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas, 2006. v. 1.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; OLIVEIRA, F. ; MANSUR, H. S. . Influência do Grau de Hidrolise e da Massa Molar na Cristalinidade do PVAL. In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 2005, Águas de Lindóia/SP. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 2005. v. 1. p. 307-308.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. . Estimativa do Grau de Hidrólise do PVA através de Espectroscopia FTIR. In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros (8º CBPol), 2005, Águas de Lindóia - SP. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros (8º CBPol), 2005. v. 1. p. 349-350.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. . The formation of hybrid phase at the polymer modified mortar/porcelain tile interface. In: V Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2006, Florianopolis-SC. Proceedings of V MRS Meeting - SBPMAT 2006, 2006. v. 1.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. . THE MICROSTRUCTURE OF PORTLAND CEMENT MORTAR/PORCELAIN TILE INTERFACE. In: V Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2006, Florianopolis-SC. Proceedings of V MRS Meeting - SBPMAT 2006, 2006. v. 1.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; MANSUR, H. S. ; NASCIMENTO, O. L. . Ten Years of Facade Pathology Investigations. In: VIII WORLD CONGRESS QUALICER - Qualicer 2004, 2004, Castellon - Spain. Proceedings of Qualicer 2004. Castellon - Spain : LOGUI IMPRESSION, 2004. v. 3. p. 129-131.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIR, M. F.; SALLAM, E. H. e BAKR, I. M. Preparation of Porcelain Tiles from Egyptian Raw Materials. **Ceramics International**, v. 28, p. 303-310, 2002.

ABCP- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland**. 7ed. São Paulo, 2002. 28p.

ABD EL-KADER, K. A. M. et al. Effect of the molecular weights on the optical and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) films. **Polymer Testing**, v. 21, p. 847-850, 2002.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. NBR 7217. Rio de Janeiro, 1982.

\_\_\_\_\_. **Apreciação petrográfica de materiais naturais para utilização como agregado em concreto**. NBR 7389. Rio de Janeiro, 1992.

\_\_\_\_\_. **Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia**. NBR 13816. Rio de Janeiro, 1997a.

\_\_\_\_\_. **Placas cerâmicas para revestimento – Classificação**. NBR 13817. Rio de Janeiro, 1997b.

\_\_\_\_\_. **Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio**. NBR 13818. Rio de Janeiro, 1997c.

\_\_\_\_\_. **Argamassa colante industrializada para assentamento de placas cerâmicas - Especificação**. NBR 14081. Rio de Janeiro, 1998a.

\_\_\_\_\_. **Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica – Execução do substrato padrão e aplicação de argamassa para ensaios**. NBR 14082. Rio de Janeiro, 1998b.

ABDELRAZIG, B E. I. et al. The solution chemistry and early hydration of ordinary Portland cement pastes with and without admixtures. **Themochimica Acta**, v. 340-341, p. 417-430, 1999.

ABREU, M. et al. Modeling the Behavior of Ceramic Tile Coverings. In: VIII WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2004, 2004, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2004. p. P.GII-3 – P.GII-17.

ADELMAN, R. L. e FERGUSON, R. C. Structural Irregularities in poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Science**, v. 13, p. 891-911, 1975.

AFRIDI, M. U. K. et al. Morphology of Ca(OH)<sub>2</sub> in Polymer-Modified Mortars and Effect of Freezing and Thawing Action on its Stability. **Cement & Concrete Composites**, v. 12, p. 163-173, 1990.

AFRIDI, M. U. K. A Note on the Formation of Ca(OH)<sub>2</sub> Crystals in Polymer-Modified Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 484-485, 1993.

AFRIDI, M. U. K. et al. Strength and Elastic Properties of Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 24, p. 1199-1213, 1994.

\_\_\_\_\_. Effects of Polymer Modification on the Formation of High Sulphoaluminate or Ettringite-Type (Aft) Crystals in Polymer Modified Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 24, p. 1492-1494, 1994a.

\_\_\_\_\_. Water Retention and Adhesion of Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 17, p. 113-118, 1995.

\_\_\_\_\_. Morphological Characterization of Low Sulphoaluminate-Type (AFm) Crystals, Hollow-Tubes and Hollow-Crystals in Polymer-Modified Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 271-275, 1995a.

\_\_\_\_\_. Hydrogarnet-Type Cubic Crystals in Polymer-Modified Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 27, p. 1787-1789, 1997.

\_\_\_\_\_. A Note on the Comparison of Crack Resistance of Ca(OH)<sub>2</sub> Crystals of Unmodified Mortar and Polymer-Modified Mortars in Carbonated Atmosphere. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1643-1645, 2001.

\_\_\_\_\_. Development of Polymer Films by Coalescence of Polymer Particles in Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1715-1721, 2003.

ALMEIDA, A. E. F. de S., SICHIERI, E. P. Study of the adherence between polymer-modified mortars and porcelain stoneware tiles. **Mat. Res.**, v. 8, p. 245-249, 2005.

\_\_\_\_\_. Estudo da influência da cura na aderência entre argamassas com adições poliméricas e placas de porcelanato. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas – VI SBTA, 2005, Florianópolis, Brasil. **Anais ...** p. 395-405.

AKZO NOBEL. Bermocoll Makes a Difference. Boletim Técnico, 26 p. 2006. Disponível em: [http://www.cs.akzonobel.com/NR/rdonlyres/371D5811-3A18-49A4-B362-C66EB914DC28/18733/broschyrAN\\_1%C3%A5gpassword.pdf](http://www.cs.akzonobel.com/NR/rdonlyres/371D5811-3A18-49A4-B362-C66EB914DC28/18733/broschyrAN_1%C3%A5gpassword.pdf). Acesso em 02/10/2006.

ARANTES, F. J. S., GALES, D. F., QUINTEIRO, E., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Efeito de condições de processamento sobre a resistência ao manchamento de placas de grês porcelanato. Parte 1: Análise qualitativa da dimensão dos grânulos de prensagem utilizados no processo de fabricação. In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, Brasil. **Anais ...** 2001. p. 1 a 11.

ARAÚJO, G. S e TRISTÃO, F. A. Métodos para a Determinação de Forma e Área Específica das Areias para Argamassas de Revestimento. In: IV Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas IV SBTA, 2001, Brasília, Brasil. **Anais ...** 2001. p. 279-289.

ARMELAO, L. et al. Silica glass interaction with calcium hydroxide: a surface chemistry approach, **J Cult Heritage**, v. 1, p. 375-384, 2000.

ARRANZ, F., SÁNCHEZ-CHAVES, M. e MARTINEZ, R. Reaction of poly(vinyl alcohol) with n-butyl isocyanate: Chemical hydrolysis of the resulting polymers. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 152, p. 79-91, 1987.

ATKINS, K. M., EDMONDS, R. N. e MAJUMDAR, A. J. The hydration of Portland and aluminous cements with added polymer dispersions. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 2372-2378, 1991.

ATZENI, C.; MASSIDDA, L. e SANNA, U. Dimensional Variations, Capillary Absorption and Freeze-Thaw Resistance of Repair Mortars Admixed with Polymers. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 301-308, 1993.

AUSTIN, R. H. **Electronic Excitations**. Disponível em: [http://www.physics.princeton.edu/~austin/hf\\_book/chapter20.pdf](http://www.physics.princeton.edu/~austin/hf_book/chapter20.pdf). Acesso em 27/06/2006.

BACHER, A., STARK, K. e KORNEK, T. Andreas Bacher, Kurt Stark e Thomas Kornek. Polyvinyl alcohols and polyvinyl acetals containing silane. US 20060052530, 17 jul 2003, 09 mar 2006.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete – a review. In: 11th International Cement Chemistry Congress, 2003, Durban. **Anais ...** p. 1-12

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh mortar – a review. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas – VI SBTA, 2005, Florianópolis, Brasil. **Anais ...** p. 73-82.

BARILARO, D. et al. Characterization of Archaeological Findings by FT-IR Spectroscopy. **Spectroscopy**, 2005.

BARNES, B. D., DIAMOND, S. e DOLCH, W. L. Contact zone between portland cement paste and glass "aggregate" surfaces. **Cement and Concrete Research**. v. 8, p. 233-243, 1978.

BARNES, B. D., DIAMOND, S. e DOLCH, W. L. Micromorphology of the Interfacial Zone around Aggregates in Portland Cement Mortar. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, p. 21–24, 1979.

BARRÉS, O. et al. FT-IR Micro Spectroscopic Imaging: New Insights in Mineralogy. **Imaging & Microscopy**, 5, p.48-50, 2003.

BARROS, M. M. S. B. e SABBATINI, F. H. **Execução de Revestimentos Cerâmicos**. Aula curso de Tecnologia de Produção de Revestimentos. 21 slides. Disponível em: <http://tgp-mba.pcc.usp.br/TG-006/Aulas2003/Arquivos/TG06-AULA9.pdf>. Acesso em: 27 de janeiro de 2007.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção 1**. 4ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1987.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção 2**. 5ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1994.

BEELDENS, A. et al. From Microstructure to Macrostructure: an Integrated Model of Structure Formation in Polymer Modified Concrete. In: 4th SYMPOSIUM ON POLYMERS IN CONCRETE, 2003, Chunchon, Korea. **Proceedings ...** .2003.

BENTUR, A., GOLDMAN, A. e COHEN, M. D. The contribution of the transition zone to the strength of high quality silica fume concretes. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 97-103.

BERTOLO, R. Hidroquímica Ambiental. Notas de Aula. Disponível em: [www.igc.usp.br/disciplinasweb/GSA0423/Aula%2005%2015-09-06/Aula%2005%20Adsorção.pdf](http://www.igc.usp.br/disciplinasweb/GSA0423/Aula%2005%2015-09-06/Aula%2005%20Adsorção.pdf). Acesso em: 27/12/2006.

BHAT, N. V. et al. Effect of  $\gamma$ -radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films. **S. Nucl Instr and Meth B**, 2005. *In Press*.

BONAPASTA, A. A. Interaction Between Ca Íons and Poly(acrylic acid) Chains in Macro-Defect-Free Cements: A Theoretical Study. **Chem. Mater.**, v. 13 p. 64-70, 2001.

BONAPASTA, F. Cross-Linking of Poly(vinyl alcohol) Chains by Ca Íons in Macro-Defect-Free Cements. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 1016-1022, 2002.

BRAGANÇA, S. R. e BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. **Cerâmica**, v. 50, p. 291-299, 2004.

BRISCOE, B., LUCKHAM, P. e ZHU, S. The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*, v. 41, p. 3851-3860, 3851-3860.

BUCKMANN, F.; OVERBEEK, A. e NABUURS, T. Self-Crosslinking Surfactant Free Acrylic Dispersions for High Performance Coating Applications. In: 6<sup>th</sup> Nuremberg Congress – Creative Advances in Coating Technology, 2001. **Proceedings...** Nuremberg: Germany, 2001

BUGADA, D. C. e RUDIN, A. Characterization of poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, p. 4137-4147, 1985.

BUNN, C. W. Crystal structure of polyvinyl alcohol. **Nature**, v. 161, p. 929-930, 1948.

BUREAU, L. et al. Mechanical Characterization of a Styrene-Butadiene Modified Mortar. **Materials Science and Engineering A**, v. 308, p. 233-240, 2001.

BUREAU, E. et al. Effect of hydrolysis on the properties of the copolymers of ethylene-co-vinyl acetate: DSC and permeation. **Mat. Res. Innovat.**, v. 7, p. 308-313, 2003.

BUCHER, H. e NAKAKURA, E. Argamassas colantes flexíveis. In: III SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS – III SBTA, 1999, Vitória, Brasil. **Anais ...** São Paulo: Páginas & Letras Editora e Gráfica Ltda., 1999. p. 417-424.

CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4 ed. New York: John Wiley, 1997.

CANDIA, M. C. e FRANCO, L. S. **Contribuição ao Estudo das Técnicas de Preparo da Base no Desempenho dos Revestimentos de Argamassas**. 1998. 13 p. Boletim Técnico - Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1998.

CARASEK, H.; CASCUDO, O. e SCARTEZINI, L. M. Importância dos Materiais na Aderência dos Revestimentos de Argamassa. In: IV Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas IV SBTA, 2001, Brasília, Brasil. **Anais ...** 2001. p. 43-67.

CASS, C. Achieving 100% Adhesive Coverage, an Industry Wide Approach. In: VIII WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2004, 2004, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2004. p. P.GII.-99 – P.GII.-108.

CELANESE CHEMICALS. Poly (vinyl alcohol). Disponível em: [www.celanesechemicals.com/index/productsmarkets\\_index/products\\_markets\\_pvoh/pvoh\\_our\\_products.htm](http://www.celanesechemicals.com/index/productsmarkets_index/products_markets_pvoh/pvoh_our_products.htm)). Acesso em: 25 de março de 2005.

CESTARI, D. J. e PAULON. Adição do Copolímero Acetato-Versatato em Argamassas de Revestimento. In: III SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS – III SBTA, 1999, Vitória, Brasil. **Anais ...** São Paulo: Páginas & Letras Editora e Gráfica Ltda., 1999. p. 231-247.

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. **Areia Artificial Pode Ser Opção Mais Barata**. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br>>. Acesso em: 16/03/04.

CHANDRA, S. e FLODIN, P. Interactions of Polymers and Organic Admixtures on Portland Cement Hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 17, p. 875-890, 1987.

CHEW, M. Y. L. The Study of Adhesion Failure of Wall Tiles. **Building and Environment**, v. 27, p. 493-499, 1992.

CHIAVACCI, L. A., DAHMOUCHE, K., SANTILLI, C. V., ZEA-BERMUDEZ, V., CARLOS, L. D., BRIOIS, V. e CRAIEVICH, A. F. Small-angle X-ray scattering and X-ray absorption near-edge structure study of iron-doped siloxane-polyoxyethylene nanocomposites. **J. Appl. Cryst.**, v. 36, p. 405-409, 2003.

CHU-JIANG, C. et al. Surface topograph and character of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane and dodecyltriethoxysilane films adsorbed on the silicon dioxide substrate via vapor phase deposition. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 39, p. 4829-4837, 2006.

CINCOTTO, M. A. **Argamassas de Revestimento: Características, Propriedades e Métodos de Ensaio**. 1995. 118 p. Boletim Técnico – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, São Paulo, 1995.

CLARK, J. T. e BLOUT, E. R. Nature of the carbonil groups in poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Science**, v. 1, p. 419-428, 1946.

CRISPIM, J. A. **Morfologia cársica do Algarve**. Estágio científico da Licenciatura de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Lisboa. 172 p. 1982.

CROWE, J. **Mortar Specification**. Disponível em: <http://www.brickbydesign.com/appendices/appendix-c/mortar-specifications.html>. Acesso em: 07 de março de 2006.

DALVÄG, H., C. KLASON, e STRÖMVALL, H. E. The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part II. Filling with processing aids and coupling agents. **Intern. J. Polymeric Mater**, v. 11, p. 9-38, 1985.

DERRUAU, M. **Précis de Géomorphologie**. 7ed. Paris:Masson.1988.

DIAMOND, S. The microstructure of cement paste in concrete, In: 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, 1986, Rio de Janeiro, Brazil. **Anais...** 1986, p. 122-147.

DIÁZ, C. Ceramic Tiling Pathologies. In: VIII WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2004, 2004, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2004. p. P.D.-3 – P.D.-9.

DOW CORNING. A Guide to Silane Solutions from Dow Corning. Boletim Técnico, 30 p. 2005. Disponível em: [www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com). Acesso em: 20 de novembro de 2006.

DOW CORNING CORPORATION. Edwin P. Pluddemann, Primer Compositions. US 4961967, 08 jun 1988, 09 out 1990.

DELBIANCO, G.A.B. **Propriedades físico-químicas de vidrados cerâmicos preparados com rejeitos galvânicos atuando como corantes**. 2003. 82 folhas. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

ED, C. B. Achieving 100% Adhesive Coverage, an Industry Wide Approach. In: VIII WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2004, 2004, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2004. p. P.GII.-99 – P.GII.-107.

EDMONDS, R. N. e MAJUMDAR, A. J. The hydration of an aluminous cement with added polyvinyl alcohol-acetate. **Journal of Materials Science**, 24, p. 3813-3818, 1989.

EDEN, N. B. e BAILEY, J. E. The mechanical properties and tensile failure mechanism of a high strength polymer modified Portland cement. **Journal of Materials Science**, 19, p. 2677-2690, 1984.

FARDIM, P. Papel e Química de Superfície – Parte I – A Superfície da Fibra e a Química da Parte Úmida. **O Papel**, p. 97-107, Abril 2002.

FARMER, V.C. **The Infrared Spectra of Minerals**. London: Adlard & Son Ltd., 1974.

FERREIRA, A. M. F. **Modificação de superfície de argilas sintéticas com o objetivo de adsorção de biomoléculas** (título provisório). 2007. Tese em andamento (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) –Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FILHO, P. A. P. e MOHAMED, R. S. A Solvation-Based Thermodynamic Model for Aqueous Two-Phase Systems. **Braz. J. Chem. Eng.**, 12 (4), p.449-458, 2001.

FINGHUT, R. A Soberania do Porcelanato. **Revestir.com.br**, Abril 2003. Disponível em: [http://www.revestir.com.br/saiba\\_mais/saiba\\_mais\\_Abr\\_03/soberania/soberania.html](http://www.revestir.com.br/saiba_mais/saiba_mais_Abr_03/soberania/soberania.html). Acesso em: 27 de janeiro de 2007.

FIORITO, A. J. S. I. Cimento Portland como Adesivo Comum no Método Convencional. **A Construção - São Paulo**, v. 1966, p. 31-32, 1985.

FIORITO, A. J. S. I. **Manual de Argamassas e Revestimento: Estudos e Procedimentos de Execução**. São Paulo: Editora Pini Ltda., 1994.

FONSECA, C., FATOU, J. G. e PERENA, J. M. Study of acetoxy-hydroxide transformation in ethylene-vinyl acetate copolymers. **Die Angewandite Makromolekulare Chemie**, v. 190, p. 137-155, 1991.

FRANCESCHINI, A. et al. New covalent bonded polymer-calcium silicate hydrate composites. **J. Mater. Chem.**, *in press*.

GALLEGOS, H. Adhesion entre el mortero y lãs unidades de albanileria. In: I Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas I SBTA, 1995, Goiânia, Brasil. **Anais ...** 1999. p. 117-133.

GALLUS, R. e PAUL, D. Rontgenanalyse des zementsteins im bereich der zuschlage. **Dtsch Ausschuss Stahlbeton**, v. 283, p. 40-55, 1977.

GAO, J. M. et al. Experimental study on properties of polymer modified cement mortars with silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 41-45, 2002.

GAVAT, L. et al. Grafting process in vinyl acetate polymerization in presence of nonionic emulsifiers. **J. Pol. Sci., C Polym. Symp.**, v. 64, p. 125-140, 1978.

GELEST, INC. Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries. Boletim Técnico, 60 p. 2006. Disponível em: [www.gelest.com](http://www.gelest.com). Acesso em: 20 de novembro de 2006.

GIL, C. et al. Study of porosity in porcelain tile bodies. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2006, 2006, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2006. p. Pos 43 – Pos 48.

GODOY, E. H. P. e BARROS, M. M. S. B. Contribuição ao Estudo da Influência do Teor de Polímero nas Propriedades das Argamassas de Cimento Portland. In: III Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas III SBTA, 1999, Vitória, Brasil. **Anais ...** 1999. p. 249-265.

GOLDBERG, R. P. **Directed Adhered Ceramic Tile, Stone & Thin Brick Facades – Technical Manual**. LATICRETE International, Inc., 1998.

GONZALEZ, G. S. M. et al. Characterization of poly(vinyl alcohol) during the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as emulsifier. **J. Polym. Sci., A**, v. 34, p. 849-862, 1996.

HAAS, H. C., HUSEK, H. e TAYLOR, L. D. On the ultraviolet absorption spectrum of polyvinyl alcohol. **Journal of Polymer Science: Part A**, v. 1, p. 1215-1226, 1963.

HACKLY, V. A. et al. **Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems**. NIST Special Publication 946. Janeiro 2001.

HASSAN, C. M., PEPPAS N. A. Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. **Advances in Polymer Science**. 153, p. 37-65, 2000.

HERCULES INC. Howard H. Taylor, Water-based adhesive from vinyl acetate-ethylene copolymer emulsion containing mercapto alkyl. US 3736283, 28 dez 1970, 29 maio 1973.

HEROLD, H. Fixing of stoneware “porcelanic” tiles by means of ceramic tiles adhesives modified with resipersible polymer powder. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2000, 2000, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2000. p. P.GII-77 – P.GII-88.

HEVIA, R. et al. Manufacture of porcelain tile with selected raw materials from the argentine republic. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2006, 2006, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2006. p. Pos 125 – Pos 128.

HIGGINS, D. D. e BAILEY, J.E. **Journal of Materials Science**, 11, p. 1995-, 1976.

HILL, R. e STYLES, C. The influence of polymer chain length on the fracture toughness of polymer-modified Portland cements. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11, p. 1555-1558, 1992.

HOPPE, F. J.; PILEGGI, R. G. E CINCOTTO, M. A. Investigação sobre a Dispersão de Pastas de Cimento, Cinza Volante e Cal Hidratada. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas e I International Symposium on Mortars Technology. **Anais...** Florianópolis, 2005, p. 190-205

HUANG, M., WALDMAN, B. e HERDLE, W. The benefits that crosslinking a resin with an isocyanatosilane can bring to coatings technology. **European Adhesives & Sealants**, Surrey, UK, 01 set 2003. Disponível em: [http://goliath.ecnext.com/coms2/summary\\_0199-3309728\\_ITM](http://goliath.ecnext.com/coms2/summary_0199-3309728_ITM) Acesso em: 10 de janeiro de 2007.

IRC - Institute for Research in Construction. Polymer Modified Concrete. Em: < <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/cbd/cbd241e.html> >. Acesso em 14/08/04a.

IRC - Institute for Research in Construction. Polymer Concrete. Em: < <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/cbd/cbd242e.html> >. Acesso em: 14/08/04b.

ISENBURG, J. E. e VANDERHOFF, J. W. Hypothesis for Reinforcement of Portland Cement Polymer Latexes. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 57, p.242-245, 1974.

ITC – INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERAMICA. **Colocacion de pavimentos y revestimientos ceramicos**. Ministerio de Industria y Energia. Barcelona, 1994.

ISENBURG, J. E. e VANDERHOFF, J. W. Hypothesis for Reinforcement of Portland Cement Polymer Latexes. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 57, p.242-245, 1974.

JANOTKA, L. et al. Behaviour of Ca(OH)<sub>2</sub> in the Presence of the Set Styrene-Acrylate Dispersion. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 1727-1735, 1996.

JCPDS – INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **PCPDFWIN v. 2.2**. 2001

JENNI, A. et al. Quantitative Microstructure Analysis of Polymer-Modified Mortars. **Journal of Microscopy**, v. 212, p. 186-196, 2003.

JENNI, A., HOLZER, L., ZURBRIGGEN, R. e HERWEGH, M. Influence of polymers onmicrostructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. **Cement and Concrete Research**, 35, p. 35-50, 2005.

JENNINGS, H. M.; KJELLEN, K.O. e LAGERBLAD, B. Hollow-Shell Formation – An Important Mode in the Hydration of Portland Cement. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 2921-2927, 1997.

JIA, W. Mechanism of orientation of  $\text{Ca(OH)}_2$  crystals in interface layer between paste and aggregate in systems containing silica fume. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 127-132.

JIANG, S. P., MUTIN, J. C. e NONAT, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. I. The fundamental process involved during the cement setting. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 779-789, 1995.

JIMÉNEZ, J. A. C. et al. Comparative study of the determining parameters of the chemico-physical and mechanical behavior of different porcelain tiles. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2006, 2006, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2006. p. PBC 229 – PBC 240.

JINGANG, W. et al. Study of cement mortar modified by emulsifier-free latexes. **Cement and Concrete Research**, v. 27, p. 920-925, 2005.

JUNGINGER, M. e MEDEIROS, J. S. **Ação da Eflorescência de Carbonato de Cálcio sobre o Vidrado de Placas Cerâmicas.** Disponível em: <http://maxjunginger.pcc.usp.br/images/Trabalhos/Eflorescencia.pdf>. Acesso em: 27 de janeiro de 2007.

KEIZENBERG, A. L. et al. Chemistry of the aqueous phase of ordinary Portland cement pastes at early reaction times. **Journal of America Ceramic Society**, v. 81 (9), p. 2349-2359, 1998.

KIM, J. H. e ROBERTSON, R. E. Prevention of Air Void Formation in Polymer-Modified Cement Mortar by Pré-Wetting. **Cement and Concrete Research**, v. 27, p. 171-176, 1997.

KIM, J. H. e ROBERTSON, R. E. Effects of Polyvinyl Alcohol on Aggregate-Paste Bond Strength and the Interfacial Transition Zone. **Advanced Cement Based Materials**, v. 76, p.66-76, 1998.

KIM, J. H. ; ROBERTSON, R. E. e NAAMAN, A. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)-Modified Mortar and Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 407-415, 1999.

KRUGER, A. A., The role of the surface of glass reinforcement fibers on their physical properties and performance in composites, in: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, pp. 181-186.

KSE – Kuraray Specialities Europe. Mowiol Polyvinyl Alcohol. Boletim Técnico. Alemanha: 2003. 105p.

KURTIS, K. Structure of Hydrated Cement Paste. Disponível em: <http://www.ce.gatech.edu/~kkurtis/grad/structure.pdf>. Acesso em: 14 de setembro de 2004.

KURARAY. POVAL. Disponível em: <http://www.poval.jp/english/poval/topics/index.html>. Acesso em: 27 de março de 2007.

LAAT, A. W. M. **Adsorption of water-soluble polymers onto barium titanate and its effects on colloidal stability**. 1995. Dissertação – Wageningen UR, The Netherlands, Wageningen, 1995.

LARBI, J. A. e BIJEN, J. M. J. M. Interaction of Polymers with Portland Cement During Hydration: a Study of the Chemistry of the Pore Solution. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 139-147, 1990.

LATICRETE INTERNATIONAL INC. **History of Latex Portland Cement Mortars - Technical Data Sheet 107**. 2003

LEJA, Jan. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. 1ed. New York: Plenum Press. 1982.

LEONELLI, C. et al. Enhancing the Mechanical Properties of Porcelain Stoneware Tiles: a Microstructural Approach. **Journal of European Ceramic Society**, 21, p. 785-793, 2001.

LINDEMAN, M. K. Physical constants of poly(vinyl acetate). In: **Polymer handbook**, ed.J.Brandup and E. H.Immergurt. New York: John Wiley and Sons, p. 51–54, 1975

LLOYD, D. G. Ultraviolet spectroscopic studies on aqueous polyvinyl alcohol solutions. Part I. Characterization of chromophores. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 1, p. 70-72, 1959.

LONG, D. G. F.; SILVEIRA, B. e JULIG, P. Chert Analysis by Infrared Spectroscopy. In: 33<sup>rd</sup> ANNUAL MEETING OF THE CANADIAN ARCHAEOLOGICAL ASSOCIATION, 2000, Ottawa. **A Collection of Papers Presented at the 33<sup>rd</sup> Annual Meeting of the Canadian Archeological Association**. Ontario: Canadian Archaeological Association and Ontario Archaeological Society, 2001. p. 255-267.

LYOO, W. S. et al. Small-angle and wide-angle X-ray analices of syndiotactic poly(vinyl alcohol) microfibrils. **Macromolecules**, v. 34, p. 2615-2623, 2001.

MACIEL, L. L. et al. Estudo das propriedades das argamassas colantes: deslizamento e tempo em aberto. In: II Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas II SBTA, 1997, Salvador, Brasil. **Anais ...** 1997. p. 246-257.

MALUF, R. H. **Materiais de Construção Civil III**. Apostila Curso Superior de Tecnologia. 44 folhas. CESET – Unicamp, Campinas. Disponível em: [www.ceset.unicamp.br/~renatom/pub/Apostila\\_ST524.doc](http://www.ceset.unicamp.br/~renatom/pub/Apostila_ST524.doc). Acesso em: 27 de janeiro de 2007.

MANSUR, H. S. et al. Surface functionalization of porous glass networks: effects on bovine serum albumin and porcine insulin immobilization. **Biomacromolecules**, v. 1, p. 789-797, 2000.

MANSUR, H. S. **Notas de Aula de Tecnologia de Deposição de Recobrimentos e Filmes Finos**. 2001. Apostila da Disciplina Tecnologia de Deposição de Recobrimentos e Filmes Finos. Depto. Engenharia Metalúrgica e Materiais, UFMG, Belo Horizonte, 2001.

MANSUR, A. A. P. **Avaliação da Expansão por Umidade em Placas Cerâmicas de Revestimento**. 2002. 131 folhas. Dissertação (Mestrado) – Depto Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

MANSUR, A. A. P., NASCIMENTO, O. L. e MANSUR, H. S. Ten years of façade pathology investigations. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2004, 2004, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2004. p. Pos 129-Pos 131.

- MANSUR, A. A. P., NASCIMENTO, O. L. e MANSUR, H. S. Data collection of five years of exterior facade pathologies in Brazil. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2006, 2006, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2006. p. PBB 107 – PBB 120.
- MATINLINNA, J. P. e VALLITU, P. K. Silane Based Concepts on Bonding Resin Composite to Metals. **J. Contemp. Dent. Pract.**, v. 8, p. 1-8, 2007.
- MAREL, H. W. VAN DER e BEUTELSPACHER, H. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, Inc., 1976.
- MARTIN, R. I. e BROWN, P. W. Heteroepitaxial Growth of Calcium Silicate Hydrate on Calcium Germanate Hydrate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 2619–2622, 1992.
- MÁS, E. **Manual de Fachadas em Cerâmica**. 1997.
- MEDEIROS, J. S. e SABATTINNI, F. H. **Tecnologia de Revestimentos Cerâmicos de Fachadas de Edifícios**. 1999. 28 folhas. Boletim Técnico - Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1999.
- MERRIT, G. E. et al. Interferometer Measurements of the Thermal Dilatation of Glazed Ware. **Journal of American Ceramic Society**, v. 9 (6), p. 327-342, 1926.
- METHA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. Effect of aggregate, cement, and mineral admixtures on the microstructure of the transition zone. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 65-75.
- MINDESS, S. Bonding in cementitious composites: how important is it? In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 3-10.
- MINET, J. et al. New Layered Calcium Organosilicate Hybrids with Covalently Linked Organic Functionalities. **Chem. Mater.**, v. 16, p. 3955-3962, 2004.
- MINET, J. et al. Organic calcium silicate hydrate hybrids: a new approach to cement based nanocomposites. **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 1379-1383, 2006.
- MOHAN, M. R e PRASAD, P. S. R. FTIR Investigation on Fluid Inclusions in Quartz Veins of the Penalacheria Schist Belt. **Current Science**, 83 (6), p.755-760, 2002.
- MOLLAH, M. Y. A., YU, W., SCHENNACH, R. E. e COCKE, D. L. A Fourier transform infrared spectroscopy of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. **Cem Concr Res**, v. 30, p. 267-273, 2000.
- MOLLAH, M. Y. A., KESMEZ, M. e COCKE, D. L. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic(V) in Portland cement type-V, **Science of the Total Environment**, v. 25, p. 255-262, 2004.
- MOMANI, I. F. et al. Atmospheric deposition of major ions and trace metals near an industrial area, Jordan. **J. Environ. Monit.**, v. 4, p. 985-989, 2002.

MONDAIN-MONVAL, O. et al. Polymer Induced Repulsive Forces: Exponential Scaling. **Physical Review Letters**, 80 (8), p. 1778-1781, 1998.

MONTGOMERY, D. G. e SAMARIN, A. Adhesion between concrete and treated or untreated flat metal surfaces. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 263-270.

NACHBAUR, L. et al. Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early ages hydration. **Journal of colloid and interface science**, v. 202, p. 261-268, 1998.

NAKAKURA, E. H. **Análise e classificação das argamassas industrializadas segundo a NBR 13281 e a MERUC**. 2003. 224 folhas. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2003.

NASCIMENTO, O. L. do. **Estudo do comportamento de aderência de argamassas de chapisco para revestimento sobre superfícies de concreto de cimento Portland CP III**. 2005. 276 folhas. Dissertação (Mestrado) – Depto Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

NEVES, C. M. M. Características das Argamassas Colantes em Salvador. In: IV Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas IV SBTA, 2001, Brasília, Brasil. **Anais ...** 2001. p. 355-363.

NEUBAUER, C. M.; YANG, M. E JENNINGS, H. M. Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Effects of Admixtures. **Advn. Cem. Bas. Mat.**, 8, p. 17-27, 1998.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. São Paulo: Pini, 1982.

NHO, J. S. et al. The Study of Water Stability of MDF Cement Composite by Addition of Silane Coupling Agent. **J. Kor. Ceram. Soc.**, v. 35, p. 421-428, 1998.

NGUYEN, D. T. Determination of equilibrium surface energy of adsorbed polyvinyl alcohol layers in water at 25°C. **Colloid Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 116, p. 145-160, 1996.

ODLER, I. e ZURZ, A. Structure and Bond Strength of Cement-Aggregate Interfaces. in: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 21-28.

OHAMA, Y. Recent Progress in Concrete-Polymer Composites. **Advn. Cem, Bas. Mat.**, v. 5, p. 31-40, 1997.

OHAMA, Y. Polymer-based Admixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 189-212, 1998.

OLIVEIRA, J. A. C. e BAUER, E. Análise Comparativa das Alterações das Propriedades dos Revestimentos com Polímeros Base Látex. In: III Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas III SBTA, 1999, Vitória, Brasil. **Anais ...** 1999. p. 281-292.

ONABOLU, O. A. e PRATT, P. L. The Effect of Blast Furnace Slag on the Microstructure of the Cement Paste/Steel Interface. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 255-262.

ODLER, I. e ZURZ, A. Structure and bond strength of cement-aggregate interfaces. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 21-27.

ORÉFICE, R. L. Notas de Aula de Física de Polímeros. 2003. Apostila da Disciplina Física de Polímeros. Depto. Engenharia Metalúrgica e Materiais, UFMG, Belo Horizonte, 2003.

ORTHABER, D., BERGMANN, A., GLATTER, O. SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard. **J. Appl. Cryst.**, v. 33, p. 218-225, 2000.

PAKUSCH et al. Redispersible Powders for Sealing Slurries. **Adhesives & Sealants Industry**, 2004. Disponível em: <http://www.adhesivesmag.com>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2005.

PARKER CO. Lance Wang, Klaus Gleich e Thomas G. Grassl, Gypsum boards with glass fiber reinforcements having a titanate or zirconate coupling coating. US 20060029785, 03 ago 2004, 09 fev 2006.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: RILEY, J. P. e SKIRROW, G. **Chemical Oceanography**. 2ed. New York, 1975, p. 241-308.

RILEY, J. P. e SKIRROW, G. **Chemical Oceanography**. 2ed. New York, 1975.

RUPNOW, T. D. et al. Investigations of Portland cement concrete mix consistency and concrete performance using a two stage mixing process. In: TRB 2006 Annual Meeting, 2006, **Anais ...** 1999. p. 1-14.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M. E KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**. Orlando: Saunders College Publishing. 1996.

PEPPAS, N. A. Infrared Spectroscopy of Semicrystalline PVA Networks. **Makromol. Chemie**, v. 178, p.595-601, 1977a.

PEPPAS, N. A. Tear Propagation Resistance of Semicrystalline Polymeric Networks. **Polymer**, v. 18, p. 403-408, 1977b.

PEPPAS, N. A. e WRIGHT, S. L. Solute diffusion in poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) interpenetrating networks. **Macromolecules**, v. 29, p. 8798-8804, 1996.

PEREIRA, P. M. e TRISTÃO F. A. Estudo do Tempo em Aberto de Argamassas Colantes em Obra. In: SEMINÁRIO CAPIXABA SOBRE REVESTIMENTOS CERÂMICOS, 1998, Vitória, Brasil. **Anais ...** Vitória: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 1998. p. 35-44.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de Cimento Portland**. 6ed. Porto Alegre: Editora Globo, 1978.

PHIL, W. E. L. D. e RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructure**, Chapman & Hall, London

POLYSCIENCE. Water Soluble Polymers. Disponível em: <http://www.polysciences.com/shop/product.asp?dept%5Fid=300150&pf%5Fid=15129>. Acesso em: 25 de março de 2005.

POON, C. S. e GROVES, G. W. The microstructure of macrodefect-free cement with different polymer contents and the effect on water stability. **Journal of Materials Science**, 23, p. 657-660, 1988.

PÓVOAS, Y. V. e JOHN, V. M. **Tempo em aberto da argamassa colante: influência dos aditivos HEC e PVAc**. Boletim Técnico da Escola Politécnica. São Paulo: EPUSP, 1999.

PÓVOAS, Y. V., JOHN, V. M. e CINCOTTO, M. A. A influência do HEC e do PVAC na perda de água por sucção das argamassas colantes. In: III Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas III SBTA, 1999, Vitória, Brasil. **Anais ...** 1999. p. 405-416.

PÓVOAS, Y. V., PILLEGI, R. G. e JOHN, V. M. Análise do filme superficial da argamassa colante no estado fresco. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas – VI SBTA, 2005, Florianópolis, Brasil. **Anais ...** p. 369-381.

POWERS, T. C. **The Properties of Fresh Concrete**. 1ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1968.

PUERTAS, F. e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Mineralogical and Microstructural Characterization of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Pastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p.287-292, 2003.

RACHAS, I., TADROS, T. F. e TAYLOR, P. The Displacement of Adsorbed Polymer from Sílica Surfaces by the Addition of a Nonionic Surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, 161, p.307-319, 2000.

RAJ, R. G. e KOKTA, B. V. Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers. I, The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. **Polym. Eng. Sci.**, v. 31, p. 1358-1362, 1991.

REED, **James S. Principles of Ceramic Processing**. 2ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1995

RHA, C. Y. et al. Properties and interaction of cement with polymer hardened cement pastes added absorbent polymer. **Journal of Materials Science**, 34, p. 4653-4659, 1999.

RICCIARDI, R. et al. X-ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques. **Macromolecules**, v. 37, p. 1921-1927, 2004.

ROCHA, M. F. G. Análise de falha e avaliação de desempenho de UHMWPE em próteses de joelho. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Minas). 150p. 2006. Universidade Federal de Minas Gerais.

ROHM AND HAAS QUÍMICA. Rovace DP 88. Folder de Produto. 2 p. 2006

ROSSIGNOLO, J. A. e AGNESINI, M. V. C. Propriedades das Argamassa de Cimento Portland Modificada com Látex Estireno-Butadieno para Revestimentos de Fachadas – Estudo de Caso. In: III Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas III SBTA, 1999, Vitória, Brasil. **Anais ...** 1999. p. 267-279.

ROTHSTEIN, D., THOMAS, J. J., CHRISTENSEN, B. J., JENNINGS, H. M. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1663-1671, 2002.

ROTTSTEGGE, J. et al. Solid state NMR and LVSEM studies on the hardening of látex modified tile mortar systems. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 2233-2243, 2005.

SAKAI, E. e SUGITA, J. Composite Mechanism of Polymer Modified Cement. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 127-135, 1995.

SARKAR, S. L. , DIATTA, Y. e AITCIN, P. C. Microstructural study of aggregate/hydrated paste interface in very high strength river gravel concretes. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 111-116.

SANCHEZ, E. et al. Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. **Cerâmica Industrial**, v. 6 (5), p. 15-22, 2001.

SANCHEZ-MUNOZ, L. et al. Influência da Composição das Matérias-Primas no Processo de Gresificação de Revestimentos. **Cerâmica**, v. 48 (307), p. 137-144, 2002.

SARAIVA, A. G. et al. Análise das Tensões entre Argamassa Colante e Placas Cerâmicas Submetidas a Esforços de Natureza Térmica. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS – IV SBTA, 2001, Brasília, Brasil. **Anais ...** São Paulo: Páginas & Letras Editora e Gráfica Ltda., 2001. p. 365-376.

SAVASTANO JR, H. **Zona de transição entre fibras e pasta de cimento Portland: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, 1992, 249p. (Tese de Doutorado).

SCANDIUZZI, L. E ANDRIOLO, F. R. **Concreto e seus Materiais: Propriedades e Ensaios**. São Paulo: Editora Pini Ltda., 1986.

SCARTEZINI, L. M. et al. Influência do Preparo da Base na Aderência e na Permeabilidade à Água dos Revestimentos de Argamassa. **Ambiente Construído**, v. 2, p. 85-92, 2002.

SCHULZE, J. Influence of Water-Cement Ratio and Cement Content on the Properties of Polymer-Modified Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 909-915, 1999.

SCHULZE, J. e KILLERMANN, O. Long-Term Performance of Redispersible Powders in Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 357-362, 2001

SCRIVENER, K. L. e NEMATY, K. M. The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. **Cem. Concr. Res.**, v. 20, p. 35-40, 1996.

SCRIVENER, K. L., GARTNER, E. M. Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles, in: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 77-85.

SCRIVENER, K. L. Backscattered Electrons Imaging os Cimentitious Microstructures: Understanding and Quantification. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, p. 935-945, 2004.

SELMO, S. M. S. **Revestimentos de Argamassas de Paredes e Tetos de Edifícios – Projeto, Execução e Manutenção**. 1996. 56 p. Associação Brasileira de Cimento Portland, ABCP, 1996.

SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4ed. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd. 1991.

SHIMADZU do Brasil. Catálogo 2.24. Quantitation of vinyl acetate in EVA  
[http://www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes/espectrofotometros/ftir/2\\_24.pdf](http://www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes/espectrofotometros/ftir/2_24.pdf) acesso em 20/10/2004.

SICHIERI, E. P. **Histórico dos revestimentos cerâmicos**. Disponível em: <[www.eesc.usp.br/sap/docentes/sichieri/ceramica/principal7.htm](http://www.eesc.usp.br/sap/docentes/sichieri/ceramica/principal7.htm)>. Acesso em: em 22 de abril de 2004.

SINGH, N. B. e RAI, S. Effect of Polyvinyl Alcohol on the Hydration of Cement with Rice Husk Ash. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 239-243, 2001.

SILVA, D. A. et al. Tensões Térmicas em Revestimentos Cerâmicos. In: SEMINÁRIO CAPIXABA SOBRE REVESTIMENTOS CERÂMICOS, 1998, Vitória, Brasil. **Anais ...** Vitória: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 1998. p. 17-34.

SILVA, D. A., ROMAN, H. R. e SILVA, A. H. Efeito dos polímeros MHEC e EVA em algumas propriedades das argamassas colantes. In: III SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS – III SBTA, 1999, Vitória, Brasil. **Anais ...** São Paulo: Páginas & Letras Editora e Gráfica Ltda., 1999. p. 425-440.

SILVA, D.A. e ROMAN, H.R. Caracterização Microestrutural de Pastas de Cimento Aditivadas com Polímeros HEC e EVA. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS – IV SBTA, 2001, Brasília, Brasil. **Anais ...** São Paulo: Páginas & Letras Editora e Gráfica Ltda., 2001. p. 15-41.

SILVA, D. A., ROMAN, H. R. e GLEIZE, P. J. P. Evidências de interação química do copolímero EVA com o cimento Portland em hidratação. **Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil**, v. 1, p. 54-65, 2004.

SILVA, D. A. e OLIVEIRA, J. Influence of polymer additives on adherence after immersion in water. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2006, 2006, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2006. p. P.BB-85 – P. BB-94.

SILVA, D. A. e MONTEIRO, P. J. M. The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X- ray transmission microscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1501-1507, 2006.

SILVA, D. A. e MONTEIRO, P. J. M. ESEM analysis of polymeric film in EVA-modified cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 2047-2050, 2005.

SILVA, V. S. e LIBÓRIO, J. B. L. Análise microestrutural da interface chapisco/argamassa. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas e I International Symposium on Mortars Technology. **Anais**. Florianópolis, 2005, p. 487-496.

SINGH, T. e BHAT, S. V. Morphology and conductivity studies of a new polymer electrolyte: (PED)<sub>x</sub>LiClO<sub>4</sub>. **Bull. Mater. Sci.**, v. 26, p. 707-714, 2003.

SKOOG, D. A. e LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**. 4 ed. Orlando: Saunders College Publishing. 1992.

SJOBERG, M. et al. The Effect of Polymer and Surfactant Adsorption on the Colloidal Stability and Rheology of Kaolin Dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, 159, p. 197-208, 1999.

SO, J. H. et al. Effects of Polyvinyl Alcohol on the Rheological Behavior and Phase Stability of Aqueous Silica Suspensions. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 34 (2), p. 262-268, 2001.

SOLOMONS, T. W. G. e FRYHLE, C. **Organic Chemistry**. 7 ed. Londres:Wiley & Sons, 2002.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 2ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.1992.

STEWART, P. A.; HEARN, J. e WILKISON, M. C. An Overview of Polymer Latex Film Formation and Properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 86, p. 195-267, 2000.

STOCK, A. J. Ceramic Tile Versus Competitive Products; Winning Greater Market Share. In: VIII WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2004, 2004, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logia Impresión, 2004. p. .G.C.-25 – G.C.-34.

STRUBLE, L. Microstructure and fracture at the cement paste-aggregate interface. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p p. 11-20.

SU, Z., BIJEN, J. M. e LARBI, J. A. Influence of polymer modification on the hydration of Portland cement. **Cem. Concr. Res.**, v. 21, p. 242-250, 1991.

SU, Z. et al, The Evolution of the Microstructure in Styrene Acrylate Polymer-Modified Cement Pastes at the Early Stage of Cement Hydration. **Advanced Cement Based Materials**, v. 3 p. 87-93, 1993.

SUE, Z. et al. Characterization of the sequence distribution and crystalline structure of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers with high resolution NMR spectroscopy. **Polymer**, v. 45, p. 3693-3700, 2004a.

SUE, Z. et al. Polymorphism and side group location of ethylene copolymers characterized by FTIR and NMR spectroscopy. **Polymer**, v. 45, p. 3577-3581, 2004b.

SUGAMA, T. The Effect of Ca(OH)<sub>2</sub>-Treated Ceramic Microspheres on the Mechanical Properties of High-Temperature Lightweight Cement Composites. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 301-306.

SUGIURA, K. et al. Influence of degree of crystallinity and syndiotacticity on infrared spectra of solid PVA. **Appl. Pol. Sci.**, v. 82, p. 1291-1298, 2001.

SVEGL, F. e SUPUT-STRUPI, J. Use of aminosilane coupling agents in cementitious materials. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 221, p. 153-164, 2005.

TAKAHASHI, Y. Neutron structure analysis of poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 193-198, 1997.

TAN, K. S.; CHAN, K. C.; WONG, B. S. e GUAN, L. W. Ultrasonic Evaluation of Cement Adhesion in Wall Tiles. **Cement & Concrete Composites**, v. 18, p. 119-124, 1996.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2ed. London: Thomas Telford Publishing, 2003.

THOMAS, J. J., ROTHSTEIN, D., JENNINGS, H., CHRISTENSEN. Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si- bearing solid phases in Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 2037-2047, 2003.

UNIQUEMA. Atlox® Polymeric Surfactants: Agricultural Applications. Disponível em: <[www.uniquema.com/cpa/lit/cp4/pg2.htm](http://www.uniquema.com/cpa/lit/cp4/pg2.htm)>. Acesso em: 23/01/2006.

UTIDA, M., LOURENÇO, W., PETER, U. Influência da adição de diferentes tipos de polímeros em diferentes dosagens nas argamassas colantes. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas – VI SBTA, 2005, Florianópolis, Brasil. **Anais ...** p. 406-413.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1994.

VDZ Deutsche Zementindustrie Activity Report 2003-2005. Performance of Cement. Chapter 3. 24 p. 2005. Disponível em: [www.vez-online.de/455.html](http://www.vez-online.de/455.html). Acesso em: 20 de fevereiro de 2007.

VEKEY, R. C. e MAJUMDAR, A. J. Durability of cement pastes modified by polymer dispersions. **Materials and Structures**, v. 8, p. 315-321, 1975.

VERMA, D. K.; JOHNSON, D. M. e TOMBE, K. D. A Method for Determining Crystalline Sílica in Bulk Samples by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry. **Ann. Occup. Hyg.**, 46 (7), p.609-615, 2002.

XUEQAN, W. et al. Modification of the interfacial zone between aggregate and cement paste. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 35-40.

WACKER. Wacker Polymers. **Vinnapas Redispersible Powders Dispersions**. Folder de produtos. Alemanha: 2005. 12 p.

WALLSTROM, A. e JARNSTROM, L. The Relation Between Viscoelastic Properties of Suspensions Based on Paper Coating Minerals and Structures of the Corresponding Coating Layers. **Annual Transactions of the Nordic Rheology Society**, 12, p. 215-218, 2004.

WAN, W. C. Tiling Failures – A Chronic Problem Re-Visited. In: VIII WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY – QUALICER 2004, 2004, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Logui Impresión, 2004. p. P.GII.-49 – P.GII.-56.

WEN, J. e WILKES, G. L. Surface modification of ethylene-vinyl alcohol (EVOH ) copolymer films by the attachment of triethoxysilane functionality. **Polymer Bulletin**, v. 37, p. 51-57, 1996.

WU, K. R., ZHANG, D. e SONG, J. M. Properties of Polymer-Modified Cement Mortar Using Pre-Enveloping Method. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 425-429, 2002.

YANO, S. et al. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/tungsten trioxide hybrids. **Polymer**, v. 44, p. 3515-3522, 2003.

YANG, M., NEUBAUER, C. M. E JENNINGS, H. M. Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, p. 1-7, 1997.

YOSHIDA, K. et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1507-1513, 2002.

YOUNG, J. F. A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures. *Cem. Concr. Res.*, v. 2, p. 415-433, 1972.

YOUSUF, M., MOLLAH, A., PALTA, P., HESS, T. R., VEMPATI, R. K. e D. L. COCKE, Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of Portland cement and solidification/stabilization consequences. **Cem Concr Res**, v. 25, p. 671-682, 1995.

ZADORECKI, P. e FLODIN, P. Surface modification of cellulose fibers. I. Spectroscopic characterization of surface-modified cellulose fibers and their copolymerization with styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 30, p. 2419-2429, 1985.

ZAMPINI, D., SHAH, S. P. e JENNINGS, H. M. Early age microstructure of the paste-aggregate interface and its evolution. **J. Mater. Res.**, v. 13, p. 1888-1898, 1998.

ZATTERA, A. J. et al. Characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) residues. **Polímeros**, v. 15, p. 73-78, 2007

ZHANG, X., GROVES, G. W. e RODGER, S. A. The microstructure of cement aggregate interfaces. In: S. Mindess, S. P. Shah (Eds.), **Bonding in Cementitious Composites**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 89-95

ZWEIFEL, D., BAUMANN, R. e TRIBELHORN, U. **The impact of the new EN 12004 standard on formulation technology and raw materials for cement-based tile adhesives**. The Dow Chemical Company, 28 p. 2001. Disponível em: < <http://www.divadesign.ch/DowChemicals2.pdf>>. Acesso em : 02/10/2006.