CARLOS EDUARDO CARBONE

PASTAS DE CIMENTO BRANCO MODIFICADAS COM

DIFERENTES TIPOS DE LÁTEX

São Paulo

2012

CARLOS EDUARDO CARBONE

**PASTAS DE CIMENTO BRANCO MODIFICADAS COM
DIFERENTES TIPOS DE LÁTEX**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof.Dr.
Rafael Giuliano Pileggi

São Paulo

2012

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de novembro de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Carbone, Carlos Eduardo

**Pastas de cimento branco modificadas com diferentes tipos de látex / C.E. Carbone. -- São Paulo, 2012.
119 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1. Cimento Portland 2. Látex 3. Cinética I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II. t.

Nome: CARBONE, Carlos Eduardo

Título: Pastas de cimento branco modificadas com diferentes tipos de látex

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

*Sem o apoio e o incentivo de toda minha família e sem a compreensão pela privação do convívio,
não teria, com certeza, chegado ao fim deste caminho. A ela dedico este trabalho,
por ser o sentido maior de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o Dr. Rafael Giuliano Pileggi pela orientação, dedicação e amizade, durante todo o tempo, e por ter-me possibilitado concluir esta importante etapa de minha carreira profissional – um sonho antigo.

À Prof^a Dra. Maria Alba Cincotto e ao Prof^o Dr. Vanderley John pelo apreço e pela forma calorosa que me acolheram.

Ao amigo e colega doutorando Roberto Cesar Romano pela amizade, pela qualidade de suas sugestões e pelas incansáveis revisões, fator decisivo para a conclusão do trabalho.

Ao Hudson Santos, estagiário de engenharia, cuja atuação foi indispensável na realização criteriosa de muitos ensaios de laboratório.

Ao amigo e sócio Eng^o André de Sordi na Art-Spray, pelo apoio incondicional e pela compreensão de minha ausência na empresa por inúmeras horas.

A todos os colegas, pela amizade e alegria do convívio.

Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT pela presteza na realização de alguns ensaios.

À Panalytical pela realização de ensaios de DRX.

“Não seja escravo do seu passado. Mergulhe em mares grandiosos, vá bem fundo e nade até bem longe, e voltarás com respeito por si mesmo, com novo vigor, com uma experiência a mais que explicará e superará a anterior.”

Ralph Waldo Emerson.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Pós Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PASTAS DE CIMENTO BRANCO MODIFICADAS COM DIFERENTES TIPOS DE LÁTEX

Autor: Carlos Eduardo Carbone
Orientador: Prof.Dr. Rafael Giuliano Pileggi

A adição de látex polimérico em argamassas usadas para reparos, argamassas colantes, argamassas técnica decorativas, argamassas de impermeabilização e chapiscos de alto desempenho é pratica comum no setor de construção civil, visto que auxiliam seu desempenho no estado endurecido. As modificações do cimento Portland branco com diversos teores (de 5% a 20%) e tipos de látex (etileno vinil acetato, poliacetato de vinil versatato, estireno acrílico e estireno butadieno) resultaram em alterações no estado fresco (cinética de hidratação, cinética de consolidação, teor de ar incorporado) e no estado endurecido (resistência mecânica, elasticidade, absorção de água por capilaridade, permeabilidade ao ar e ao vapor), em muitos casos, proporcionais ao aumento de seus teores. Ao se atingir 20% de adição, em relação à massa do cimento, houve ganhos expressivos no estado endurecido das pastas, como o aumento da resistência à tração na compressão diametral, e da resistência de aderência, diminuição do módulo elástico e da absorção de água por capilaridade sem comprometer a facilidade à permeabilidade do vapor. Todavia, no estado fresco não apresentaram condições de aplicação devido à excessiva fluidez e diminuição acentuada no processo de consolidação.

Palavras-chave: cimento Portland estrutural branco, látex, estado fresco, estado endurecido.

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Pós Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

MODIFIED WHITE CEMENT PASTES WITH DIFFERENT TYPES OF POLYMERS

Autor: Carlos Eduardo Carbone
Orientador: Prof.Dr. Rafael Giuliano Pileggi

Modified Portland cement mortars have been used for repair, stickers, high-performance and finishing of facades is common practice in the construction industry, due his performance in hardened state. Additions of several latex levels (5% to 20%) and types (ethylene vinyl acetate, vinyl poliacetate versatate, styrene acrylic and styrene butadiene) resulted in changes in the fresh state (hydration kinetics, kinetic consolidation, air content) and hardened state (mechanical strength, elasticity, water absorption by capillarity, and steam permeability) and mostly the effects increase with the increase of its levels. When the Latex levels reached 20% in relation of cement were expressive gains in state hardened state, as increased tensile strength in diametral compression, and grip strength, decreased elastic modulus and water absorption by capillarity without compromising ease of vapor permeability. However, in the fresh state did not show application conditions due to the excessive fluidity and strong decrease in the consolidation process.

Key-words: white Portland cement, latex, fresh and hardened state

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	3
3	METODOLOGIA.....	4
4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
4.1	REVISÃO DA LITERATURA:.....	5
4.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL:	5
4.3	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:	5
4.4	CONSIDERAÇÕES:.....	5
4.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	5
5	REVISÃO DA LITERATURA	6
5.1	LÁTEX	6
5.1.1	<i>Látex formadores de filme</i>	<i>7</i>
5.1.2	<i>Processo de fabricação dos látex:.....</i>	<i>7</i>
5.1.3	<i>efeito de tensoativos.....</i>	<i>9</i>
5.1.4	<i>Coalescência</i>	<i>13</i>
5.1.5	<i>Fatores que afetam a coalescência.....</i>	<i>15</i>
5.2	HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	16
5.2.1	<i>Cimento Portland branco</i>	<i>21</i>
5.3	EFEITOS DA ADIÇÃO DO LÁTEX NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	21
5.3.1	<i>Interação Química</i>	<i>26</i>
5.3.2	<i>Modelo integrado de formação da co-matriz.....</i>	<i>27</i>
5.3.3	<i>Condições de cura.....</i>	<i>30</i>
5.3.4	<i>Adsorção do látex na superfície do cimento</i>	<i>31</i>
5.4	INFLUÊNCIA DOS LÁTEX NO ESTADO FRESCO	32
5.5	INFLUÊNCIA DOS LÁTEX NO ESTADO ENDURECIDO	34
5.5.1	<i>Reemulsificação</i>	<i>35</i>
6	MATERIAIS	36
7	MÉTODOS DE ENSAIOS	39
7.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	39
7.1.1	<i>Granulometria a laser</i>	<i>39</i>
7.1.2	<i>BET</i>	<i>39</i>
7.1.3	<i>Picnometria de gás He</i>	<i>40</i>

7.1.4	<i>Teor de constituinte ativo nos látex</i>	40
7.1.5	<i>Difração de Raios x</i>	40
7.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS NO ESTADO FRESCO.....	40
7.2.1	<i>Calorimetria de condução isotérmica</i>	41
7.2.2	<i>densidade e ar incorporado</i>	42
7.2.3	<i>Reometria compressiva – squeeze flow</i>	42
7.2.4	<i>Reometria oscilatória e de fluxo</i>	45
7.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS NO ESTADO ENDURECIDO.....	48
7.3.1	<i>Resistência Mecânica na pasta</i>	48
7.3.2	<i>Resistência de Aderência na argamassa</i>	49
7.3.3	<i>Módulo de elasticidade na pasta</i>	50
7.3.4	<i>Permeabilidade ao vapor de água na pasta</i>	50
7.3.5	<i>Absorção de água por capilaridade na pasta</i>	53
8	COMPOSIÇÕES AVALIADAS	56
9	PROCEDIMENTO DE MISTURA	58
10	CONDIÇÕES DE CURA	59
11	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
11.1	GRANULOMETRIA DO CIMENTO PORTLAND BRANCO (CPB)	60
11.2		60
11.3	FASES DO CIMENTO PORTLAND BRANCO (CPB)	60
11.4	TEOR DE CONSTITUINTE ATIVO DOS LÁTEX	62
11.5	AR INCORPORADO NA PASTA.....	65
11.6	SQUEEZE-FLOW	69
11.7	REOMETRIA ROTACIONAL	75
11.8	REOMETRIA OSCILATÓRIA	79
11.8.1	<i>Módulo de armazenamento elástico (G')</i>	79
11.8.2	<i>Relação entre G' e SF aos 120 min</i>	82
11.9	CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA.....	83
11.9.1	<i>Fluxo de calor</i>	83
11.9.2	<i>Calor acumulado após 72 horas de reação a 25° C</i>	86
11.9.3	<i>Relação entre a cinética de reação (componente química) e da cinética de consolidação (componente física)</i>	88
11.10	POROSIDADE.....	92
11.11	RESISTÊNCIA MECÂNICA NA PASTA.....	93
11.11.1	<i>Equalização dos resultados pela massa do cimento nas composições e densidade</i>	93
11.11.2	<i>R_{TCD} vs calor acumulado (3 dias)</i>	94
11.11.3	<i>R_{TCD} até 7 dias: Cura Seca vs Cura úmida</i>	96
11.11.4	<i>Cura mista – 28, 90 e 360 dias</i>	98

11.12	RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA À TRAÇÃO NA ARGAMASSA -28 DIAS	100
11.13	MÓDULO DE ELASTICIDADE NA PASTA – 28 DIAS	101
11.14	PERMEABILIDADE AO VAPOR NA PASTA – 28 DIAS.....	103
11.15	ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE NA PASTA – 28 DIAS	105
11.16	ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE (W) VS RESISTÊNCIA À SAÍDA AO VAPOR (S_D)	108
12	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	111
13	PROPOSTA PARA CONTINUAÇÃO DA PESQUISA	114
14	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de polimerização em emulsão (Teoria de Harkins). Em a) antes da adição do iniciador; b) Estagio I; c) Estagio II; d) Estagio III (SAYER, 1999); (HIROTA 2.009).	8
Figura 2. Representação de uma molécula de tensoativo,	9
Figura 3. Esquema da presença de cargas na cabeça do tensoativo	10
Figura 4. Influência do teor de dibutilftalato adicionado ao látex na resistência mecânica de concretos (OHAMA 1995).	11
Figura 5. Desenho ilustrativo das dimensões envolvidas nos processos de adsorção em sistema de cimento/látex/tensoativo. MERLIN (2005).	12
Figura 6. Representação esquemática dos estágios I a IV que ocorrem durante o ..	13
Figura 7. Imagens do MEV dos estágios I a IV que ocorrem durante o processo de formação de filme a partir de uma emulsão de látex (GRETZ e PLANK 2011).	14
Figura 8. Gráfico da evolução hidratação do C ₃ S: evolução do calor de hidratação e da concentração de cálcio em função do temp. Julliand, et al. (2010 apud (CINCOTTO 2011).	19
Figura 9. Modelo simplificado da formação de filme do látex com os hidratos do cimento (OHAMA 1995).	22
Figura 10. Influência do EVA no C ₃ S. À esquerda sem EVA e à direita com EVA (SILVA e MONTEIRO 2006).	24
Figura 11. A influência do EVA no C ₃ A. À esquerda sem e à direita com EVA (SILVA e MONTEIRO 2006).	25

Figura 12. Modelo integrado de formação de co-matriz de Beeldens (2003),.....	29
Figura 13. Formação da co-matriz látex/cimento onde dois agregados da argamassa estão conectados pela formação do filme do látex com adição de 10% (esq) e 15% (dir) de estireno-acrílico (KNAPEN 2007).....	30
Figura 14. Ilustração esquemática da adsorção de um látex em emulsão aniônica na superfície de hidratação das partículas do cimento. PLANK (2008).	32
Figura 15. Preparação das amostras para realização dos ensaios de calorimetria de condução isotérmica.	41
Figura 16. Período de indução, taxa de liberação e pico máximo de calor.	42
Figura 17. Representação esquemática do ensaio reológico de <i>squeeze-flow</i> identificando a condição de início e final de ensaio CARDOSO; PILEGGI; JOHN, (2005).....	43
Figura 18. Ensaio de squeeze flow realizado nas pastas cimentícias, utilizando-se punção de 1” e confinamento na amostra. Em (a) ilustra-se o início do ensaio e em (b) o final	44
Figura 19. Perfil típico de uma curva carga x deslocamento do ensaio de squeeze-flow com controle de deformação. A região I equivale à deformação elástica; região II deformação plástica ou fluxo viscoso e; III consolidação por deformação.	44
Figura 20. Reômetro AR550, TA Instruments, utilizado nos ensaios de reometria rotacional e oscilatória. Em (a) é ilustrado o equipamento, com a geometria e o adesivo texturizado, em (b) a colocação da amostra e em (c) a preparação do ensaio.....	46
Figura 21. Ilustração do ensaio de compressão diametral para determinação da resistência a tração.	49

Figura 22. Moldagem dos corpos de prova sobre substrato padrão ABCP (lado rugoso).....	50
Figura 23. Corpos-de-prova preparados para realização do ensaio dentro de camara com $T=23^{\circ}\text{C}$ e $UR=85\pm3\%$	51
Figura 24. Imersão parcial do corpo-de-prova com a face revestida em contato constante com a água e bordas seladas.....	53
Figura 25. Absorção de água por capilaridade em função da $\sqrt{t}$	54
Figura 26. Distribuição granulométrica do agregado utilizado.....	57
Figura 27. Curva granulométrica do CPB.....	60
Figura 28. DRX do CPB: em (a) a indicação dos parâmetros do ensaio, em (b) os picos das fases encontradas e em (c) os números das fichas catalográficas referentes às fases quantificadas.....	61
Figura 29. TG e DTG dos látex: em (a) os pós redispersíveis, e em (b) as emulsões	63
Figura 30. Teores de constituinte ativo informados pelos fabricantes e resultados da TG.	64
Figura 31. Teor de ar incorporado em função do teor de látex.....	66
Figura 32. Representação esquemática da formação de filme na interface ar/pasta	67
Figura 33. Curvas de Squeeze-flow aos 15 minutos de hidratação. Em (a) os diferentes teores de pós redispersíveis e em (b) os diferentes teores das emulsões.	69
Figura 34. Det.1 mostrando os deslocamentos gerados por cargas de até 1 N.....	71

Figura 35. Carga em relação ao teor de ar incorporado aos 15 minutos.	71
Figura 36. Curvas de Squeeze-flow após 2 horas de hidratação. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.	72
Figura 37. Deslocamentos finais no ensaio squeeze-flow em amostras preparadas com 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos após a hidratação. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.	74
Figura 38. Viscosidade x taxa de cisalhamento. Em (a) ilustram-se os resultados dos pós redispersíveis e em (b) das emulsões.	75
Figura 39. Tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento.	76
Figura 40. Área de histerese em (a) e tensão de escoamento das amostras em (b).	77
Figura 41. Relação entre a tensão de escoamento e o teor de ar incorporado.	79
Figura 42. Componente G' em função do tempo.	80
Figura 43. Relação entre G' x L/C aos 150 minutos.	81
Figura 44. Relação entre G' e o deslocamento final do ensaio de	82
Figura 45. Fluxo de calor em função do tempo de hidratação do cimento	84
Figura 46. Calor total acumulado após 72 h de acompanhamento da hidratação do cimento. Em (a) ilustram-se os resultados dos pós redispersíveis e em (b) das emulsões.	87
Figura 47. Calor liberado acumulado em 72 horas de hidratação em função da L/C.	87
Figura 48. Variação da componente elástica (G') em função do calor liberado.	90

Figura 49. Variação da relação: componente elástica G' /calor acumulado vs tempo.	91
Figura 50. Relação entre a porosidade total e a soma da água e do teor de ar incorporado.	92
Figura 51. Relação entre a RTCD/densidade e o calor acumulado durante a reação química do cimento. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.....	95
Figura 52. R_{TCD} aos 7 dias de cura seca e cura úmida	97
Figura 53. Influência do tipo de látex na RTCD do CPB aos 28, 90 e 360 dias	98
Figura 54. Resistência de aderência à tração em função da L/C.....	100
Figura 55. Módulo de elasticidade em função da L/C.	102
Figura 56. Módulo de elasticidade vs porosidade	103
Figura 57. Classificação das amostras quanto à permeabilidade ao	104
Figura 58. Porosidade vs a resistência de saída do vapor (S_d)	105
Figura 59. Evolução da absorção de água por capilaridade até 48 horas em amostras com 28 dias de hidratação. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.....	106
Figura 60. Coeficiente de absorção de água por capilaridade (W) em função da relação L/C, comparado com os parâmetros da norma CEN/TC 139. .	107
Figura 61. W vs S_d (KÜNZEL, KÜNZEL e HOLM 2004)	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Materiais utilizados no trabalho.	36
Tabela 2. Propriedades físicas, proporções das fases e	37
Tabela 3. Características dos látex apresentadas pelos fabricantes.....	37
Tabela 4. Estruturas químicas dos látex formadores de filme.....	38
Tabela 5. Caracterização das matérias primas.	39
Tabela 6. Caracterização das pastas no estado fresco.....	41
Tabela 7. Caracterização das e/ou argamassas no estado endurecido.....	48
Tabela 8. Saída do vapor de água (Sd) segundo (CEN/TC 139) –	53
Tabela 9. Coeficiente de absorção de água por capilaridade (W) segundo (CEN/TC139) - Paints and Coating of The European Committee for Standardization.	55
Tabela 10. Composições das pastas com relação L/C = 0%, 5%, 10% e 20%.....	56
Tabela 11. Composições das argamassas com relação L/C = 0%, 5%, 10% e 20%.	57
Tabela 12. Proporções das fases do CPB: em (a) as fases encontradas no ensaio de DRX pelo método de Rietveld; em (b) as fases informadas pelo fabricante em (%).	62
Tabela 13. Resultados da análise termogravimétrica dos látex (%).....	64
Tabela 14. Períodos de indução e aceleração das reações das composições.	84
Tabela 15. Massa de cimento composições	94

1 INTRODUÇÃO

O látex é uma emulsão estável de micropartículas poliméricas em um meio aquoso, podendo ser natural ou sintético. Quando seca, forma filme com características ligantes, impermeáveis e elevada resistência mecânica.

O cimento Portland, por sua vez, é um ligante mineral que endurece sob a ação de água, formando estrutura porosa quando seca.

Sendo assim, a interação entre as características dos látex com as do cimento permite melhorar as propriedades das composições cimentícias no estado endurecido.

A adição dos látex ao cimento surgiu na década de 20, com as primeiras patentes usando-se látex natural de borracha, em argamassas e concreto. Na década de 40 os estudos passaram a utilizar látex sintético de neoprene, éster acrílico e acetato de polivinila e desde então esses materiais são usados em várias aplicações como pavimentações, adesivos e anti-corrosivos.

Na década de 60 foi a vez de se utilizar os estireno-butadienos em argamassas e concretos modificados e houve considerável avanço em vários países, particularmente, nos EUA, Rússia, Alemanha, Japão e Inglaterra, com expressivo número de publicações incluindo patentes, livros e artigos.

Argamassas modificadas com látex passaram a ser empregadas em diversas áreas da construção civil, tais como: chapiscos, argamassas colantes, argamassas de reparos, argamassas de acabamento de fachadas, etc.

De maneira simplificada, a coalescência das partículas do látex em conjunto com a reação de hidratação do cimento dá origem à formação de uma co-matriz monolítica, com propriedades melhoradas, quando comparadas com as pastas não modificadas. (OHAMA 1995).

Todavia, se a adição do látex à matriz cimentícia for excessiva, podem surgir efeitos indesejados; no estado fresco, a elevada incorporação de ar, alta fluidez e retardo exagerado na cinética da hidratação; no estado endurecido, a elevada porosidade, retardo na resistência mecânica e, conseqüentemente, desempenho reduzido nas idades iniciais.

Por isso, é indispensável a compreensão da interação de diferentes tipos e teores de látex com o cimento, para que suas alterações não anulem ou comprometam a melhora potencial das características no estado endurecido.

Desta forma, neste trabalho foram avaliados os efeitos do tipo e teor de látex nas propriedades de pastas de cimento branco, nos estados fresco e endurecido, visando identificar a viabilidade desta proposta de formulação nas pastas e nas argamassas modificadas.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição dos látex: etileno vinil acetato (EVA); poliacetato de vinil versatato (VTV); estireno acrílico (SAE) e estireno butadieno (SBR), no desempenho reológico/mecânico de pastas formuladas com cimento Portland branco.

3 METODOLOGIA

A metodologia empregada nesta Dissertação de Mestrado consistiu na caracterização físico-química das matérias primas e avaliação do comportamento reológico e no estado endurecido de pastas de cimento aditivadas com látex. Para tanto, foram utilizadas pastas variando:

- a) Teores de adição: 5%, 10% e 20% em relação à massa do cimento; e
- b) Tipos diferentes de látex, sendo: dois em pó redispersível (etileno vinil acetato - **EVA** e poliacetato de vinil versatato - **VVV**) e dois em emulsão aquosa (estireno acrílico - **SAE** e estireno butadieno - **SBR**).

A escolha recaiu sobre estes quatro tipos devido à sua relevância, haja vista a maior utilização comercial, bem como maior presença na literatura.

Todos os ensaios foram realizados nas *pastas* de cimento, com exceção do ensaio de resistência de aderência à tração que foram realizados nas *argamassas* devido aos altos resultados encontrados na pasta, que excederam a célula de carga do equipamento utilizado, bem como provocaram rompimento do substrato.

4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação foi estruturada da seguinte forma:

4.1 REVISÃO DA LITERATURA:

Com ênfase na definição dos látex, origem, tipos, e fenômeno de sua coalescência, na hidratação do cimento e nas interações entre eles, tanto no estado fresco como no endurecido.

4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL:

Com a escolha dos materiais, descrição dos métodos e definição das premissas de formulações.

4.3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:

Com gráficos, figuras ilustrativas e considerações sobre o efeito da adição dos látex na reologia e no estado endurecido das pastas de cimento branco e quais possíveis correlações podem ser obtidas.

4.4 CONSIDERAÇÕES:

Com base nos resultados e na revisão bibliográfica apresentar um resumo das principais conclusões bem como a sugestão de pontos que podem servir como base para continuação da pesquisa no tema.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Indicando as fontes da pesquisa da literatura de cada tema e suas correlações.

5 REVISÃO DA LITERATURA

5.1 LÁTEX

O látex é uma emulsão estável de micropartículas poliméricas em um meio aquoso, podendo ser natural ou sintético. Sua polimerização resulta em macro moléculas, com massa molecular da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol, constituída pela repetição de unidades moleculares pequenas e simples (meros). Os meros, por sua vez, são espécies químicas orgânicas insaturadas provenientes do gás natural e da destilação fracionada do petróleo. Em muitos casos a repetição é linear, tanto maior quanto for a cadeia constituída por suas ligações. Em outros casos as cadeias são ramificadas ou interligadas formando redes tridimensionais. Sua unidade de repetição é geralmente equivalente ao monômero, ou do material inicial do qual é formado. O comprimento da cadeia polimérica é definido pelo número de unidades de repetição na cadeia (*grau de polimerização*) e sua massa molecular é dada pelo produto entre a massa molecular da unidade de repetição e o grau de polimerização (BILLMEYER 1985).

Os látex são resultados de uma reação de:

- a) *Polimerização*, quando constituídos por um só monômero;
- b) *Copolimerização*, quando constituídos por mais de um monômero (ABRAFATI 2006).

Os látex podem ser divididos em:

- a) *Termofixos ou termorrígidos*, quando suas cadeias são ramificadas, e para os quais, o "endurecimento" (polimerização ou cura) é consequência de uma reação química irreversível. São muito estáveis às variações de temperatura e, uma vez formados, não mais se fundem, e portanto, não são objeto de estudo neste trabalho.
- b) *Termoplásticos*, que, a uma dada temperatura, apresentam alta viscosidade podendo ser conformados e moldados. Isto acontece porque as cadeias macromoleculares dos termoplásticos se encontram ligadas por forças de van der Waals ou por ligações de hidrogênio que se

quebram por ação do calor, fundindo o material. Podem se fundir diversas vezes, e alguns podem até se dissolver em vários solventes.

- c) *Elastômeros*, são uma classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos: não se fundem, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos, e comumente conhecidos como borrachas.

5.1.1 LÁTEX FORMADORES DE FILME

A modificação do cimento com látex é baseada nos tipos elastoméricos e termoplásticos por formarem filmes contínuos quando secam. Quando coalescem, os látex formadores de filme, utilizados neste trabalho, não formam ligações cruzadas, ocorrendo somente alteração do seu estado físico e, portanto, não perdem sua capacidade de mover-se como cadeias individuais. Assim, quando em contato com a água ou umidade prolongada podem reemulsionar, o que seria prejudicial aos sistemas cimentícios modificados com látex (GENT 2.001).

5.1.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS LÁTEX:

Existem dois processos de fabricação de látex para adição em sistemas cimentícios, discutidos em seguida:

a) Emulsão (base água)

Polimerização em emulsão é um sistema polifásico no qual se encontra uma fase fragmentada (fase dispersa) dentro de outra contínua. Um sistema de polimerização em emulsão aquosa, usualmente, contém: monômeros, tensoativos, biocidas, secantes e iniciador da reação solúvel na fase aquosa, ou outros constituintes que conferem propriedades especiais ao produto final. A reação é iniciada pelo ataque dos radicais livres, gerados pela decomposição do iniciador, ao monômero (insolúvel em água). O produto final consiste numa emulsão coloidal de látex finamente dividido, onde a distribuição de partículas é controlada pelo tipo e concentração dos emulsificantes empregados (ANTUNES 2.007) e (HIROTA 2.009).

Os tensoativos são indispensáveis nos processos de polimerização em emulsão haja vista a necessidade de se efetuar a mistura de uma matéria-prima polar em

água (apolar). A quantidade de água utilizada determina o teor de sólidos do produto final e tem também a função de liberar o calor de exotermia da reação de polimerização. O produto final, em geral, apresenta teor de constituinte ativo entre 45% e 55% (DALTIM 2011).

De acordo com a Teoria de Harkins (1945) ilustrada na Figura 1, inicialmente, o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo tensoativo, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa (a). Com a adição de iniciador solúvel na fase aquosa a polimerização se inicia e surge uma nova fase: as partículas de látex (nucleação micelar) inchadas por monômero e estabilizadas por emulsificante (b). No decorrer da reação, uma quantidade crescente de emulsificante é requerida para estabilizar as partículas de látex em crescimento, até o esgotamento das micelas indicando o final do período de nucleação micelar (c). Finalmente, as gotas de monômero também desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero dissolvido nas partículas de látex (d). Nesta última etapa, como a concentração de monômero nas partículas decresce, ocorre um aumento da viscosidade (efeito gel) que promove um aumento do número médio de radicais por partícula e, conseqüentemente, resulta no aumento da velocidade de polimerização (HIROTA 2.009).

Figura 1. Etapas de polimerização em emulsão (Teoria de Harkins). Em a) antes da adição do iniciador; b) Estágio I; c) Estágio II; d) Estágio III (SAYER, 1999); (HIROTA 2.009).

b) Pó redispersível

Em geral, os látex em pó redispersíveis são fabricados em duas etapas:

- a) **1ª etapa:** é feita a polimerização em emulsão, descrita acima.
- b) **2ª etapa:** A emulsão é seca através de sua pulverização numa torre aquecida para se obter os pós de látex. São adicionados sílica e carbonato de cálcio ao pó do látex durante ou após a pulverização de secagem como pontos de nucleação e evitar aglomeração (empelotamento) do pó durante o armazenamento (OHAMA 1995). O produto final, em geral, apresenta teor de constituinte ativo de 75% a 85%.

Devido à ação dos tensoativos utilizados no processo de emulsão e secagem, quando o látex 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 μm (MANSUR e MANSUR 2006).

5.1.3 EFEITO DE TENSOATIVOS

Em ambos os casos descritos acima, a adição de tensoativos na fabricação dos látex se faz necessária, devido à necessidade de se compatibilizar, em uma emulsão, compostos sem afinidade, pela alteração da tensão superficial.

Um tensoativo é uma espécie química cuja molécula tem um grupo hidrofílico e um grupo hidrofóbico ou lipofílico, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Representação de uma molécula de tensoativo,

Uma de suas propriedades fundamentais é a tendência forte para adsorver em superfícies ou interfaces. Uma vez adsorvida na superfície, estas moléculas produzem uma notável diminuição da tensão superficial (SALAGER 1998).

Dependendo do tipo de tensoativo utilizado durante a sua produção, podem ser classificados de acordo com o grupo ionizável, conforme Figura 3.

Figura 3. Esquema da presença de cargas na cabeça do tensoativo

A seleção correta do tensoativo é crítica para o desenvolvimento de qualquer processo de polimerização em emulsão, pois deve: (i) permitir uma rápida taxa de polimerização; (ii) minimizar a formação de aglomerados na emulsão e incrustações no reator; e (iii) evitar uma viscosidade excessivamente elevada durante a polimerização, mantendo ou mesmo melhorando as propriedades do produto final, tais como resistência, brilho, e absorção de água (DALTIM 2011).

Exemplos de tensoativos normalmente usados em polimerização em emulsão incluem ácidos graxos, lauril sulfato de sódio e alfa-olefina sulfonada. Dos tipos de tensoativos existentes, os aniônicos são os mais utilizados, porém misturas de dois grupos são, também, frequentes, desde que não sejam entre aditivos aniônicos e catiônicos. Neste caso específico há aglutinação devido à diferença das cargas. A otimização do teor dos tensoativos é de grande importância porque, geralmente, diminui a possibilidade de efeito adverso nas propriedades físicas do látex resultante (DALTIM 2011).

Os tensoativos, mesmo em pequenas concentrações, reduzem de forma considerável a tensão superficial da água ou a tensão interfacial de dois líquidos não miscíveis entre si. Assim, uma suspensão ideal deve ser elaborada de modo que após o processo de agitação ocorra a emulsão da fase sólida na líquida de maneira fácil e que o sistema permaneça estável, livre de sedimentação (SILVA, PONZETTO e ROSA 2003).

Geralmente a estabilidade da emulsão dos látex é melhorada quando se aumenta o teor de tensoativos selecionados como dispersante e estabilizador. O látex estabilizado pode se dispersar efetivamente sem que haja coagulação durante a sua adição. Por outro lado, o seu excesso pode provocar efeito contrário nas propriedades das argamassas e concretos devido; ao excesso de ar incorporado; à diminuição da cinética de hidratação do cimento; e redução da resistência do filme do látex.

A Figura 4 mostra a influência do tensoativo *dibutilftalato* em algumas propriedades dos concretos modificados por látex. Neste caso, o aumento da quantidade do tensoativo no látex, resultou na redução da resistência mecânica dos concretos. Possivelmente este fato ocorreu devido à maior incorporação de ar durante a mistura (OHAMA 1995).

Figura 4. Influência do teor de dibutilftalato adicionado ao látex na resistência mecânica de concretos (OHAMA 1995).

Os tensoativos, além de promoverem a afinidade entre fases, auxiliam a emulsão através da separação das partículas devido ao seu efeito eletrostático, estérico ou uma combinação de ambos (eletroestérico) (DALTIM 2011).

Quando se modifica o cimento com látex, que utilizam os tensoativos no processo de fabricação, estes últimos adsorvem na superfície do cimento, separando suas

partículas e, como consequência, alteram a cinética de hidratação. A Figura 5 apresenta a ilustração das dimensões envolvidas no processo de adsorção em sistema de cimento/látex/tensoativo (MERLIN 2005). Em: (i) o diâmetro das partículas de silicato (5000 nm); (ii) o diâmetro das partículas de látex (120 nm); (iii) a espessura da camada hidrofílica estérica dos tensoativos sobre as partículas de látex (5 nm) com uma carga negativa de superfície incorporado profundamente na coroa e (iv) o comprimento teórico da camada de Debye com a indicação da dupla camada de íons Ca^{2+} sobre as partículas de silicato (2 nm).

Figura 5. Desenho ilustrativo das dimensões envolvidas nos processos de adsorção em sistema de cimento/látex/tensoativo. MERLIN (2005).

De acordo com o Modelo de Merlin, para que ocorra a hidratação do cimento é necessário o contato íntimo das moléculas da água com os seus grãos. Todavia, as moléculas de tensoativos, podem formar uma camada ao redor dos grãos de cimento, em que a extremidade hidrofóbica da sua molécula está em contato com a superfície do cimento, e sua cabeça hidrófila se orienta para a superfície polar (água). Nesta orientação suas moléculas são certamente menos empacotadas ou menos organizadas em comparação com a estrutura de um látex e, assim, elas podem também bloquear parte do contato das moléculas de água da superfície de grãos de cimento. Isso pode explicar o menor grau de hidratação nas pastas e

argamassas modificadas com látex, onde uma quantidade abundante de tensoativo está presente ZIVICA (apud OHAMA, 1995) e (WANG 2005).

5.1.4 COALESCÊNCIA

Os látex, em emulsão aquosa ou em pós já redispersos, apresentam suas partículas separadas pelo meio aquoso e seus tensoativos. Quando a água evapora, as partículas se aproximam e ocorre a união de duas ou mais parcelas de uma fase em prol da formação de uma única (filme). Este processo está associado ao movimento Browniano e à tensão interfacial água-ar, fazendo com que as forças de capilaridade e resistência à deformação atuem predominantemente sobre as partículas. Quando a força de capilaridade é superior à força de resistência à deformação, acontece a formação do filme (DRAGNEVSKI e DONALD 2008).

A Figura 6 apresenta esquematicamente, a partir de uma emulsão de látex, os estágios que ocorrem durante o processo de formação de filme, em uma emulsão de látex.

Figura 6. Representação esquemática dos estágios I a IV que ocorrem durante o processo de formação de filme a partir de uma emulsão de látex (GRETZ e PLANK 2011).

Estágio I: o látex em uma emulsão aquosa com suas partículas dispersas.

Estágio II: Com o início da remoção da água ocorre um adensamento das partículas.

Estágio III: A contínua evaporação da água em temperaturas acima da temperatura mínima de formação de filme (TMFF) causa a deformação das partículas e a consequente interdifusão do látex, onde suas esferas atingem uma forma hexagonal.

Estágio III*: As membranas das partículas se rompem e se dá o início da formação do filme.

Estágio IV: o processo de formação de filme da emulsão aquosa do látex é completado aproximadamente após 4h, e surge um filme de látex contínuo (GRETZ e PLANK 2011).

A Figura 7 apresenta micrografias eletrônicas de varredura onde se pode melhor visualizar o fenômeno da coalescência. A evaporação da água se inicia e faz com que as partículas entrem em contato estreito umas com as outras:

Figura 7. Imagens do MEV dos estágios I a IV que ocorrem durante o processo de formação de filme a partir de uma emulsão de látex (GRETZ e PLANK 2011).

Em (a) a imagem mostra que a forma das partículas não é sempre regular, e que existem defeitos e contornos de grãos, no entanto, as partículas de látex ainda exibem formas esféricas, e praticamente nenhuma deformação ocorreu.

Em (b) a imagem mostra que as partículas estão, ainda, rodeadas por seus halos brilhantes, indicando que a água residual ainda é captada pelas superfícies hidrofílicas das esferas do látex. Na superfície dessas partículas é observada a significativa segregação dos tensoativos e eletrólitos. A contínua evaporação da água em temperaturas acima do TMFF causa a deformação das partículas e a consequente interdifusão do látex. As esferas do látex atingem uma forma hexagonal e formam uma matriz ordenada semelhante à colméia de abelhas. Os látex são hidrofóbicos por natureza, mas as partículas são separadas por membranas hidrofílicas existentes na sua superfície devido à presença dos tensoativos. A coalescência das partículas pode ocorrer somente após a remoção dessas camadas hidrofílicas, permitindo o contato direto entre duas partículas adjacentes e um filme de látex contínuo pode ser formado pela interdifusão das cadeias do látex.

Em (c) o látex está na fase III * e IV do processo de formação parcial do filme. Novamente, pode-se observar uma matriz de esferas de látex densamente compactadas.

Em (d) o processo de formação de filme da emulsão aquosa do látex é completado aproximadamente após 4h, surgindo um filme de látex contínuo (GRETZ e PLANK 2011).

5.1.5 FATORES QUE AFETAM A COALESCÊNCIA

Segundo a Abrafati (2.006), a ocorrência da coalescência depende da:

- a) Temperatura de transição vítrea (T_g) - temperatura na qual o látex passa do estado vítreo ou quebradiço para o estado dúctil, onde as cadeias poliméricas estão desordenadas e possuem maior mobilidade. Essa mobilidade dá origem à maior ou a menor elasticidade, o que irá afetar as propriedades do filme formado. A massa molar dos látex (tamanho das cadeias) afeta decisivamente a temperatura de transição vítrea, visto que

cadeias menores apresentam maior mobilidade que cadeias maiores. As transições que ocorrem durante a temperatura de transição vítrea é resultado da habilidade das cadeias de se deslocarem com a quantidade de energia fornecida nessa faixa específica de temperatura. Quanto maior a magnitude das ligações entre cadeias, maior será a quantidade de energia necessária a permitir que as cadeias se tornem livres para efetuar as transições. Dessa forma, látex que apresentam ligações mais fortes entre cadeias, possuem temperaturas de transição vítrea maiores.

- b) Temperatura mínima de formação de filme (TMFF), abaixo da qual a película não é obtida de forma adequada. A TMFF depende da composição, da temperatura de transição vítrea do látex (T_g) e da presença de plastificantes, coalescentes, etc., fundamentais para a boa formação da película.
- c) Secagem - A água é eliminada do sistema por evaporação (fenômeno da superfície) e pela absorção do substrato que está sendo revestido. Os látex estudados neste trabalho, quando secam, não formam ligação cruzada e podem reemulsionar em presença de água ou umidade elevada e constante.
- d) Tamanho de partículas - influi na formação de filme, pois afeta o fenômeno da capilaridade.

5.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Por ser um produto multifásico, obtido a partir de argila e calcário (clínquer) com adição de gipsita, é composto pelas fases principais: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF e por isso, dependendo de suas proporções, se hidratam em velocidades diferentes (METHA e MONTEIRO 2008).

A formação de produtos hidratados a partir dos respectivos constituintes anidros ocorre pela incorporação de íons OH^- à sua estrutura cristalina. Três características são fundamentais em suas propriedades: a solubilidade de cada um dos seus constituintes; a área específica; e a reatividade das fases do clínquer. Os ligantes inicialmente dissolvem-se até a saturação, e quanto maior a reatividade, mais rapidamente se inicia a interação e formação dos produtos, como também, quanto

maior a área superficial, maior o contato entre os reagentes água-ligante, com favorecimento da taxa de reação (CINCOTTO 2011).

No contato do cimento com a água todas as fases iniciam a sua solubilização e os íons formados contribuem para a alcalinidade e atividade iônica da suspensão aquosa. A hidratação se inicia e prossegue controlada por diversos fenômenos que atuam em momentos diferentes, ao longo da sua evolução: a dissolução das fases do cimento, a nucleação dos primeiros produtos hidratados, a difusão dos reagentes aos núcleos de reação e o crescimento dos produtos, a qual pode ser limitada pelo espaço disponível entre as partículas em suspensão aquosa. As reações são simultâneas, mas cada uma com cinética própria e energia correspondente liberada (CINCOTTO 2011).

Os aluminatos se hidratam mais rapidamente e são responsáveis pelo enrijecimento e pega (solidificação) de uma pasta de cimento. A reação de C_3A com água é imediata. Hidratos cristalinos, tais como C_3AH_6 , C_4AH_{19} e C_2AH_8 , formam-se rapidamente, com liberação de uma grande quantidade de calor de hidratação. A menos que a rápida reação de hidratação C_3A seja abrandada por alguns meios, o cimento Portland será inútil para a maioria dos fins de construção. Isso geralmente é feito pela adição da gipsita. Portanto, para fins práticos não são as reações de hidratação de C_3A sozinho, mas a hidratação do C_3A na presença da gipsita é que é importante. Os silicatos, que são a maioria, se hidratam depois e têm predominância nas características de endurecimento (METHA e MONTEIRO 2008).

A interação com a água será mais extensa, quanto mais facilmente as partículas se deixarem molhar, e a contribuição do cimento é tanto mais eficiente para as propriedades dos materiais cimentícios quanto mais dispersas estiverem as suas partículas, que se encontram agregadas devido às cargas eletrostáticas de superfície, neutralizadas quando qualquer aditivo adicionado tem ação dispersante. O que dificulta a molhagem é a tensão superficial da água, neutralizada pela adição de um aditivo tensoativo (CINCOTTO 2011).

Dois mecanismos de hidratação foram propostos e por estudos de microscopia eletrônica nota-se que:

- a) Nos estágios iniciais as reações são rápidas, por dissolução-precipitação, que envolve a dissolução dos compostos anidros, a formação de hidratos em solução e, devido à sua baixa solubilidade, a precipitação;
- b) Nos estágios posteriores as reações se completam mais lentamente, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, ocorre o mecanismo topoquímico (reação sólido-umidade ambiente), onde as reações acontecem por difusão da umidade ambiente para o seu interior, o que depende da porosidade da pasta (METHA e MONTEIRO 2008).

O clínquer é produzido à elevada temperatura e resfriado bruscamente, retendo cada fase uma energia acumulada. A reação com a água é espontânea com liberação de calor, sendo essa reatividade diferenciada para as diferentes fases. O calor liberado é a soma do calor de dissolução e da reação com a água. A interação clínquer-sulfato de cálcio-água é característica para cada cimento Portland comum ou composto, avaliada pela medida do calor de hidratação liberado, em função do tempo, por método isotérmico, uma vez que há aceleração das reações se o calor não é retirado do sistema (CINCOTTO 2011).

Durante a hidratação, quantidades consideráveis de calor são liberadas, visto que as reações são exotérmicas e dão indício de sua reatividade (METHA e MONTEIRO 2008).

A calorimetria isotérmica é a que tem sido comumente empregada no acompanhamento das reações químicas do cimento, pois permite comparar a reatividade e a influência de parâmetros como temperatura, finura, presença de adições e de aditivos e seus teores, e relacionar esses dados com propriedades reológicas. A medida do fluxo de calor é contínua e como resultado tem-se a curva discreta de calor liberado e a curva de calor acumulado (CINCOTTO 2011).

Cada tipo de cimento puro apresenta a sua própria curva de liberação de calor, sendo sua 'identidade', mas independente disso, o que é senso comum é que o desenvolvimento da hidratação passa pelos estágios apresentados na Figura 8.

Figura 8. Gráfico da evolução hidratação do C3S: evolução do calor de hidratação e da concentração de cálcio em função do tempo (JULLIAND et al. apud CINCOTTO, 2011)

A etapa I, chamada de pré-indução, apresenta um pico intenso de liberação de calor de alguns minutos, correspondente à molhagem das partículas, neutralização das cargas elétricas superficiais e de início da solubilização do silicato e pelo crescimento da concentração de cálcio. Logo em seguida, o calor liberado diminui drasticamente indicando diminuição de reação, mas sem atingir o valor zero. (DAMIDOT e NOMAT apud CINCOTTO, 2011). Nesta etapa também começa a formação do C-S-H (Silicato de Cálcio Hidratado), e agulhas de etringita. Há também a formação de um gel amorfo rico em aluminatos na superfície dos grãos de cimento devido à dissolução de íons C_3A e C_4AF (TAYLOR 1997).

Na etapa II, o pico diminui drasticamente devido ao gel amorfo, que retarda as reações, sendo chamado de período de indução, que pode durar até 3 horas dependendo da taxa de dissolução do gel. A etapa de dissolução lenta, que corresponde ao período de dormência ou período de indução, se inicia quando a concentração de cálcio na solução passa da saturação à supersaturação, como ilustrado na Figura 8. Julliand et al. (2010), evidenciaram que a dissolução se dá, preferencialmente, nos defeitos superficiais do C_3S , resultantes do resfriamento brusco ao qual é submetido no seu processo de síntese. Uma vez dissolvidas as irregularidades superficiais, a taxa de dissolução diminui, assim como o aumento na concentração de cálcio. O grau de saturação da solução tem, portanto, influência crítica na taxa de dissolução da alita (CINCOTTO 2011).

Na etapa III, a rápida elevação do fluxo de calor, resultado da nucleação e crescimento do C-S-H, e, que, conseqüentemente, depende do número de pontos superficiais ativos de nucleação. Inicia-se no final do período de indução e se prolonga por algum tempo após o ponto máximo de liberação de calor; a solução está supersaturada em cálcio e a precipitação da Portlandita é simultânea à do C-S-H. Como a dissolução nessa fase se dá na superfície de contato das partículas com a água, a taxa de hidratação e o fluxo de calor são diretamente proporcionais à área superficial específica total (SCRIVENER, 1984; TAYLOR, 1997; COSTOYA et al. 2007 apud CINCOTTO, 2011).

Na etapa IV, após o ponto máximo do pico de aceleração, as partículas menores já se hidrataram, o C-S-H preencheu os espaços vazios, a água disponível para a hidratação diminuiu, e o seu contato com as partículas anidras é dificultada, iniciando-se o período de desaceleração da reação. Não há ainda um mecanismo que explique essa acentuada desaceleração na velocidade. O que os estudos comprovam é que esse período não está associado ao mecanismo de difusão da solução através do C-S-H precipitado para dar continuidade à dissolução do anidro (CINCOTTO 2011).

As fases do clínquer dissolvem-se na água, cada uma com uma cinética própria. A água é fracamente dissociada em íons H^+ e OH^- e, sendo bases fracas, reagem com o íon H^+ liberando o íon OH^- , conferindo alcalinidade à solução, sendo pois, uma reação química de hidrólise. Na hidratação do cimento todas as fases em dissolução contribuem com íons para a saturação, dependendo do seu produto de solubilidade. De todos os íons presentes, irão combinar os que podem formar uma nova fase insolúvel, isto é, menos solúvel que a fase anidra. No caso do cimento, o precipitado forma-se ao redor das partículas anidras, e à medida que elas vão sendo envolvidas, a taxa de dissolução é dificultada, e a taxa de formação do produto diminuída. Por outro lado, a água é consumida na formação dos hidratos diminuindo a quantidade disponível para dar continuidade à dissolução dos anidros. A capacidade dissolvente da água diminui com o aumento da sua atividade iônica, para a qual contribuem os íons sulfato, sódio e potássio (CINCOTTO, 2011).

5.2.1 CIMENTO PORTLAND BRANCO

A cor cinza do clínquer de cimento Portland comum é devido à presença de ferro. Assim, ao reduzir o teor de ferro do clínquer, cimentos de cores claras podem ser produzidos. Quando a presença do ferro (Fe_2O_3) no clínquer corresponde a menos de 0,5%, a cor do clínquer é geralmente branca. Estas condições são alcançadas na fabricação do cimento Portland branco (CPB), utilizando, como matérias-primas, argila e carbonato isentos de ferro, moinhos de bola especial com revestimentos cerâmicos para moer a mistura cru e combustíveis mais limpos, como gás, (METHA e MONTEIRO 2008), além da adição de carbonato de cálcio (até 25% segundo a NBR 12.989).

O carbonato de cálcio participa das reações de hidratação desde o início. Sendo de elevada finura, favorece a nucleação e crescimento dos cristais de C-S-H, que se adensa com a evolução da hidratação (ZANCHETTA e QUARCIONI, 2011 apud CINCOTTO 2011).

5.3 EFEITOS DA ADIÇÃO DO LÁTEX NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

O látex e o cimento são dois ligantes e quando interagem dão origem a formação de uma *co-matriz*. Ohama (1995), propôs este modelo conforme apresentado na Figura 9. A hidratação do cimento, geralmente, precede o processo de formação de filme do látex. Com o seu início ocorre a diminuição da água livre no sistema e as partículas de látex que estão perto dele coalescem em filmes contínuos, resultando uma fase (co-matriz), que é produto da interação do gel da hidratação do cimento com a formação do filme do látex (OHAMA 1995).

Figura 9. Modelo simplificado da formação de filme do látex com os hidratos do cimento (OHAMA 1995).

A estrutura de poros dos cimentos modificados por látex é influenciada pelo tipo de látex utilizado, bem como pela proporção látex-cimento (L/C). O volume de poros tende a decrescer com o aumento da relação L/C o que contribui para a redução da permeabilidade e resistência à carbonatação (OHAMA 1995).

A incorporação de látex acrílicos ao cimento Portland retarda significativamente a sua hidratação devido à:

- a) sobreposição do látex ("pele") sobre os grãos de cimento o que restringe o acesso da água para o cimento;
- b) a adsorção de tensoativos para a superfície dos grãos de cimento; e
- c) a interação dos látex com os íons Ca^{2+} na fase fluida que afetam a nucleação do Ca(OH)_2 . (SU, BIJEN e LARBI 1991)

A formação do filme do látex pode acontecer a partir do momento que duas de suas gotas têm energia suficiente para superar as forças de repulsão proveniente da superfície. Isto acontece quando a temperatura é alta o suficiente para causar o movimento Browniano, ou se forças adicionais estão trabalhando na superfície do líquido, tais como forças capilares devido à retirada da água durante a hidratação do

cimento, então, duas gotas podem chegar perto umas das outras, unirem-se e formar uma película de látex. Este processo pode ocorrer simultaneamente com o mecanismo de hidratação do cimento, especialmente em caso de condições secas de cura. Portanto, o encapsulamento parcial ou total de hidratos de cimento é possível, e retarda a evolução da hidratação (BEELDENS 2002).

A influência da modificação do cimento por látex é dupla. Devido à presença de tensoativos na fabricação dos látex nota-se o retardo da hidratação do cimento. Por outro lado, devido à formação de filme ou devido à interação entre os hidratos de cimento e as partículas de látex, nota-se o aumento da resistência da matriz aglutinante (BEELDENS 2002).

Gemert e Knapen (2004) e Silva e Monteiro (2006) utilizando a técnica de microscopia através da transmissão de raios-X moles estudaram a influência do látex EVA na hidratação do cimento. A Figura 10 ilustra seu efeito na hidratação da fase C_3S .

Figura 10. Influência do EVA no C_3S . À esquerda sem EVA e à direita com EVA (SILVA e MONTEIRO 2006).

As partículas do EVA tendem a concentrar-se em torno dos grãos de C_3S durante a hidratação. As partículas do látex, que são menores de 1 μm de diâmetro, agem como pontos de nucleação de C–S–H na solução. A cinética global de hidratação do C_3S é altamente retardada pelo látex.

A Figura 11, por sua vez, mostra a influência do látex EVA na fase C_3A .

Figura 11. A influência do EVA no C_3A . À esquerda sem e à direita com EVA (SILVA e MONTEIRO 2006).

É evidente que o EVA tem um efeito mais forte de alteração sobre a hidratação do C_3A do que do C_3S (comparação entre a Figura 10 e a Figura 11). Em amostras de C_3A , o EVA impediu a formação de cristais de etringita durante as primeiras horas de hidratação, e uma nuvem de partículas pequenas concentra-se em torno dos grãos de C_3A hidratado. A adição do EVA ao cimento afeta a hidratação do C_3S e C_3A

desde os primeiros minutos após a mistura, ao retardar a cinética de hidratação e ao afetar a morfologia dos hidratos (SILVA e MONTEIRO 2006).

5.3.1 INTERAÇÃO QUÍMICA

Existem duas teorias sobre a forma de interação das emulsões de látex com cimento. Uma parte dos pesquisadores (SAKAI, SUGITA, 1995; SU, 1995; RILEY, RAZL, 1974 apud SILVA e Monteiro 2006) postula que não ocorre interação química. Argamassas e concretos contendo látex, segundo esta teoria, apresenta a formação de uma co-matriz monolítica a partir da matriz polimérica e da matriz do cimento hidratado.

A segunda teoria afirma que, além da interação física, existe uma interação química das partículas dos látex reativos com o cimento em hidratação, resultando na formação de compostos complexos e na modificação da composição e da morfologia das fases hidratadas (SILVA e MONTEIRO 2006). Para Ohama (1998) as reações químicas podem acontecer entre as superfícies dos látex reativas e íons ou superfícies de fases sólidas de cimento hidratado.

Entretanto, o mecanismo de interação química ainda não foi totalmente compreendido, havendo muitas discrepâncias entre as conclusões de diversas pesquisas.

O EVA apresenta em sua composição o grupo acetato de vinila que, segundo Ohama (1998), sofre a hidrólise quando disperso em meio alcalino, formando álcool polivinílico. Em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como é o caso da água do poro de pastas de cimento, o ânion acetato liberado na hidrólise alcalina $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ se combina com os íons Ca^{2+} liberados na dissolução das fases anidras do cimento. O produto desta interação é o acetato de cálcio $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, por consumir Ca^{2+} da solução e provavelmente também por ser adsorvido sobre as partículas anidras. Sendo assim o EVA causa o retardo das reações de hidratação do cimento (SILVA e ROMAN 2002).

Gretz e Plank (2011) utilizaram um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para investigar como a formação do filme é retardada significativamente; quando a

emulsão de látex SBR está presente na solução de poros de cimento e concluíram que este efeito pode ser atribuído à adsorção de íons Ca^{2+} na superfície das partículas de látex aniônicos e na interface das fases secundárias. Esta camada de íons Ca^{2+} adsorvidas dificulta a interdifusão das macromoléculas e subsequentemente a formação do filme de látex.

Larbi e Bijen (1990) estudaram o mecanismo de interação de três látex (SBR, acrilato de estireno e cloreto de polivinilideno) com os produtos de hidratação do cimento Portland. Os dados obtidos das soluções de poros da pasta de cimento, seguido imediatamente por análises químicas da solução límpida, mostraram que a interação ocorre entre os látex e os íons Ca^{2+} , SO_4^{2-} , e OH^- lançados pelo cimento durante a hidratação.

O mecanismo de interação entre os íons Ca^{2+} , e os látex é iniciado pela hidrólise alcalina dos grupos carboxilato desses látex. Esta reação, denominada “saponificação” torna possível para os radicais de carboxila de látex acrílicos “capturar” os íons Ca^{2+} , da fase líquida da pasta enquanto íons SO_4^{2-} tornam-se “presos” no último (LARBI e BIJEN 1990).

Para caracterizar a saponificação do EVA no cimento, dois processos foram considerados: a hidrólise de cimento, que fornece o ambiente básico para o saponificação; e a hidrólise do EVA em condições muito alcalinas do cimento ($\text{pH} \sim 13$). Nesta condição, o EVA hidrolisa parcialmente as unidades de acetato de vinila do EVA, produzindo um terlátex, poli (etileno–vinil acetato–vinil álcool) e o sal de acetato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Para que a hidrólise do EVA possa começar, a hidratação do C_3S deve fornecer o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ necessário (SILVA e MONTEIRO 2006).

5.3.2 MODELO INTEGRADO DE FORMAÇÃO DA CO-MATRIZ

A mútua influência entre os hidratos de cimento e as partículas de látex é apresentada em um modelo integrado de formação de estrutura proposto por Beeldens-Ohama-Van Gemert (2003). O modelo é baseado no modelo de três etapas conforme proposto por Ohama (1998), mas salienta o posicionamento dos

mecanismos sobre a escala de tempo, condições de cura e a interação entre os diferentes componentes. As conclusões estão fundamentadas por imagens obtidas com um microscópio eletrônico de varredura ambiental na Universidade de Dresden (SCHORN e SCKIEKEL 2001).

Passo 1: Imediatamente após a mistura, as partículas de cimento e as partículas do látex são dispersas na água. A dissolução e precipitação dos compostos hidratados do cimento tem lugar, o que resulta em uma solução alcalina do poro.

Passo 2: Uma parte das partículas de látex é disposta na superfície dos grãos de cimento e dos agregados. A relação látex-cimento determina a quantidade de látex presente na solução dos poros e na superfície do agregado. Parte das partículas de látex pode se unir em uma película contínua. Parcial ou completamente o filme de látex pode envolver um grão de cimento, o que resulta em um atraso ou até mesmo uma parada completa da hidratação de grãos de cimento.

Passo 3: Consiste na hidratação do cimento, floculação do látex e, possivelmente, a coalescência de látex em um filme. Os processos que ocorrem dependem das condições de cura. Se não houver um período de cura seca, a formação integral do filme é retardada. Em um período de cura seca ocorre a formação da película do látex, que influencia o processo de hidratação do cimento, bem como o desenvolvimento. Na fase líquida em massa, hidratos precipitados estão presentes, que formam um produto combinado orgânico e inorgânico. As frações de diferentes tipos de produto formado dependem da relação L/C utilizada.

Passo 4: A etapa final, apresenta a hidratação e formação final do filme. Através de hidratos de cimento, há contínua formação de um filme de látex enquanto a água ainda é removida da solução dos poros. As partículas de látex ainda presente na emulsão, são restringidas aos poros capilares e as interfaces dos agregados e dos látex-cimento. Esta é a parte que contribui mais para a elasticidade e resistência final. A continuidade da fase látex através da matriz aglutinante é mais acentuada no caso de uma maior relação L/C. No caso da TMFF da emulsão de látex ser muito mais elevada do que a temperatura de cura, as partículas do látex não podem unir-se em uma película contínua, mas permanecem como partículas isoladas.

As diferentes etapas do modelo são apresentadas na Figura 12.

Figura 12. Modelo integrado de formação de co-matriz de Beeldens (2003), fundamentado em imagens de Schorn & Schiekel (2001).

Após a etapa 4, a co-matriz, látex-cimento, é formada, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13. Formação da co-matriz látex/cimento onde dois agregados da argamassa estão conectados pela formação do filme do látex com adição de 10% (esq) e 15% (dir) de estireno-acrílico (KNAPEN 2007).

5.3.3 CONDIÇÕES DE CURA

O modelo integrado de formação da co-matriz proposto por Beeldens-Ohama-Van Gemert (2003) pode ser aplicado de acordo com as diferentes condições de cura. Beeldens (2002) concluiu que as condições ideais para o desenvolvimento de resistência são:

- a) um período de cura úmida, seguido de
- b) um período de cura seca.

Quanto mais longo for o período de cura úmida, maior será a resistência final, contanto que haja a introdução de um período de cura seca. Isto significa que a hidratação do cimento ocorre num período onde a formação de filme é limitada. Portanto, as partículas do látex permanecem na solução dos poros e uma quantidade maior de suas partículas será incorporada à película contínua.

Se o período de cura seca for introduzido mais cedo no processo, a formação de filme começará mais cedo e simultaneamente com a hidratação do cimento, resultando em um grande encapsulamento de hidratos de cimento, bem como a incorporação da fase látex em hidratos precipitados a partir da solução dos poros.

A umidade relativa ambiente tem uma grande influência sobre a formação de filme e especialmente sobre a taxa de secagem. Quanto maior a umidade relativa ambiente, mais baixa será a taxa de secagem. Isso influencia em grande medida a temperatura

de formação de filme da emulsão. Quanto mais baixa a taxa de secagem, menor a quantidade de energia necessária para as partículas de látex unirem-se formando uma película contínua.

A hidratação do cimento também é retardada pelo fato de que a água fica retida na superfície das partículas de látex, devido à presença de tensoativos. A influência aumenta com o aumento da relação L/C.

O modelo integrado de formação da co-matriz acentua duas mudanças importantes em relação ao modelo original de Ohama (1995). Em primeiro lugar, é feita uma relação dos diferentes processos em função do tempo: quando se inclui um período de cura seca, a hidratação do cimento e formação de película de látex coincidem, então o encapsulamento das partículas de cimento é possível.

Em segundo lugar, ocorre a formação de uma fase intersticial, constituída de precipitados inorgânicos e orgânicos. A partir destas constatações, apresentam-se como condições ideais: um longo período de cura úmida (até 28 dias) durante o qual o cimento hidrata, seguido por; um período de cura a baixa umidade relativa (cura seca), que promove a formação do filme do látex (GEMERT e KNAPEN 2004).

5.3.4 ADSORÇÃO DO LÁTEX NA SUPERFÍCIE DO CIMENTO

Uma vez que partículas de cimento desenvolvem uma estrutura de cargas de superfície heterogênea, partículas de látex, aniônicos ou catiônicos, podem nele serem adsorvidas. Plank & Gretz (2008) mediram o potencial zeta e traçaram curvas de isothermas de adsorção, e concluíram que existe uma forte interação entre as partículas de látex e a superfície de cimento. Obviamente, látex catiônicos preferem adsorver em superfícies de carga negativa e os látex aniônicos adsorvem em áreas de carga positiva.

A Figura 14 fornece uma ilustração esquemática da adsorção seletiva do látex na superfície de grãos do cimento, resultando na formação de regiões de predominância dos látex orgânicos na superfície da hidratação do cimento. Desta

forma, são formados domínios de partículas de látex orgânicas adsorvidos na superfície das partículas de cimento, causando uma estrutura híbrida no estado endurecido.

Figura 14. Ilustração esquemática da adsorção de um látex em emulsão aniônica na superfície de hidratação das partículas do cimento. PLANK (2008).

Assim, eles fornecem *adesão* entre a matriz de cimento inorgânico e o filme de látex orgânico formado posteriormente pela coalescência de suas partículas como resultadas da hidratação do cimento e da secagem (PLANK 2008).

5.4 INFLUÊNCIA DOS LÁTEX NO ESTADO FRESCO

Conforme já observado por vários autores, pastas ou argamassas modificadas com látex apresentam melhor trabalhabilidade, quando comparadas às preparadas só com cimento. Isto é, comumente, interpretado em termos de fluidez melhorada, devido à ação de rolamento das esferas das partículas do látex livres, isto é, que não foram adsorvidas pelo cimento, fato confirmado através da determinação do potencial zeta e microscópio eletrônico (TATEYASHIKI e YOKOE 1993). Além disso, há de se considerar a incorporação de ar, a presença dos tensoativos e dispersantes.

A fluidez da pasta de cimento modificado com látex aumenta com o aumento da relação L/C, o que permite, para uma mesma fluidez, a redução do fator a/c. Isto contribui para a melhoria das propriedades no estado endurecido (OHAMA 1995).

A influência da cinética de hidratação, das características iniciais do cimento, das alterações físico-químicas provocadas pelas reações de hidratação do cimento e da presença dos látex alteram o comportamento reológico de suspensões cimentícias em função do tempo.

De acordo com Schultz (1991), é durante o período de indução que a pasta encontra-se trabalhável e, onde a reologia deveria ser avaliada. Os estudos reológicos normalmente negligenciam a reatividade do cimento durante este período, considerando a suspensão como não reativa.

Entretanto, no período de indução, mesmo com a baixa intensidade das reações de hidratação do cimento, as propriedades reológicas mudam consideravelmente YANG e JENNINGS, (1992); STRUBLE e LEI, (1995) apud BETIOLI-2007) há indicativo da possibilidade de interação físico-química cimento/látex.

Concretos e argamassas modificados com látex apresentam significativa melhora na retenção de água, quando comparadas com os mesmos produtos feitos só com cimento. A retenção de água é proporcional à relação L/C. As razões para isso provavelmente podem ser explicadas em termos de propriedades coloidais hidrofílicas do látex e pela inibição da evaporação de água devido ao efeito do preenchimento impermeável do filme formado pelo látex. A exsudação e a segregação são reduzidas devido às propriedades coloidais hidrofílicas dos látex e aos efeitos da incorporação do ar e da retenção da água devido à presença de tensoativos (OHAMA 1995).

A adição de látex no cimento provoca a incorporação de ar devido à presença de dispersantes e tensoativos na sua produção. Uma excessiva incorporação de ar causa uma diminuição na resistência e deve ser controlada. Além disso, há uma retenção de água maior obtida devido ao caráter hidrofílico das cadeias poliméricas. A estrutura dos poros dos sistemas modificados com látex é influenciada pelo tipo de

látex e pela relação L/C. Geralmente, a porosidade ou o volume de poros das argamassas ou concretos modificados com látex é reduzida nos grandes poros com diâmetros maiores que 0,4 μm e aumenta nos pequenos com diâmetros menores de 150 nm (SU, BIJEN e LARBI 1991).

5.5 INFLUÊNCIA DOS LÁTEX NO ESTADO ENDURECIDO

Um aspecto muito útil da modificação do cimento com látex em argamassas e concretos é a sua força de adesão ou vínculo melhorada para vários substratos de concreto e argamassa convencional. O desenvolvimento da resistência, geralmente, é afetado pela relação L/C e as propriedades de substratos usados. Concretos e argamassas modificados por látex têm uma estrutura na qual os poros maiores podem ser preenchidos ou selados com filmes contínuos de látex. Isto se reflete na absorção de água, permeabilidade à água e difusão de vapor de água reduzidos (OHAMA 1995).

Geralmente, o volume de poros das argamassas e concretos modificados com látex diminui nos poros com grandes diâmetros, maiores ou igual a 400 nm, e aumenta significativamente nos poros com diâmetros menores ou igual a 150 nm, em comparação com os mesmos produtos não modificados (OHAMA 1995).

Os efeitos de preenchimento e de vedação são refletidos na difusão reduzida de gases como o ar, dióxido de carbono (CO_2), oxigênio (O_2) e o vapor de água, bem como a menor permeabilidade de água. A resistência à carbonatação é notavelmente melhorada com um aumento da relação L/C, dependendo do tipo de látex e das condições de exposição de dióxido de carbono. A resistência à carbonatação, também, é o fator mais importante para a corrosão da armadura, bem como a resistência à penetração de íons cloreto. A resistência química de sistemas cimentícios modificados por látex depende da natureza do látex adicionado, da L/C e a natureza dos produtos químicos. Muitos deles são atacados por ácidos inorgânicos ou orgânicos e sulfatos, pois eles contêm cimento hidratado não resistente a esses agentes químicos, mas resistem a álcalis e vários sais exceto os sulfatos. Sua

resistência química geralmente é classificada como boa às gorduras e óleos, mas pobre a solventes orgânicos (OHAMA 1995).

5.5.1 REEMULSIFICAÇÃO

Todavia, devido ao fato de que os látex apresentados nesta dissertação não formam ligações cruzadas e, portanto, são passíveis de sofrerem *reemulsificação* parcial quando colocados em presença constante de água. Assim, os látex podem ser classificados, quanto à reemulsificação, em duas categorias: (i) Reversíveis: fenômeno de inchamento e amolecimento do filme polimérico quando em contato com a água, com alteração na flexibilidade e na aderência; e (ii) irreversíveis: quando ocorre a hidratação tardia do cimento com consequente alteração na distribuição de poros e surgimento de microfissuras nas interfaces e redução da aderência. Após a secagem observou-se o aumento das resistências mecânicas. Além disso, a intensidade da degradação da água no filme polimérico é dependente do tipo de polímero e do tensoativo utilizado para a sua dispersão. Os polímeros VeoVa e acrílicos são mais resistentes quando comparados com o estireno acrílico e o EVA (JENNI 2005).

O teor de umidade influencia de forma significativa a resistência à flexão (flecha e a carga de ruptura), indicando que existe uma correlação alta entre o teor de umidade e a flexibilidade; que a função logarítmica é a que representa essa redução de flexibilidade e da carga em função da umidade. Além disso, a redução da flexibilidade e o aumento das cargas de ruptura após a imersão em água podem ser explicados pelo amolecimento do filme polimérico e um aumento posterior do grau de hidratação da matriz cimentícia. Sua recuperação, por outro lado, pode ser atribuída à saída de água com consequente recomposição do filme polimérico (KNAPEN 2007); (MARANHÃO, F., UEMOTO, K., JOHN, V. 2011).

Para Ohama (1995), a perda parcial e temporária das propriedades melhoradas das pastas modificadas com látex, não são um problema nas aplicações práticas, haja vista ainda apresentarem valores maiores que a pasta de modificação e, usualmente, se recuperarem caso nenhuma reação química irreversível acontecer.

6 MATERIAIS

Para se cumprir o objetivo proposto que é estudar o efeito da modificação de pastas de cimento com látex, foram escolhidos os seguintes materiais, pelas seguintes motivos:

- a) Cimento Portland branco. Sua cor branca possibilita o preparo de argamassas coloridas, que são muito utilizadas por motivos arquitetônicos. São exemplos: argamassas técnica decorativas, argamassas coloridas de rejuntamento de placas cerâmicas, argamassa colantes coloridas e etc.
- b) Os látex, relacionadas na Tabela 1, devido serem os mais utilizados no preparo das argamassas supra citadas, além de serem os mais citados na literatura. Cabe acrescentar que quando são apresentados na forma de pós redispersíveis permitem o preparo de argamassas (mono-componentes) prontas para a mistura *in situ* (ready to mix, na literatura internacional). Por outro lado os látex apresentados em emulsão só permitem sua adição no momento da mistura com água e as argamassas assim preparadas são ditas bi-componentes.

Na Tabela 1 são apresentadas as matérias-primas utilizadas para a realização do trabalho.

Tabela 1. Materiais utilizados no trabalho.

Legenda	Fabricante	Marca	Tipo		Descrição
CPB	CEMEX	Tolteca WPC	Cimento		Cimento Portland branco estrutural
EVA	WACKER	Vinnapas 5010 N	Látex	Pó redispersível	Etileno vinil acetato
VVV	HEXION	Axilat PAV 22			Poliacetato de vinil versatato
SAE	CLARIANT	Mowilith LDM 6177		Emulsão	Estireno acrílico
SBR	DOW	DL 460			Estireno butadieno

As características físicas, as proporções das fases e as características químicas do cimento Portland branco, informadas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físicas, proporções das fases e composição química do cimento Portland branco.

Propriedades Físicas		Composição Química	
Densidade real (g/cm ³)	2,96	SiO ₂ (%)	22,40
Área específica (m ² /g)	1,01	Al ₂ O ₃ (%)	5,10
		Fe ₂ O ₃ (%)	0,20
Proporção das Fases		CaO (%)	66,30
C ₃ S (%)	52,00	SO ₃ (%)	4,60
C ₂ S (%)	25,00	MgO (%)	0,80
C ₃ A (%)	13,00	PF (%)	1,90
C ₄ AF (%)	1,00	RI (%)	0,30

Os látex apresentam as características ilustradas na Tabela 3, de acordo com informações fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 3. Características dos látex apresentadas pelos fabricantes.

Legenda	EVA	VVV	SAE	SBR
Tipo de látex	Etileno vinil acetato	Poliacetato de vinil versatato	Estireno acrílico	Estireno butadieno
Densidade Aparente (kg/l)	0,49 a 0,59	0,45 a 0,60	1,04	1,01
Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)	4	5	15	14
Teor de sólidos (%)	99	99	50	48
Resíduo sólido (%)	11	12	0	0
Teor de constituinte orgânico (%)	88	87	50	48

Neste trabalho, as TMFF^s dos látex em pó redispersível (entre 4°C e 5°C) são mais adequadas que os látex em emulsão (15°C), para utilização em todas as épocas do ano e em todo o país, principalmente na Região Sul.

As estruturas químicas dos látex selecionados estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4. Estruturas químicas dos látex formadores de filme.

Látex		Estrutura Química
Etileno vinil acetato	EVA	$-CH-CH_2-\left[CH_2-CH_2\right]_n-CH_2-CH_2-\left[CH-CH_2\right]_n-CH_2-CH_2-CH-CH_2-$
Poliacetato de vinil versatato	VVV	$H_2C=HC-O-C(=O)-C(CH_3)(R^1)(R^2)$
Estireno acrílico	SAE	$\left[-CH_2-CH_2-CH_2-CH-OCOCH_3\right]_n$
Estireno butadieno	SBR	$\left[CH_2-CH=CH-CH_2\right]-CH-CH_2-$

7 MÉTODOS DE ENSAIOS

7.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para caracterizar as matérias primas utilizadas neste trabalho foram utilizadas as técnicas descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Caracterização das matérias primas.

Caracterização das matérias primas
Granulometria a laser
Superfície específica (BET)
Picnometria de gás He
Teor de constituinte ativo nos látex
Difração de Raio X

A seguir se apresenta a descrição destes métodos de ensaio.

7.1.1 GRANULOMETRIA A LASER

A distribuição granulométrica do CPB foi quantificada em um granulômetro a laser da marca Malvern, modelo Mastersizer S long bed Ver 2.19, com range de 0,05 a 555 μm . O pó foi desaglomerado com o auxílio de ultrassom por dois minutos previamente à realização do ensaio. A curva granulométrica gerada é uma média de no mínimo 40 avaliações.

7.1.2 BET

A medida da superfície específica é baseada na adsorção física e dessorção de gás na superfície da amostra sólida (fisissorção). Por isso, neste trabalho foi utilizado o método conhecido como BET (desenvolvido por *Braunauer, Emmet e Teller*), em um equipamento Gemini 2375, Micromeritics, com pré-tratamento das amostras em temperatura de 60°C e pressão de 100 μmHg . O equipamento permite a determinação da área superficial de pós-secos, da distribuição, do tamanho e do volume de micro-poros e a obtenção das isotermas de adsorção. Para as caracterizações realizadas neste trabalho, foi utilizado gás nitrogênio.

7.1.3 PICNOMETRIA DE GÁS HE

A densidade real dos pós foi determinada por picnometria de adsorção de gás He em um equipamento Multipicnometer, da marca Quantachrome MVP 5DC, a partir de uma média de 5 determinações de cada matéria-prima. A técnica permite a determinação do volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Admitindo comportamento ideal do gás He, o volume do sólido pode ser calculado a partir da Equação 1:

$$p_1(V_a - V_s) = p_2(V_a - V_s + V_e) \quad \text{Equação 1}$$

onde, V_a = volume da câmara da amostra, V_e = volume da câmara de expansão e, V_s = volume do sólido.

7.1.4 TEOR DE CONSTITUINTE ATIVO NOS LÁTEX

Foi determinado a partir de análise termogravimétrica em um equipamento Netzsch, TASC 414/4, acoplado a uma termobalança STA 409PG. Os ensaios foram realizados com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C.

7.1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raio-X foi realizada em um difratômetro X Bruker AXS Modelo D8 Advance, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5404 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com passo de 0,02° por segundo, no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

7.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS NO ESTADO FRESCO

A caracterização das pastas no estado fresco foi realizada a partir de técnicas tradicionais normalizadas e também a partir de métodos mais avançados de avaliação reológica, conforme ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização das pastas no estado fresco

Caracterização das pastas no estado fresco

Calorimetria de condução isotérmica

Densidade e ar incorporado

Reometria compressiva – squeeze flow

Reometria oscilatória e de fluxo

A seguir se apresenta a descrição destes métodos de ensaio.

7.2.1 CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA

Foi utilizado um calorímetro isotérmico, modelo TAM Air (TA Instruments) com precisão de $\pm 20 \mu\text{W}$, com 8 canais para realização de ensaios paralelamente. Os ensaios foram realizados a 25°C por 72 horas.

As amostras foram processadas misturando-se o pó com a água em um cadinho de porcelana, com o auxílio de uma espátula tipo pão duro de silicone durante 1 minuto, e o início do ensaio se deu 3 minutos após o início da mistura. O equipamento utilizado no ensaio é ilustrado na Figura 15. Todas as avaliações foram realizadas com preciso controle da temperatura em 25°C , durante 72 horas.

Figura 15. Preparação das amostras para realização dos ensaios de calorimetria de condução isotérmica.

A partir das curvas de taxa de calor liberado x tempo, pode-se obter as seguintes variáveis, conforme a Figura 16: duração do período de indução; taxa de liberação de calor durante o período de aceleração (interpretada pela inclinação da curva de calorimetria) e pico máximo de calor. A inclinação da curva de aceleração ($\text{tg } \alpha$) foi

calculada a partir de uma regressão linear da parte linear da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas. O período de indução foi calculado a partir das intersecções do trecho horizontal com duas retas: a reta traçada no período de pré-indução e a extrapolação da linha de regressão do período de aceleração TAYLOR (1990) e ODLER (1998) apud (BETIOLI 2007).

Figura 16. Período de indução, taxa de liberação e pico máximo de calor.

Além da curva discreta de fluxo de calor, foi analisada também, a curva de calor total acumulado ou calor de hidratação acumulado até 72 horas de hidratação.

7.2.2 DENSIDADE E AR INCORPORADO

A avaliação da densidade e do ar incorporado na pasta foi realizada a partir do método gravimétrico, seguindo a norma técnica NBR 13278/05, com base no teor de água utilizado na mistura e na densidade real dos pós, obtidas por picnometria de gás He.

7.2.3 REOMETRIA COMPRESSIVA – SQUEEZE FLOW

O ensaio de *squeeze flow* será realizado em uma máquina de ensaios universal, Instron, modelo 3365. Amostras com diâmetro de 101mm e altura de 10 mm foram comprimidas com um punção de 1 polegada de diâmetro, com taxa de deslocamento de 0,1mm/s. O ensaio foi realizado com 15, 60, 90, 120 e 150 minutos de hidratação da amostra. Os tempos do ensaio foram contados a partir da adição da água no pó, conforme procedimento de mistura descrito no item 9. O deslocamento final após a

carga chegar a 1.000 N dá indicação do estado de consolidação da amostra ensaiada. O ensaio foi parametrizado para atingir a carga máxima de 1.000 N ou o deslocamento máximo de 9 mm.

Da mesma forma que para a calorimetria, o ensaio de squeeze flow não é normalizado e, assim, será feita uma breve descrição da técnica a ser empregada no trabalho.

Esta técnica se baseia na medida do esforço necessário para compressão axial de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas. Um ensaio de fácil execução que oferece repetibilidade (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005) e fornece resultados de carga em função do tempo e do deslocamento. A Figura 17, apresenta uma ilustração do ensaio.

Figura 17. Representação esquemática do ensaio reológico de *squeeze-flow* identificando a condição de início e final de ensaio CARDOSO; PILEGGI; JOHN, (2005).

O princípio fundamental do método de squeeze-flow baseia-se no fato de que a deformação efetiva do material ocorre por cisalhamento radial quando a razão entre o diâmetro e a espessura da amostra for elevada ($D/h \gg 5$). Razões inferiores levam ao surgimento de tensões de compressão. Meeten (apud CARDOSO; PILEGGI; JOHN, (2005).

Na Figura 18 é apresentada a ilustração do ensaio realizado, no início (a) e no final da avaliação.

Figura 18. Ensaio de squeeze flow realizado nas pastas cimentícias, utilizando-se punção de 1" e confinamento na amostra. Em (a) ilustra-se o início do ensaio e em (b) o final

As argamassas são aplicadas no estado fluido e, apesar de ser uma etapa curta e intermediária do processo, o comportamento destas no estado fresco é de fundamental importância para possibilitar uma aplicação produtiva e isenta de defeitos. A adequação das características reológicas das argamassas às diversas solicitações envolvidas na aplicação permite a obtenção das máximas propriedades finais do revestimento, que são determinadas pelas características da formulação (composição química, granulometria, teor de água e adições, etc.).

A reometria por squeeze-flow consiste na compressão de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas. Neste trabalho o material foi submetido a um deslocamento e a força medida. O perfil típico obtido de um ensaio de squeeze-flow com controle por deslocamento expresso na forma de carga vs. deslocamento apresenta 3 regiões bem definidas (CARDOSO, PILEGGI e JOHN 2009), conforme Figura 19 a saber:

Figura 19. Perfil típico de uma curva carga x deslocamento do ensaio de squeeze-flow com controle de deformação. A região **I** equivale à deformação elástica; região **II** deformação plástica ou fluxo viscoso e; região **III** consolidação por deformação.

No primeiro estágio, em pequenas deformações, o material comporta-se como um sólido, apresentando deformação elástica linear o que está relacionado à tensão de escoamento do material.

No estágio seguinte, em deslocamentos intermediários, a compressão resulta em deformação radial elongacional e de cisalhamento superando as forças que mantinham o material sob comportamento elástico e, assim, o mesmo flui por deformação plástica e viscosa dependendo das suas características. Nesta etapa o material é capaz de sofrer grandes deformações sem aumento significativo da força necessária para o deslocamento.

Já no terceiro estágio, em grandes deformações, ocorre um aumento expressivo (exponencial) da carga necessária para prosseguir a deformação do material. A aproximação das partículas ou de outros constituintes de um sistema submetido a grandes deformações gera forças restritivas ao fluxo devido à maior interação por embricamento das unidades móveis (CARDOSO, PILEGGI e JOHN 2009).

7.2.4 REOMETRIA OSCILATÓRIA E DE FLUXO

A caracterização reológica dos materiais foi realizada em um reômetro AR 550, TA Instruments, sob solicitação de fluxo e oscilatória, com geometria de placas paralelas. Como este método não é normalizado, uma breve apresentação da técnica é descrita a seguir.

Neste método, cerca de 2 ml de pasta é colocada no reômetro e submetida a um esmagamento entre as placas paralelas até atingir o espaçamento de 1 mm (gap). Todos os ensaios reológicos são iniciados com tempo o mesmo tempo após o início da mistura dos materiais secos com a água, para garantir o mesmo tempo de hidratação. O ensaio de fluxo é realizado com variação da taxa de cisalhamento e obtém-se como resposta a tensão de cisalhamento, a viscosidade e a tensão de escoamento dos materiais. Um dispositivo protetor foi utilizado para evitar evaporação da água durante o ensaio. O ensaio oscilatório pode ser realizado com

controle de deformação e frequência e permite quantificar a consolidação a deformação crítica da pasta etc (BETIOLI 2007).

O equipamento utilizado no trabalho é ilustrado na Figura 20.

Figura 20. Reômetro AR550, TA Instruments, utilizado nos ensaios de reometria rotacional e oscilatória. Em (a) é ilustrado o equipamento, com a geometria e o adesivo texturizado, em (b) a colocação da amostra e em (c) a preparação do ensaio.

Além de obter a deformação crítica, o ensaio oscilatório pode estimar o valor da tensão de escoamento (τ_0) através do produto da deformação crítica pelo G' nesta deformação, dentro do regime elástico linear e abaixo da deformação crítica (10^{-3}), onde as partículas permanecem unidas e são capazes de recuperar elasticamente as deformações que lhes são impostas; desta forma, a microestrutura não é afetada e o comportamento será típico de um sólido, onde o valor de G' é constante. Porém, acima desta deformação, o material escoar e passa comportar-se como líquido, onde o G' diminui (BETIOLI 2007).

A amostra foi colocada no reômetro AR550, TA Instruments, e o ensaio foi realizado sob solicitação de fluxo e oscilação. Na primeira etapa do ensaio, a taxa de cisalhamento foi variada de 0 a 150s^{-1} (aceleração) e depois retornou a 0 (desaceleração). Na segunda parte foi realizado o ensaio oscilatório, com frequência de 1Hz e deformação de 10^{-4} . Os ensaios foram iniciados 15 minutos após a adição do pó de cimento na água.

O ensaio de cisalhamento oscilatório de baixa amplitude é uma técnica reológica que fornece informações importantes sobre os materiais viscoelásticos. Os Látex mostram comportamento pronunciadamente viscoelásticos. As suspensões também são viscoelásticos em seu comportamento e o ensaio de cisalhamento oscilatório tem encontrado crescente aplicação em reologia de suspensões coloidais, por exemplo. É um método dinâmico de aplicação de tensão que oscila de acordo com uma função de sinal.

O ensaio fornece duas medidas: o nível de cisalhamento e a medida da tensão aplicada. Limitado a pequenas amplitudes (ou seja, $< 1\%$) (BETIOLI 2007), as partículas de cimento que permanecem em contato umas com as outras e assim a microestrutura não é perturbada e são, portanto, capazes de se manter dentro do regime elástico, comportando-se as pastas como um sólido. Em maiores amplitudes as partículas são separadas e as pastas se tornam líquidas no seu comportamento. Assim, o ensaio de cisalhamento oscilatório fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas das suspensões, a baixas deformações (onde o comportamento é essencialmente sólido) e altas, (onde o comportamento é líquido).

Existem poucos trabalhos que descrevem o uso do ensaio de cisalhamento oscilatório para estudar as pastas de cimento fresco. Os primeiros trabalhos, de Tattersall e Banfill mostraram que elas sofrem uma mudança na estrutura quando a amplitude é aumentada NACHBAUR ET AL (1997 E 2001) e WINNEFELD E HOLZER (2003) apud (BETIOLI 2007). Desde então o ensaio de cisalhamento oscilatório tem sido desenvolvido mais plenamente para látex e suspensões. Assim, o método foi aplicado para pastas de cimento sem adições e modificadas com látex (SCHULTZ e STRUBLE 1992).

7.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS NO ESTADO ENDURECIDO

A caracterização das pastas e/ou argamassas no estado endurecido foi realizada a partir de técnicas descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Caracterização das e/ou argamassas no estado endurecido

Caracterização das pastas e/ou argamassas no estado endurecido
Resistência Mecânica na pasta
Resistência de Aderência na argamassa.
Módulo de elasticidade na pasta
Permeabilidade ao vapor de água na pasta
Absorção de água por capilaridade na pasta

A seguir se apresenta a descrição destes métodos de ensaio.

7.3.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA NA PASTA

As amostras, com diâmetro de 50 mm e espessura de 10 mm, foram curadas por 3, 7, 28, 90 e 360 dias. O ensaio de resistência à tração na compressão diametral foi realizado em uma máquina universal de ensaios, Instron, modelo 3365. O ensaio foi realizado seguindo a norma técnica NBR 7222/94, com controle de carga de 2 kN/min., aplicada no corpo-de-prova continuamente, evitando impacto sobre o material avaliado.

Um esquema ilustrativo do ensaio é apresentado na Figura 21 e na Equação 2 é apresentado o cálculo realizado para a determinação da resistência mecânica σ_{CD} .

$$\sigma_{CD} = \frac{2.P}{\pi.d.h} \quad \text{Equação 2}$$

onde P é a carga na ruptura (N), d é o diâmetro da amostra (m) e h é a altura (m).

Figura 21. Ilustração do ensaio de compressão diametral para determinação da resistência a tração.

7.3.2 RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA NA ARGAMASSA.

Conforme já mencionado no item 3, todos os ensaios foram realizados nas *pastas* de cimento, com exceção do ensaio de resistência de aderência à tração que foi realizado na *argamassa* devido aos altos resultados encontrados na pasta e que excederam a célula de carga do equipamento utilizado, bem como provocaram rompimento do substrato.

Assim, os ensaios de resistência aderência à tração das argamassas foram realizados sobre placas de concreto padrão ABCP (lado rugoso), utilizando-se um dinamômetro digital da marca IMADA, modelo ATX-500 DPU e célula de carga de 5 kN, DYNATEST, com precisão de 1,0 N. O conjunto foi acoplado a um suporte com tripé. Tomou-se o cuidado de se utilizar distintas placas de substrato em cada série de corpos-de-prova, objetivando-se minimizar seu efeito na dispersão dos resultados.

Os corpos-de-prova foram moldados no tamanho das pastilhas (50 mm), visando evitar a etapa de corte e provável geração de tensões durante o corte. Pastilhas de alumínio foram coladas nos corpos-de-prova, utilizando-se massa plástica e foi esperado 24 horas para a completa secagem e início da realização dos ensaios. Na Figura 22 são ilustrados alguns corpos-de-prova moldados.

Figura 22. Moldagem dos corpos de prova sobre substrato padrão ABCP (lado rugoso).

7.3.3 MÓDULO DE ELASTICIDADE NA PASTA

A medida do módulo de elasticidade dinâmico foi realizada de acordo com a norma técnica britânica BS 1881 – part 203, com um equipamento denominado ‘pulso-eco’ (Pundit), com transdutores de frequência 200 kHz e seção transversal circular com diâmetro de 20 mm (acoplados com gel condutor na superfície dos corpos-de-prova).

7.3.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA NA PASTA

O objetivo do ensaio é determinar a quantidade de água difundida através de um corpo-de-prova do revestimento, e calcular, a partir daquele valor, a espessura da camada de ar equivalente (S_d). O método de ensaio segue as diretrizes da norma EN ISO 12572: *Higrothermal Performance of Buildings Materials and Products: Determination of water vapour transmission properties* (BRITISH STANDARD INSTITUTE 2001).

Para a realização do ensaio faz-se necessária a utilização de substrato que apresente elevada velocidade de transmissão de vapor de água, superior a 240 g/(m²/dia). Nos ensaios realizados o substrato utilizado, blocos de concreto celular auto-clavado, apresentou velocidade de transmissão de vapor de água de 262 g/(m².dia).

O ensaio foi realizado com corpos-de-prova cilíndricos de 83 mm x 21 mm. As pastas foram aplicadas com consumo de $\pm 3,00 \text{ kg/m}^2$ em uma das faces. Com estas faces voltadas para baixo, os corpos de prova foram assentados em um recipiente de vidro, com as bordas vedadas, numa condição de contorno de 23°C e umidade relativa do ar de 85% no interior do recipiente e de $85\pm 3\%$ na face externa da câmara de ensaio. O secante utilizado foi o cloreto de cálcio (CaCl_2).

A Figura 23 mostra com são preparadas as amostras para a realização do ensaio de permeabilidade ao vapor.

Figura 23. Corpos-de-prova preparados para realização do ensaio dentro de camara com $T=23^\circ\text{C}$ e $UR=85\pm 3\%$.

Para o cálculo da permeabilidade ao vapor é necessário medir antes a Permeância que é a quantidade de vapor que difunde por unidade de superfície de um material com uma espessura determinada, por unidade de tempo e quando entre as suas faces se estabelece uma diferença de pressão unitária, como mostra a Equação 3:

$$W = \frac{G}{A \cdot \Delta p \cdot v} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

- a) G é a taxa de ganho de massa num intervalo de tempo, calculado pela regressão linear entre massa e tempo, excluindo o período não-linear, nesta etapa de ensaio. A inclinação da reta (G) é dada em kg/s;
- b) A é a área da amostra e
- c) Δp_v é a diferença de pressão entre as duas faces da amostra, calculada a partir da média de temperatura e umidade relativa ao longo do teste.

A resistência à passagem do vapor de água é dada pelo inverso da permeância, conforme a Equação 4:

$$Z = \frac{1}{W} \quad \text{Equação 4}$$

Em seguida é possível o cálculo da resistência à permeabilidade ao Vapor (Camada de ar equivalente) (S_d), conforme Equação 5 :

$$S_d = \delta_a \times Z \quad \text{Equação 5}$$

Onde δ_a é a permeabilidade do vapor de água do ar em relação à pressão parcial de vapor (Kg/(m.s.Pa) e z é à passagem do vapor de água.

S_d indica a espessura (em metros) de uma camada de ar em repouso que oferece a mesma resistência à difusão do vapor de água a resistência à difusão do vapor de água da amostra analisada. Os revestimentos decorativos para a espessura da camada de ar equivalente à difusão do vapor (S_d) são classificados a partir da normalização europeia CEN/TC 139, Paints and Coating of The European Committee for Standardization, que descreve seus parâmetros, de acordo com Tabela 8.

Tabela 8. Saída do vapor de água (Sd) segundo (CEN/TC 139) –
Paints and Coating of The European Committee for Standardization.

Sd (m)	Classificação	Classe
menor que 0,10	Permeável ao vapor d'água	I
entre 0,11 até 0,50	Semi-Permeável ao vapor d'água	II
entre 0,51 até 0,20	Resistente ao vapor d'água	III
maior que 2,01	Impermeável ao vapor d'água	IV

7.3.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE NA PASTA

Os ensaios foram realizados com a aplicação das composições, com consumo de $\pm 3\text{kg/m}^2$, em uma das faces de corpos-de-prova de argamassa mista (1:0,7:7 em volume) medindo 10 cm x 20 cm, com suas bordas impermeabilizadas, com a face revestida imersos em 3 mm de água. Inicialmente, os corpos-de-prova foram pesados (massa inicial, m_i) e, em seguida imersos em água nos tempos fixados. As pesagens foram acompanhadas até 48 horas.

A Figura 24 mostra como são preparadas as amostras para a realização do ensaio de absorção de água por capilaridade.

Figura 24. Imersão parcial do corpo-de-prova com a face revestida em contato constante com a água e bordas seladas.

A absorção de água por capilaridade caracteriza o efeito da absorção da água por um material de construção poroso. O cálculo do coeficiente de absorção de água por capilaridade (W) foi realizado a partir da Equação 6:

$$W = \frac{m_t - m_i}{A \times \sqrt{t}} \quad \text{Equação 6}$$

onde, A é a área (m^2), t é o tempo em horas e m_t e m_i são as massas em kg.

O coeficiente W é calculado, segundo as diretrizes da norma EN ISO 15148:2002, com o tempo de 24 horas para amostras que não apresentam sinais de saturação, observada pelo surgimento de umidade no lado oposto do lado em contato com a água (α_1) (BRITISH STANDARD INSTITUTE 2002). Caso haja sinais de saturação deve-se considerar a inclinação da reta no período sem saturação ($\text{tg}\alpha$).

A Figura 25 apresenta esquematicamente o comportamento típico do substrato (saturado em apenas uma (1) hora (α_1) e do revestimento aplicado, sem saturação (α_2).

Figura 25. Absorção de água por capilaridade em função da $\sqrt{t}$.

Caso as argamassas modificadas com látex forem utilizadas como revestimentos decorativos elas deverão, idealmente, atender, na ausência de normas brasileiras, à normalização europeia CEN/TC 139 - Paints and Coating, que descreve seus parâmetros, para o coeficiente de absorção de água por capilaridade, de acordo com a Tabela 9 (EUROPEAN STANDARD FOR STANDARDIZATION 2001).

Tabela 9. Coeficiente de absorção de água por capilaridade (W) segundo (CEN/TC139) -
Paints and Coating of The European Committee for Standardization.

W(kg/m²h^{0,5})	Classificação	Classe
menor que 0,10	Impermeável à água	I
entre 0,11 até 0,50	Repelente à água	II
entre 0,51 até 0,20	Resistente à água	III
maior que 2,01	Permeável à água	IV

8 COMPOSIÇÕES AVALIADAS

Antes que de fazer qualquer tipo de adição de látex às pastas de cimento, faz-se necessário a correta determinação das quantidades de constituinte ativo (material orgânico) presente nos látex avaliados. Para este propósito utilizou-se a termogravimetria, técnica que permite quantificar as perdas de massa nas respectivas temperaturas. Para os látex estudados considerou-se as massas encontradas entre 201°C e 500°C, conforme resultados indicados pela Tabela 13. Assim, de posse do teor de constituinte ativo dos látex pode-se preparar as amostras com diferentes tipos e relações L/C.

Uma pasta sem adições, com relação água/cimento de 40%, foi mantida para controle e as demais, com a mesma relação água/cimento (descontada a água presente nos látex), foram aditivadas com as relações látex/cimento em massa (L/C) de 5%, 10% e 20% (teor de constituinte ativo, obtido de acordo com o item 11.2, descrito a seguir. As proporções em massa das matérias primas utilizadas nas pastas são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Composições das pastas com relação L/C = 0%, 5%, 10% e 20%.

Descrição	REF.	EVA				VVV			SAE			SBR		
L/C (%)	0%	5%	10%	20%	5%	10%	20%	5%	10%	20%	5%	10%	20%	
Legenda	CPB	EVA5	EVA10	EVA20	VVV5	VVV10	VVV20	SAE5	SAE10	SAE20	SBR5	SBR10	SBR20	
Cimento	71,4	68,4	65,6	60,6	68,5	65,7	60,9	68,9	66,6	62,4	68,7	66,2	61,7	
Látex	-	4,3	8,3	15,4	4,2	8	14,9	6,9	13,4	25,1	7,3	14,1	26,2	
Água	28,6	27,3	26,1	24	27,4	26,2	24,2	24,1	20	12,5	24	19,7	12,1	

As *pastas* de cimento descritas acima foram utilizadas em todos os ensaios com exceção do ensaio de resistência de aderência à tração, devido, por inúmeras vezes, ter excedida a capacidade de carga do aparelho (5 kN) sem que houvesse o rompimento das amostras (pastas). Para que os resultados ficassem dentro da capacidade de carga do equipamento, foram utilizadas as *argamassas* preparadas de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11. Composições das argamassas com relação L/C = 0%, 5%, 10% e 20%.

Descrição	REF.	EVA			VVV			SAE			SBR		
L/C(%)	0%	5%	10%	20%	5%	10%	20%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Legenda	CPB	EVA05	EVA10	EVA20	VVV05	VVV10	VVV20	SAE05	SAE10	SAE20	SBR05	SBR10	SBR20
Cimento Branco	21,25	20,33	19,51	18,03	20,37	19,55	18,11	20,51	19,81	18,56	20,44	19,69	18,34
Látex	-	1,29	2,48	4,58	1,24	2,39	4,43	2,06	3,99	7,47	2,17	4,19	7,81
Agregados	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74	63,74
Água	15,01	14,64	14,27	13,65	14,64	14,31	13,72	13,69	12,46	10,23	13,64	12,38	10,11

Para o preparo das argamassas foram utilizados agregados dolomíticos devido ao fato de apresentarem maior alvura que as areias quartzosas, fator preponderante neste tipo de pastas e argamassas que devem atender a requisitos arquitetônicos. A distribuição granulométrica discreta deste agregado é apresentada na Figura 26.

Figura 26. Distribuição granulométrica do agregado utilizado.

9 PROCEDIMENTO DE MISTURA

Tanto para as pastas como para as argamassas, bem como para todos os ensaios, adotou-se o procedimento descrito a seguir.

Todo o pó (inclusive os látex, no caso dos pós redispersíveis) foi adicionado na cuba de uma argamassadeira *Hobart* e toda a água (pura ou com o látex, no caso das emulsões) foi adicionada no pó, com vazão constante de 6 g/s, com o equipamento ligado na velocidade 1. Com 1 minuto de mistura o equipamento foi desligado para limpeza das bordas e do fundo da cuba por aproximadamente 30 segundos. Em seguida, a argamassadeira foi ligada e a mistura foi realizada por mais 1 minuto e 30 segundos.

10 CONDIÇÕES DE CURA

Conforme já citado, as condições de cura interferem no desempenho dos sistemas cimentícios modificados com látex. Com o objetivo de melhor avaliar esta influência, duas condições de cura foram escolhidas:

Cura úmida: Consistiu em manter as amostras à temperatura ambiente de 23°C e 95% de umidade relativa.

Cura seca: Consistiu em manter as amostras à temperatura ambiente de 23°C e 50% de umidade relativa.

Cura mista: A cura mista consistiu em 7 dias de cura úmida e em seguida cura seca até os 360 dias.

11 RESULTADOS E DISCUSSÕES

11.1 GRANULOMETRIA DO CIMENTO PORTLAND BRANCO (CPB)

A curva granulométrica do cimento Portland branco foi obtida no ensaio de granulometria à laser e é apresentada na Figura 27.

Figura 27. Curva granulométrica do CPB

11.2 FASES DO CIMENTO PORTLAND BRANCO (CPB)

Na Figura 28 é apresentado o resultado da Difração de Raio-X (DRX) do CPB com a indicação a indicação dos parâmetros do ensaio, os picos das fases encontradas e em os números das fichas catalográficas referentes às fases quantificadas.

Figura 28. DRX do CPB: em (a) a indicação dos parâmetros do ensaio, em (b) os picos das fases encontradas e em (c) os números das fichas catalográficas referentes às fases quantificadas.

A Tabela 12 mostra as proporções das fases encontradas no ensaio de DRX a partir do método de refinamento de Rietveld e os dados informados pelos fabricantes. Para facilitar a comparação são transcritas, novamente, as informações fornecidas pelos fabricantes.

Os resultados mostraram maior presença do C₃S (64,0%) em relação ao informado pelo fabricante (52,0%). A quantidade encontrada de C₂S (26,0%) é ligeiramente maior que a informada (25%). Quanto ao C₃A foram encontrados valores significativamente menores (4,4% - cúbico e 0,3% - ortorrômbico) em relação ao informado (13,0%) sem referência à forma cristalina. A DRX encontrou ainda Aluminato de Cálcio (0,7%), óxido de Cálcio (0,2%) e Calcita (4,4%) que não foram informados pelo fabricante. O teor de Calcita (CaCO₃) é indicativo da quantidade de material inerte e que está abaixo do limite da Norma brasileira NBR 12.989 (25%).

Tabela 12. Proporções das fases do CPB: em (a) as fases encontradas no ensaio de DRX pelo método de Rietveld; em (b) as fases informadas pelo fabricante em (%).

(a) Ensaio de DRX		(b) Informada pelo Fabricante	
C ₃ S (%)	64,00	C ₃ S (%)	52,00
C ₂ S (%)	26,00	C ₂ S (%)	25,00
C _{3A} (%) - cúbico	4,40	C _{3A} (%)	13,00
C _{3A} (%) - ortorrombico	0,30		
C ₄ AF (%)	-	C ₄ AF (%)	1,00
Aluminato de Cálcio	0,70		
Óxido de Cálcio	0,20		
Calcita	4,40		

11.3 TEOR DE CONSTITUINTE ATIVO DOS LÁTEX

Devido às diferentes formas de obtenção dos látex, pós redispersíveis ou emulsões, e também das particularidades de cada fabricante, os látex apresentam diferentes teores de constituinte ativo. Sua correta determinação possibilita o preparo das amostras com teores equivalentes.

Para tanto, foram realizadas análises termogravimétricas nos quatro látex e os resultados dos ensaios são apresentados na Figura 29. As perdas de massa entre 200°C e 500°C equivalem aos constituintes ativos (área em destaque dos gráficos).

Figura 29. TG e DTG dos látex: em (a) os pós redispersíveis, e em (b) as emulsões.

Em (a), os látex em pós redispersíveis, somente com a presença de alguma umidade adsorvida nas partículas, não apresentam perda de massa significativa até 200°C. Apresentam perdas de massa importante entre 201°C e 500°C, correspondente ao constituinte ativo e entre 501°C e 800°C, correspondente ao carbonato.

Em (b) os látex em emulsão apresentam duas perdas de massa importantes: a primeira da água e tensoativos (0 a 200°C) e a segunda de constituinte ativo (201° a 500° C).

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise termogravimétrica, com a quantificação dos teores de umidade/água¹, constituinte ativo, carbonatos e massa residual para cada látex.

Tabela 13. Resultados da análise termogravimétrica dos látex (%).

Contituíntes	Faixa de Temperatura de perda de massa (°C)	Tipo de			
		EVA	VVV	SAE	SBR
Umidade/Água	Até 200	1,6	0,8	49,6	47,9
Constituinte ativo	de 201 a 500	78,8	81,8	49,7	47,0
Carbonatos	de 501 a 800	9,3	6,3	0,7	1,6
Massa Residual	acima de 801	10,3	11,1	0,0	3,5

Para comparar os resultados da caracterização realizada em laboratório e a informação de constituinte ativo indicada pelos fabricantes, é apresentada na Figura 30.

Figura 30. Teores de constituinte ativo informados pelos fabricantes e resultados da TG.

¹ O termo umidade refere-se à umidade adsorvida pelos látex em pó redispersíveis (EVA e VVV). O termo água refere-se à água presente nas emulsões (SAE e SBR).

Os valores de umidade encontrados, até 200°C, estão compatíveis com o esperado para os dois tipos de látex, pó redispersível (de 0,8% a 1,60%) e emulsão (de 47,9% a 49,6%). A massa residual, acima de 800°C, dos pós redispersíveis (EVA=10,3% e VVV=11,1%) são próximos entre si e compatíveis com os valores informados pelos fabricantes.

O que não está compatível com os dados dos fabricantes é o teor de constituinte ativo, decomposto entre 200°C e 500°C. Os valores quantificados foram inferiores aos valores informados pelos fabricantes:

- a) Nos pós redispersíveis a diferença oscilou entre 6,0% e 10,5% para o VVV e o EVA respectivamente, e
- b) Nas emulsões, entre 0,6% e 2,1%, para o SAE e o SBR, respectivamente.

As diferenças observadas entre o teor informado de constituinte ativo e o teor determinado são equivalentes ao teor de carbonatos quantificado. Sendo assim, pode-se inferir que os fabricantes fornecem como informação do teor de constituinte ativo a quantidade de carbonato de cálcio + material orgânico. Por isso, o cálculo do teor de constituinte ativo dos látex deve ser feito com base nas informações mensuradas e não nas fornecidas.

11.4 AR INCORPORADO NA PASTA

As características reológicas das suspensões cimentícias, as propriedades no estado endurecido, ou ainda, o desempenho dos materiais em uso, podem ser relacionadas, dentre diversos fatores, com a quantidade de ar incorporado.

Esse ar é dependente dos tipos e proporções de matérias-primas (cimento e látex), tipo de aditivo ou adições (no cimento), tensoativos (nos látex) e do tempo e velocidade de mistura das formulações, etc.

No caso deste trabalho, o tempo de mistura e o tipo de cimento foram mantidos constantes e as alterações no teor de ar ocorreram devido ao efeito do tipo ou teor de látex. Os resultados são apresentados na Figura 31.

Figura 31. Teor de ar incorporado em função do teor de látex

Todas as amostras apresentaram incorporação de ar maior que a referência (5,5%) e estes aumentos foram proporcionais ao aumento do teor de látex. Isso se deve à presença de tensoativos nas composições dos látex no processo de polimerização das emulsões (SU, BIJEN e LARBI 1991); (OHAMA 1995); (WANG 2005).

A incorporação foi menor nas pastas preparadas com os látex em pós redispersíveis que nas preparadas com látex em emulsões. O VVV apresentou comportamento semelhante, porém com maior incorporação de bolhas que o EVA.

Quando os cimentos foram modificados pelos látex em emulsão, o volume de ar incorporado é maior devido à maior eficiência dos tensoativos neles presente.

A geração das bolhas de ar apresenta três etapas principais: formação, maturação e colapso e, a capacidade espumante do incorporador de ar possui grande correlação tanto com a quantidade de tensoativo livre na fase líquida, quanto com a quantidade deste aditivo adsorvido no cimento (ROMANO 2005).

Quando os látex são adicionados em pó na composição, a geração de bolhas inicia-se após a dissolução do tensoativo na água. No entanto, paralelamente à espumação está ocorrendo a adsorção dos aditivos na superfície das partículas de cimento, reduzindo a quantidade efetiva para geração do ar. Quando são utilizadas as emulsões, a fase de dissolução do aditivo já está adiantada e não há competição pela adsorção ao cimento. Sendo assim, a quantidade de tensoativo efetivo para a espumação é maior.

Mansur (2007) estudou a adição de álcool polivinílico ($(C_2H_4O)_x$) nas pastas cimentícias, como tensoativo. As hidroxilas (OH^-) que correspondem às regiões hidrofílicas e os grupos $OCOCH_3$ são as regiões hidrofóbicas. O ar incorporado é estabilizado pela formação de um filme do tensoativo na interface bolha ar/água, com os grupos hidroxilas posicionando-se em direção à pasta, formando ligações de hidrogênio com a água, enquanto os grupos acetato irão se rearranjar de modo a atingir um mínimo de contato com a água, conforme ilustrado no desenho esquemático da Figura 32.

Figura 32. Representação esquemática da formação de filme na interface ar/pasta em bolhas incorporadas na argamassa (sem escala) (MANSUR e MANSUR 2006).

Os tensoativos reduzem a tensão superficial das pastas o que reduz a energia necessária para que superfícies sejam criadas, favorecendo a formação de diminutas bolhas. Como há maior dificuldade para as bolhas com menores diâmetros escaparem da mistura, é frequentemente descrito que estas são mais estáveis, pois apresentam menor velocidade para deslocamento em direção à superfície. Como as bolhas de ar não se encontram em equilíbrio quando obtidas a

partir de meios mecânicos, há uma tendência de “buscarem” um estado de menor energia. A coexistência de mais de uma fase implica na existência de uma área de interface entre o gás e o líquido, a qual provoca um aumento na energia livre do sistema (ΔG), de acordo com a Equação 7:

$$\Delta G = \sigma \cdot A \quad \text{Equação 7}$$

onde A é a área dessa interface.

Do mesmo modo, a energia do sistema é diminuída quando há redução na área de interface gás-líquido e provoca a colapsoação (onde uma bolha tende a se conectar com outra) das bolhas (MANSUR e MANSUR 2006).

Por isso, pode-se inferir que, apesar de afetar algumas propriedades no estado fresco, nem todo ar incorporado permanecerá no corpo-de-prova após o endurecimento, fato ilustrado a partir da avaliação da Figura 50 adiante, que mostra a relação entre a porosidade total e a soma da água e do teor de ar incorporado das amostras.

Para o caso da incorporação excessiva de ar ser prejudicial às propriedades das composições cimentícias, pode-se utilizar agentes anti-espumantes, para redução do volume de bolhas gerado. Esses aditivos tem afinidade com a superfície líquido-ar onde desestabiliza as lamelas de espuma, resultando na colapsoação das bolhas. A característica mais comum de qualquer anti-espumante é o fato de que ele é um tensoativo altamente insolúvel em água, formulado para ser dissipado como gotículas.

Este é especialmente o caso das interfaces já cobertas pelos látex que tendem a estabilizar as espumas. Sendo assim, sua função é forçar a colapsoação das bolhas, levando-as a se unirem quando o anti-espumante se espalha na interface (MANSUR e MANSUR 2006).

11.5 SQUEEZE-FLOW

A reometria por squeeze flow consiste na compressão uniaxial de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas. O método é simples e versátil, sendo capaz de avaliar com precisão materiais em ampla faixa de consistência e em velocidades ou grau de deformações variáveis. Como resultado, a carga compressiva é quantificada em função do deslocamento. Assim, é possível avaliar o espalhamento dos materiais cimentícios sobre um substrato que, no caso deste trabalho, foi escolhida uma base metálica não absorvente. Sendo assim, a variável, absorção foi eliminada da análise dos resultados.

Tal compressão foi avaliada, neste trabalho aos 15 e aos 150 minutos depois da mistura, com o objetivo de estudar o efeito do látex tanto no espalhamento da pasta quanto no enrijecimento. Os resultados obtidos nos ensaios realizados com 15 minutos de hidratação são apresentados na Figura 33.

Figura 33. Curvas de Squeeze-flow aos 15 minutos de hidratação. Em (a) os diferentes teores de pós redispersíveis e em (b) os diferentes teores das emulsões.

No caso dos pós redispersíveis, as mesmas tendências foram seguidas em função do aumento do teor do látex, quanto maior, menor foi o deslocamento, o que está de acordo com BETIOLI (2007). Já para as emulsões, foram observados comportamentos distintos:

- a) SAE: com 5% de modificação o espalhamento foi mais difícil que para a pasta referência, enquanto que 10% de adição, o espalhamento foi facilitado e dependente do teor.; e
- b) SBR: o deslocamento foi facilitado independente do teor do látex. Nestes casos, a viscosidade das pastas resultante da aplicação do látex foi muito baixa (cargas compressivas muito baixas).

Nota-se que após 15 minutos a pasta de referência é mais difícil de ser espalhada que quase todas as pastas modificadas, possivelmente devido ao menor teor de ar incorporado na pasta.

Além disso, as pastas modificadas com látex são mais fáceis de espalhar, devido ao efeito de rolamento de suas diminutas partículas, bem como pela presença dos tensoativos usados na sua polimerização, que atuam como dispersante estérico e desta forma retarda a adsorção do cimento (BETIOLI 2007).

Foi nítida a formação de aglomerados após a mistura de todas as pastas com SAE. Paralelamente à formação desses aglomerados houve a incorporação de ar, diretamente proporcional à relação L/C, conforme ilustrado anteriormente. Como a quantidade de ar facilita o espalhamento e os aglomerados podem dificultar, pode-se dizer que para a pasta com 5% de estireno acrílico a aglomeração dificultou o espalhamento visto que a quantidade de ar era menor que para as adições de 10 e 20% do látex, nas quais o maior volume de ar permitiu maior espalhamento. Essa informação será confirmada mais adiante na avaliação do fluxo contínuo.

Para melhor visualização mostra-se na Figura 33 o *Det.1*, onde se vê de forma detalhada, como os látex alteraram os deslocamentos mesmo para cargas de apenas 1 N.

Figura 34. Det.1 mostrando os deslocamentos gerados por cargas de até 1 N.

Note-se que mesmo nestas condições de baixa carga, os deslocamentos mantêm a tendência de diminuir com o aumento da relação L/C.

Na Figura 35 a relação entre o deslocamento ao final do ensaio squeeze flow após 15 minutos e o teor de ar incorporado.

Figura 35. Carga em relação ao teor de ar incorporado aos 15 minutos.

* SAE05 e SAE10 foram excluídos do cálculo da regressão.

Eliminando-se da análise os resultados das pastas com SAE05 e SAE10, o coeficiente de correlação para as demais tendências é de 80%, o que mostra que o ar incorporado governou o espalhamento. A SAE5 e SAE10 não apresentaram a mesma tendência devido a este tipo de látex, nestes teores, terem induzido a aglomeração.

Após 2 horas de cura, os resultados foram distintos, conforme ilustrado na Figura 36. Este tempo foi escolhido por ser, comumente, o tempo necessário para o preparo, transporte e aplicação das argamassas em canteiros.

Figura 36. Curvas de Squeeze-flow após 2 horas de hidratação. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.

Comparando-se os resultados das pastas de referência (15 minutos e 2 horas), percebe-se que a resistência à aplicação da carga compressiva foi intensa: no menor tempo a carga de 1000 N foi atingida com 6,7 mm, e após 2 horas, essa mesma carga foi atingida com deslocamento de apenas 1,9 mm, ilustrando rápida consolidação.

Comparados com a referência, em todos os casos das pastas modificadas com látex, independente do tipo, pós ou emulsões, quanto maior o teor de látex, para uma mesma carga, maior foi o deslocamento atingido, ilustrando o retardo no desenvolvimento da estrutura.

Para cada teor ou tipo de látex o ensaio foi encerrado ao atingir a carga de 1.000 N em distinto deslocamento, quanto maior o teor da adição, maior o deslocamento. De todos os casos avaliados, somente a composição EVA20 não atingiu a carga de 1000 N, quando o deslocamento máximo de 9 mm foi atingido, ilustrando que, para este teor, houve melhor lubrificação do sistema e maior retardo na aglomeração.

Pode-se inferir, então, que:

- a) a avaliação feita com 15 minutos ilustra que a presença das bolhas de ar facilitaram o espalhamento das pastas, exceto nas composições com SAE. Além disso, conforme já dito, devido às diminutas partículas dos látex o efeito de seu rolamento ajudam o espalhamento e pela presença dos tensoativos podem funcionar como dispersante estérico das partículas do cimento.
- b) as avaliações feitas com 2 horas, mostram que a hidratação e aglomeração já iniciaram, porém se apresentam proporcionalmente retardadas com o aumento da relação L/C.

Em aplicações práticas, a adição de látex em argamassas com cimento branco tem sido comum, visto que além da melhoria nas propriedades no estado endurecido, auxilia no espalhamento, melhora a trabalhabilidade, aumenta o tempo em aberto tanto para sistemas manuais ou mecanizados de aplicação.

Para melhor acompanhamento do ensaio de squeeze-flow, na Figura 37 são apresentados os deslocamentos finais atingidos com a carga máxima de 5 KN, com 5 tempos após a hidratação: 15', 60', 90', 120' e 150'.

Figura 37. Deslocamentos finais no ensaio squeeze-flow em amostras preparadas com 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos após a hidratação. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.

Todas as amostras, em todos os tempos de ensaio, apresentaram deslocamentos finais maiores que a referência, com exceção da SAE05, comprovando a melhor lubrificação proporcionada pelas bolhas de ar geradas, pela ação de rolamento das partículas de látex, e pela facilidade de espalhamento proporcionada pelos látex.

Os pós redispersíveis (a) apresentam comportamentos semelhantes entre si:

- EVA20 e VVV20 apresentaram deslocamento máximo (9 mm) em todos os tempos de ensaio.
- EVA10 apresentou deslocamento máximo nos tempos de 15, 60 e 90 minutos.
- VVV10 apresentou deslocamento máximo nos tempos de 15 e 60 minutos.
- EVA05 apresentou deslocamento máximo nos tempos de 15 minutos.

Conforme já observado por vários autores, as argamassas modificadas com látex apresentam melhor trabalhabilidade, quando comparada às preparadas só com

cimento OHAMA (1995), isto é comumente interpretado em termos de fluidez melhorada, devido à ação de rolamento das esferas das partículas do látex entre as partículas do cimento, bem como os tensoativos presentes dificultam a hidratação do cimento, retardando a consolidação, fato confirmado pelos estudos de TATEYASHIKI (1993).

11.6 REOMETRIA ROTACIONAL

A reometria rotacional é uma técnica que permite avaliar as características da suspensão sob condição de fluxo contínuo e possibilita avaliar o comportamento reológico em função da variação da taxa de cisalhamento. Ao contrário das técnicas tradicionais como *mini-slump*, *flow-table*, etc onde a análise é pontual, a reometria rotacional é mais eficiente, pois é possível avaliar em múltiplos pontos o que ocorre com as suspensões em diferentes condições de solicitação. Na Figura 38 apresentam-se os valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Figura 38. Viscosidade x taxa de cisalhamento.

Em (a) ilustram-se os resultados dos pós redispersíveis e em (b) das emulsões.

As amostras preparadas com látex em pó redispersíveis apresentam valores de viscosidade aparente maiores que as preparadas com látex em emulsão. Com exceção da EVA05, EVA20 e VVV20, todas as amostras apresentaram resultados inferiores aos da referência.

A amostra EVA05 e a EVA10 apresentaram valores superiores e SAE20 resultado inferior à referência. As amostras preparadas com VVV apresentaram reduções sensíveis e proporcionais à relação L/C.

Todas as pastas apresentaram tensão de escoamento e comportamento de fluido pseudoplástico, onde a viscosidade aparente diminuiu conforme o aumento da tensão.

Na Figura 39 são apresentados os resultados da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento quando há variação do tipo de látex e da relação L/C.

Figura 39. Tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento.
Em (a) ilustram-se os resultados dos pós redispersíveis e em (b) das emulsões.

Conforme já apresentado na análise dos resultados do squeeze-flow, houve aglomeração das partículas em função da adição dos látex, fenômeno mais acentuado nas pastas com SAE. No entanto, os aglomerados formados eram fracos e com a imposição de uma pequena força foram rompidos. Após o rompimento, a tensão de cisalhamento foi menor que para a referência e inversamente proporcional à relação L/C.

As modificações com látex em emulsão apresentaram comportamentos similares entre si, com diminuição da tensão de cisalhamento em relação à referência. No caso dos pós redispersíveis, inicialmente foi observado uma redução na tensão de cisalhamento, mas com o aumento da quantidade de látex houve aumento na tensão em relação à referência. Os resultados de σ na aceleração e na desaceleração indicam se a taxa de desaglomeração é distinta da taxa de reaglomeração. A diferença entre os resultados é descrita como área de histerese (AH). A

Figura 40 apresenta: em (a) a área de histerese e em (b) a tensão de escoamento das amostras em função da relação L/C.

Figura 40. Área de histerese em (a) e tensão de escoamento das amostras em (b).

A tensão de escoamento, por outro lado é tensão mínima necessária para o início do fluxo e neste trabalho foi quantificada a partir do método gráfico (pontualmente no início do ensaio) porque nem sempre modelamentos reológicos representam com exatidão os resultados dos parâmetros reológicos quantificados em taxas de cisalhamento extremas.

Quanto menor a área de histerese há indicativo de melhor mistura das pastas ou que os aglomerados formados são fracos e não reaglomeram rapidamente. Por outro lado, maiores áreas de histerese indicam um processamento inadequado das pastas ou diferenças consideráveis entre as cinéticas de desaglomeração/reaglomeração.

As tendências são claras e a dependência do tipo de látex é nítida com relação à área de histerese (AH). Nos pós redispersíveis, a AH aumenta com o aumento do teor do polímero, fato contrário ao observado para as emulsões.

Foi observado que quase todas as composições avaliadas apresentaram perfil de tixotropia positiva, onde a curva de desaglomeração apresenta valores de tensão de cisalhamento maiores que as da curva de reaglomeração (única exceção foi EVA05).

A tensão de escoamento, por outro lado, foi menor quanto maior o teor de látex e independente do tipo adicionado na pasta (única exceção foi SAE05).

Pode-se inferir que a presença das bolhas de ar afetou a tensão de escoamento, pois quanto maior a quantidade de bolhas, menor a tensão mínima necessária para iniciar o fluxo, conforme ilustrado na Figura 41. Como já foi dito o efeito de rolamento das partículas do látex, seus tensoativos e a adsorção nas partículas do cimento, também interferem, porém neste trabalho, as propriedades reológicas foram correlacionadas somente com o teor de ar.

Figura 41. Relação entre a tensão de escoamento e o teor de ar incorporado.

Todas as amostras, exceto as preparadas com SAE, apresentaram valores de tensão de escoamento abaixo da referência; a diminuição foi proporcional ao aumento do teor de ar incorporado; e com boa correlação ($R^2 = 0,78$). A exceção foi o SAE05 que, igualmente ao que ocorreu no teste de squeeze-flow aos 15 min, apresentou valor maior que a referência, devido ter sido induzida a aglomeração. Apesar disso, as amostras preparadas com SAE apresentaram boa correlação ($R^2 = 0,93$) entre elas e a partir de SAE10 valores declinantes à medida que se aumentou a relação L/C.

11.7 REOMETRIA OSCILATÓRIA

11.7.1 MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ELÁSTICO (G')

O cimento apresenta tendência natural de se aglomerar quando em contato com a água, devido às interações de *van der Waals* e as forças eletrostáticas de atração, já que é composto por várias fases com cargas superficiais contrárias.

As forças de aglomeração podem aumentar à medida que a hidratação do cimento prossegue devido ao aumento da força iônica e a formação dos produtos hidratados. Assim, qualquer fenômeno que afete a cinética de dissolução, a formação dos

compostos hidratados, o movimento *browniano* das partículas em suspensão, a taxa de colisões entre elas e a velocidade da reação de hidratação do cimento, pode afetar a cinética de aglomeração. O acompanhamento da componente física da consolidação é uma forma de quantificar o efeito da variação do teor de látex na aglomeração das partículas e os resultados são apresentados em função do módulo de armazenamento de energia elástica, G' . O termo módulo de *armazenamento* elástico (G') indica que a energia de tensão temporariamente armazenada durante o teste pode ser recuperada posteriormente (SCHRAMM e HAAKE 2.006).

A Figura 42 mostra a variação da componente elástica (G') quando se varia o tipo de látex e a relação L/C na preparação das amostras.

Figura 42. Componente G' em função do tempo.

Todas as amostras apresentaram G' menores que a referência, independente do tempo de consolidação. Somente as amostras EVA05 e VVV05 apresentaram, após 150 minutos de ensaio, comportamentos semelhantes ao da pasta referência. Estes

resultados coincidem com BETIOLI (2007) no caso da modificação das pastas com EVA05 e EVA10. Independente do tipo de látex, a redução da consolidação foi proporcional à variação da relação L/C, a qual foi mais acentuada nas emulsões. A Figura 43 apresenta a variação de G' em função da variação do teor de látex após 150 minutos.

Figura 43. Relação entre $G' \times L/C$ aos 150 minutos.

Quando se adiciona 5% de látex ao cimento praticamente não há alteração no valor de G' em relação à referência. Para os demais teores as variações foram proporcionais aos teores de látex, com os pós redispersíveis apresentando comportamentos semelhantes e discretos, enquanto que as emulsões apresentaram comportamentos distintos com destaque para a SBR20 que apresentou valor expressivamente inferior.

Isto está de acordo com BETIOLI (2007), onde a presença dos látex resultou no mecanismo de estabilização eletroestérico que dificultou a aproximação entre as partículas de cimento, provavelmente reduzindo a taxa de liberação de íons Ca^{2+} durante a hidratação e dificultando o aumento da força iônica do sistema. Também, com o aumento dos seus teores, maior quantidade do látex permaneceu livre na suspensão e, por isso, foi observado maior tempo para o início da aglomeração.

Assim, a quantificação de G' permite melhor compreender a componente física do processo de consolidação através do fenômeno de aglomeração, efeito gerado pela presença e variação do teor de látex.

11.7.2 RELAÇÃO ENTRE G' E SF AOS 120 MIN

A Figura 44 ilustra como variou G' e o deslocamento final no ensaio squeeze flow aos 120 min.

Figura 44. Relação entre G' e o deslocamento final do ensaio de squeeze-flow aos 120 minutos.

Todos os tipos de látex apresentaram a mesma tendência e boas correlações entre si, com $R^2 \geq 0,83$. À medida que se aumentou o teor de látex os deslocamentos finais do ensaio de squeeze-flow aumentaram e a componente G' diminuiu, o que demonstra que fenômeno da aglomeração pode ser quantificado de duas maneiras distintas, porém os resultados obtidos em ambos os casos são complementares: quanto maior o valor de G' há tendência de dificultar o espalhamento.

11.8 CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA

11.8.1 FLUXO DE CALOR

O processo de hidratação do cimento, que resulta no seu endurecimento, depende da composição da matéria-prima, do tipo de cimento, e presença de adições, etc. na formulação. O desenvolvimento das reações de hidratação está diretamente relacionado com a liberação dos íons Ca^{2+} na suspensão e, qualquer variável que afete a liberação desse íon poderá alterar a sua cinética. Com isso a hidratação pode ser retardada, fato que pode afetar as características dos materiais nos estados fresco e endurecido e a produtividade em obra. (JEWED et al., 1983 apud LYRA et al., 2012)

Pode-se dizer que dois fenômenos são responsáveis pela alteração da cinética de reação. No primeiro caso, a atuação dos grupos ionizáveis das moléculas poliméricas nas cargas superficiais das partículas, diminui a concentração de Ca^{2+} em solução e torna a precipitação dos hidratos mais lenta. O segundo diz respeito à redução da taxa de dissolução do cimento anidro, por meio da formação de camadas adsorvidas na superfície das partículas de cimento, que dificultam a aproximação das moléculas de água. (OHAMA 1995); (SILVA 2001); (BETIOLI 2007); (SU, BIJEN e LARBI 1991); (GARCIA et al, 2007 apud LYRA et al, 2011).

A literatura mostra (SILVA e MONTEIRO 2006) que a interação dos látex com o cimento, quer seja somente física ou também química, provoca retardo na cinética de hidratação. Cada gráfico mostra a evolução do fluxo de calor das pastas modificadas com diferentes látex e em diferentes teores, comparativamente à evolução da pasta referência. Devido à utilização do látex, a cinética das pastas modificadas com látex foi alterada em vários períodos.

A Figura 45 mostra o fluxo de calor liberado em função do tempo até 24 horas de reação.

Figura 45. Fluxo de calor em função do tempo de hidratação do cimento.

A Tabela 14 mostra os valores obtidos nos períodos de indução e de aceleração das reações das composições. Os cálculos dos tempos e fluxos de calor foram calculados conforme explicado na Figura 16.

Tabela 14. Períodos de indução e aceleração das reações das composições.

Composições		Período de indução			Período de Aceleração		
		Início (min)	Período (min)	Mínimo (W/g)	Início (min)	Taxa de liberação de calor (W/g/h)	Pico (W/g)
CPB		89	69	0,00162	158	1,4E-03	0,0057
EVA	5	104	84	0,00107	188	1,1E-03	0,0046
	10	98	75	0,00100	173	9,1E-04	0,0041
	20	98	76	0,00086	174	7,4E-04	0,0033
VVV	5	98	75	0,00130	173	1,1E-03	0,0048
	10	95	76	0,00103	171	9,1E-04	0,0041
	20	105	87	0,00070	192	5,5E-04	0,0025
SAE	5	110	93	0,00064	203	4,5E-04	0,0031
	10	90	72	0,00046	162	1,3E-04	0,0008
	20	119	102	0,00038	221	7,8E-05	0,0007
SBR	5	96	75	0,00118	171	1,1E-03	0,0051
	10	96	77	0,00080	173	9,4E-04	0,0040
	20	54	41	0,00077	95	9,1E-04	0,0039

Período de indução - se caracteriza pelo retardado das reações devido à baixa taxa de dissolução do gel amorfo. A determinação do seu início, da sua duração e do fluxo mínimo de calor indicam como as pastas são afetadas pela adição dos látex nesta fase:

- a) De um modo geral, todas as amostras modificadas com látex apresentaram durante o período de indução, independente da sua duração, liberações de calor menores que a referência e inversamente proporcionais ao aumento da relação L/C, pelo aprofundamento dos vales formados pelas curvas de fluxo de calor. Estes resultados estão coerentes com (SILVA 2001) e (BETIOLI 2007).
- b) As composições preparadas com os látex em pó redispersível apresentam comportamentos semelhantes entre si, tanto no início como no tempo de indução e sem significativa alteração quando comparados com a referência.
- c) As amostras preparadas com SAE não apresentaram tendência e as preparadas com SBR tiveram comportamento similar à referência para L/C variando de 5% a 10%. Somente a amostra SBR 20 apresentou variação significativa.
- d) Em todos os casos os resultados dos tempos de início do período de indução e a duração do período de indução variaram de forma análoga, quando se variou o tipo de látex e a L/C.

Período de aceleração: Após o período de indução, as reações são intensificadas e a produção das agulhas de etringita ocorrem de forma mais acentuada e aumentam a quantidade de C-S-H e Hidróxido de Cálcio (CH). A duração, a inclinação da curva (tangente) e o pico de calor mostra a maior ou menor atividade da reação de hidratação nesta etapa:

- a) As amostras preparadas com os látex em pó redispersíveis apresentam oscilação, na duração do período de aceleração das reações, quase nula em relação à referência (~3 horas) e ligeiramente crescente com o aumento da relação L/C. Nas pastas modificadas com látex em emulsão, O SAE não apresentou tendência definida, com os tempos do SAE05 e SAE20 ao redor de 5 horas e o SAE10 com tempo de 3:30 horas. O SBR apresenta oscilação, na duração do período de aceleração das reações, quase nula em relação à referência e ligeiramente decrescente com o aumento da relação L/C.

- b) As inclinações das retas mostram as taxas de liberação de calor no período e nota-se que, para todas as composições, elas foram reduzidas à medida que se aumentou a relação L/C. Os pós redispersíveis e o SBR influenciaram a taxa de liberação de calor de maneira análoga para L/C variando de 5% a 10%. Somente para L/C=20% é que o VVV apresentou taxa menor e o SBR taxa maior que o EVA. As composições moldadas com SAE sofreram o maior impacto em todas as relações L/C's. No caso dos látex em emulsões a redução da taxa aproximadamente se estabilizou em L/C=10%.
- c) Todas as composições, modificadas com látex, apresentaram picos de liberação de calor inferiores à referência e inversamente proporcionais ao aumento da L/C. As amostras preparadas com os látex em pó redispersíveis (EVA e VVV) apresentam resultados análogos entre si. No caso das amostras preparadas com látex em emulsão, o SAE apresentou, significativamente, os menores resultados, entre todas as amostras enquanto que o SBR não apresentou expressiva redução. Nos dois casos as alterações se estabilizaram para L/C variando de 10% a 20%.

11.8.2 CALOR ACUMULADO APÓS 72 HORAS DE REAÇÃO A 25° C

A análise da liberação de calor acumulado, a exemplo da análise dos fluxos de calor nos períodos de molhagem, indução e aceleração, nos indica em que intensidade a hidratação foi alterada. Na Figura 46 é apresentado o calor liberado acumulado durante o ensaio de calorimetria até 72 horas de hidratação do cimento. Em (a) ilustram-se os resultados dos pós redispersíveis e em (b) das emulsões.

Figura 46. Calor total acumulado após 72 h de acompanhamento da hidratação do cimento. Em (a) ilustram-se os resultados dos pós redispersíveis e em (b) das emulsões

Na Figura 47 é apresentado o calor liberado acumulado durante o ensaio de calorimetria até 72 horas de hidratação do cimento em função do teor de látex.

Figura 47. Calor liberado acumulado em 72 horas de hidratação em função da L/C.

Nota-se que tanto o tipo quanto a quantidade de látex retardaram a cinética de reação e reduziram a liberação total do calor nas 72 horas de ensaio, de forma significativa e proporcional ao aumento do teor dos látex. Foi observado maior

impacto nas pastas formuladas com SAE, com redução de 64% para L/C=10% e 75% para L/C=20%. O calor acumulado nas pastas com até 10% de EVA ou VVV foi muito semelhante, mas com 20%, o VVV teve maior impacto no retardo da reação de hidratação. Nota-se que as amostras preparadas com látex em emulsões apresentam ligeira tendência de estabilização de comportamento a partir de L/C=10%.

A calorimetria de condução isotérmica mostrou-se uma técnica importante na análise da influência da adição de látex ao cimento. Durante a hidratação, quantidades consideráveis de calor são liberadas, visto que as reações são exotérmicas e nos dão indício de sua reatividade (METHA e MONTEIRO 2008).

Os resultados apresentados até aqui ilustraram o impacto da variação do teor de látex na componente química da consolidação, variável que apesar de ser importante para a compreensão do resultado global do enrijecimento do sistema cimentício, representa uma das possíveis causas do processo. Entretanto, o efeito gerado não pode ser discutido somente analisando-se esses resultados. (SILVA 2001); (BETIOLI 2007); (J. a. LYRA 2012).

Estudos reológicos em concretos modificados com látex PVAC revelaram que a hidratação do cimento é inibida pela adsorção de seus tensoativos na superfície do cimento (ZIVICA 1965).

11.8.3 RELAÇÃO ENTRE A CINÉTICA DE REAÇÃO (COMPONENTE QUÍMICA) E DA CINÉTICA DE CONSOLIDAÇÃO (COMPONENTE FÍSICA).

A hidratação do cimento é a combinação de todos os processos físicos e químicos que ocorrem após o contato da fase anidra com a água. As reações químicas do clínquer e das adições minerais desempenham um papel importante, mas outros aspectos como a aglomeração, adsorção, evaporação, e liberação de energia térmica também precisam ser consideradas (STARK 2011).

Quando se analisa separadamente a cinética da reação (componente química) e a cinética de consolidação (componente física) não se consegue entender qual delas é preponderante, contudo avaliando-se conjuntamente os resultados obtidos nos diferentes ensaios, pode-se ter uma noção mais clara da relação causa-efeito no processo de consolidação das pastas cimentícias avaliadas em função do teor de látex.

Assim, foi possível visualizar que a cinética de aglomeração e a cinética de reação química são fenômenos que ocorrem paralelamente e, que dependeram do teor de látex. Apesar de atuarem conjuntamente durante o processo de consolidação da suspensão cimentícia, a relação entre a contribuição física e a contribuição química do processo não foi linear.

BETIOLI (2007) em estudos de pastas com adição de EVA e LYRA ET AL (2011) em estudo de pastas com policarboxilato concluíram que a relação calor vs G' não é linear e, com o aumento do teor do aditivo utilizado no trabalho, distintos níveis de aglomeração foram obtidos em semelhantes níveis de calor acumulado durante a reação de hidratação, ou seja: para se atingir os mesmos níveis de G' seriam necessários maiores tempos de reação.

Na Figura 48 é apresentada a relação entre a componente química do processo, na forma de calor acumulado e a componente física, na forma de G' , nos respectivos tempos de ensaio (de 15 a 150 min), para se avaliar conjuntamente os resultados obtidos nos diferentes ensaios.

Figura 48. Variação da componente elástica (G') em função do calor liberado.

A cinética de consolidação (resultante da componente química + a componente física do processo) é complexa para ser avaliada, visto que a estrutura do cimento é alterada a todo instante. A variação na componente elástica e a cinética de reação química são fenômenos que ocorrem paralelamente e, que dependem do tempo, do tipo e teor de látex. Por exemplo:

- Para os pós redispersíveis, para um mesmo valor de G' , foram observados distintos valores de calor acumulado, mostrando que quanto maior o teor de látex, há necessidade de mais tempo de reação para atingir o mesmo nível de consolidação (G').
- No caso das emulsões, mesmo com a liberação de calor durante a reação química, iguais níveis de G' não foram atingidos em função da variação do teor de látex, mostrando que há reação, porém não há enrijecimento na mesma velocidade.

As pastas modificadas com os látex em pó redispersível apresentaram comportamento análogo, onde as amostras com $L/C=5\%$ apresentaram resultados

de G' (componente física da consolidação) maiores e para L/C entre 10% e 20% menores que a referência, ou seja, quando L/C for igual a 5% a aglomeração se acelera; Quando L/C for 10% ou 20% a aglomeração se retarda.

As composições preparadas com SAE apresentaram a mesma tendência que as anteriores, todavia com nítida alteração para SAE 10 e SAE20, onde praticamente não houve consolidação apesar do calor liberado no período. As composições preparadas com SBR, independente do seu teor, apresentaram resultados menores que a referência, em todos os tempos de ensaio. Quando L/C atingiu 20% não houve consolidação apesar do calor liberado no período. Na Figura 49 apresenta-se a variação da relação componente elástica G' /calor acumulado, em função do tempo.

Figura 49. Variação da relação: componente elástica G' /calor acumulado vs tempo.

As composições com adição de pós redispersíveis apresentam comportamentos semelhantes entre si e inferiores à referência com exceção do EVA05 aos 150 minutos e o VVV aos 135 e 150 minutos. Isto significa que com estes látex houve maior reação química que consolidação física, sendo o EVA05 e o VVV05 foram pouco influenciados e, à medida que se aumentou os teores, a consolidação foi proporcionalmente mais afetada que a reação química.

As composições com adição de emulsão apresentaram comportamentos semelhantes entre si e inferiores à referência. Aqui houve também maior reação química que consolidação física e, à medida que se aumentou os teores a consolidação foi proporcionalmente mais afetada que a reação química, com anulação da consolidação no caso do SAE20 e SBR20. Isto parece ser devido à quantidade excessiva de tensoativos que atua com forte ação eletroestérica, o que impede a consolidação, ao mesmo tempo em que afeta a liberação dos íons cálcio para a reação de hidratação do cimento (J. S. LYRA 2010).

11.9 POROSIDADE

Teoricamente, quando as bolhas de ar são estáveis, a porosidade quantificada no estado endurecido deverá ser uma soma da quantidade de água utilizada para o amassamento e o volume de ar incorporado no estado fresco. Neste caso, a soma representa a porosidade potencial a ser gerada no corpo-de-prova, com a ressalva de que parte da água pode ser combinada para formação dos hidratos do cimento e parte evaporada durante a cura. Mesmo assim, é uma forma simples de se avaliar a estabilidade do ar. Caso haja perda do ar durante o endurecimento, o valor da porosidade total será menor que a soma água + ar.

A Figura 50 ilustra como variou a porosidade total devido à perda de ar.

Figura 50. Relação entre a porosidade total e a soma da água e do teor de ar incorporado.

Conforme observado, o ar gerado com os pós redispersíveis é mais estável que o ar incorporado pela ação dos látex em emulsão e, quanto maior o teor do polímero maior a perda de ar. Para ocorrer a incorporação de ar, primeiro é preciso que o aditivo se dissocie na fase aquosa e, no caso das emulsões, tal fato ocorre instantaneamente, pois o aditivo já está misturado com água. No caso dos pós redispersíveis, a incorporação de ar mais lenta promoveu maior tempo de estabilidade para as bolhas, pois estas, no caso dos pós redispersíveis, estavam em um estado metaestável enquanto nas emulsões a colapso ocorreu mais rapidamente.

11.10 RESISTÊNCIA MECÂNICA NA PASTA

A resistência mecânica é um parâmetro importante de desempenho dos sistemas cimentícios, pois, devem apresentar capacidade de suportar as solicitações externas sem que estas venham a lhe causar deformações plásticas.

11.10.1 EQUALIZAÇÃO DOS RESULTADOS PELA MASSA DO CIMENTO NAS COMPOSIÇÕES E DENSIDADE

Antes da apresentação dos resultados é importante frisar que durante o preparo das composições, apesar da massa de cimento em cada composição ter sido a mesma, ela diminuiu percentualmente em relação à massa total da composição, devido à adição dos látex, conforme mostrado na Tabela 10. Composições das pastas com relação L/C = 0%, 5%, 10% e 20% na Tabela 10.

Além disso, a densidade variou em função dos diferentes teores de ar incorporado que cada composição apresentou. Assim, para análise mais acurada dos resultados, normalizaram-se os resultados obtidos em função destas duas variáveis.

A Tabela 15 ilustra como ocorreu esta variação, a variação da massa do cimento e a variação da densidade.

Tabela 15. Massa de cimento composições e densidade aparente das amostras

Amostras	Massa de cimento (%)	Densidade aparente (Kg/m³)
CPB	0,71	1,85
EVA05	0,68	1,80
EVA10	0,66	1,63
EVA20	0,61	1,61
VVV05	0,68	1,78
VVV10	0,66	1,62
VVV20	0,61	1,58
SAE05	0,69	1,76
SAE10	0,67	1,67
SAE20	0,62	1,54
SBR05	0,69	1,76
SBR10	0,66	1,55
SBR20	0,62	1,50

11.10.2 R_{TCD} VS CALOR ACUMULADO (3 DIAS)

Conforme já mencionado anteriormente, a utilização de látex na modificação de composições cimentícias afeta a sua hidratação a qual pode ser acompanhada a partir de ensaios de calorimetria de condução isotérmica.

Notou-se que tanto o tipo quanto a quantidade de látex retardaram a cinética de reação e reduziram a liberação total do calor nas 72 horas iniciais de reação, de forma significativa e proporcional ao aumento do teor dos látex, já apresentado na Figura 47, e que indicou reduções consideráveis na cinética de hidratação do cimento. Apesar dos ensaios mostrarem somente o que ocorre na liberação de calor nas primeiras 72 horas, estas alterações, tem influência nos resultados no estado endurecido.

Como a cinética de reação foi acompanhada somente até 3 dias, relacionou-se o calor acumulado com a resistência à tração na compressão diametral obtida após o mesmo período, cujos resultados são apresentados na Figura 51. Neste caso, como cada látex gerou distinta quantidade de ar durante a mistura, resultando em

diferentes densidades após o endurecimento, normalizou-se os resultados obtidos em função da densidade ($R_{TCD}/\text{densidade}$).

Figura 51. Relação entre a $R_{TCD}/\text{densidade}$ e o calor acumulado durante a reação química do cimento. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.

Percebe-se, no caso do:

- EVA, VVV e SAE: uma relação inversamente proporcional e dependente do tipo de polímero entre calor liberado e $R_{TCD}/\text{densidade}$ à medida que a L/C aumentou;
- SBR: uma relação inversamente proporcional e dependente do tipo de polímero entre calor liberado e $R_{TCD}/\text{densidade}$ à medida que a L/C diminuiu;
- Quanto maior o teor do látex menor a relação $R_{TCD}/\text{densidade}$, devido ao retardo na reação de hidratação nas amostras modificadas, com exceção do SBR;
- Com a variação da adição de EVA de 5 para 20%, houve uma redução de 10% no calor liberado que resultou em uma diminuição de 12% na $R_{TCD}/\text{densidade}$;
- Com a variação da adição de VVV de 5 para 20%, houve uma redução de 35% no calor liberado que resultou em uma diminuição de 32% na $R_{TCD}/\text{densidade}$;
- Com a variação da adição de SAE de 5 para 20%, houve redução de 65% na liberação de calor, que ocasionou uma diminuição de 55% na $R_{TCD}/\text{densidade}$; e
- Com a variação da adição de SBR de 5 para 20%, houve redução de 25% na liberação de calor, que ocasionou um aumento de 34% na $R_{TCD}/\text{densidade}$.

Nenhuma composição modificada apresentou valores de RTCD/densidade inferior à referência, com exceção da SAE20, devido ter liberado 75% menos calor que a referência.

Nestes casos, a cura foi feita sob 25 °C e 98% de umidade relativa, condições que favorecem a hidratação do cimento, componente inorgânica da formação da co-matriz, e desfavorecem a formação do filme do polímero, que necessita de ambiente seco para coalescer (componente orgânica do processo) (BEELDENS 2002).

Pode-se, então, inferir que a utilização do látex afeta a hidratação do cimento e, conseqüentemente, altera a resistência mecânica nas idades iniciais. No entanto, somente a partir desta análise não se tem indícios sobre o impacto provocado por sua ação nas idades mais avançadas, o que será visto mais adiante.

11.10.3 R_{TCD} ATÉ 7 DIAS: CURA SECA VS CURA ÚMIDA

É senso comum que as condições de cura dos sistemas cimentícios influem nas suas propriedades, devido a umidade e a temperatura alterarem sua taxa de endurecimento. Nas primeiras idades, é sempre recomendável que ela aconteça em ambiente com umidade elevada (cura úmida). Isto também é válido para os sistemas modificados com látex, haja vista que a cura úmida favorece a hidratação do cimento e retarda a coalescência dos látex. Assim, apresentam-se as condições ideais: um longo período de cura úmida (até 28 dias) durante o qual o cimento hidrata; seguido por um período de cura à baixa umidade relativa (cura seca), que promove a formação de filme do látex. (GEMERT e KNAPEN 2004)

Neste trabalho convencionou-se que:

- a) Cura úmida: 95% de UR e temperatura ambiente
- b) Cura seca: 50% de UR e temperatura ambiente.
- c) Cura mista: 7 dias de cura úmida e até 360 dias de cura seca.

Duas séries de amostras foram submetidos à diferentes condições de cura: seca e úmida. Na Figura 52 são apresentados os resultados de resistência à tração na compressão diametral (R_{TCD}) aos 7 dias de cura seca e úmida.

Figura 52. R_{TCD} aos 7 dias de cura seca e cura úmida

A condição de cura úmida aumentou a R_{TCD} em todas as amostras quando comparada às condições de cura seca, devido o cimento poder se hidratar em melhores condições, isto é, sem que houvesse acentuada coalescência dos látex, o que poderia dificultar sua reação. Para a pasta de referência, a variação nos resultados da R_{TCD} foi 8% maior nas condições de cura úmida que na cura seca.

Independente das condições de cura, as composições preparadas com látex em pó redispersíveis apresentaram a mesma tendência de crescimento da R_{TCD} em função da L/C, sendo que no caso do EVA o aumento foi mais intenso que no VVV.

Independente das condições de cura, as amostras preparadas com SAE apresentaram a mesma tendência entre si, porém com exceção do SAE05 que aumentou a R_{TCD} em relação à referência, as demais apresentaram redução nos resultados com maior relevância par o SAE20, que como já foi apresentado é a amostra que menos calor liberou na reação do cimento. Neste caso, prevaleceu a

baixa liberação de calor e não houve influência relevante nas diferentes condições de cura.

As amostras preparadas com SBR apresentaram ganho de resistência com maior ênfase na cura seca.

De um modo geral as amostras armazenadas em cura úmida apresentaram resultados superiores que em cura seca o que está de acordo com as condições de cura ideais proposto por (GEMERT e KNAPEN 2004).

11.10.4 CURA MISTA – 28, 90 E 360 DIAS

Na Figura 53 são apresentados os resultados de resistência à tração na compressão diametral aos 7, 28, 90 e 360 dias de cura mista. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.

Figura 53. Influência do tipo de látex na RTCD do CPB aos 28, 90 e 360 dias

As composições preparadas com látex em pó redispersíveis apresentaram ganho expressivo de resistência em relação à referência e a mesma tendência de crescimento da R_{TCD} em função da L/C, sendo que no caso do EVA o aumento foi ligeiramente mais intenso que no VVV.

As composições preparadas com SAE05 apresentaram resultados semelhantes às outras composições com o mesmo teor, porém a SAE10 e SAE20 aos 28 e 90 dias

apresentaram resultados inferiores às demais, e só se recuperando aos 360 dias. As composições preparadas com SBR apresentaram evolução da R_{TCD} semelhante às amostras preparadas com pós redispersíveis

Para $L/C=5\%$, independentemente do tipo de látex, todas as amostras apresentaram resultados bem acima da referência e muito semelhantes entre si e em todas as idades, o que permite dizer que o *tipo* do látex praticamente não interferiu para este teor de látex adicionado.

Para $L/C=10\%$, houve ganho de resistência mais expressivo nas amostras preparadas com látex em pó redispersível em relação à $L/C=5\%$ e à referência. Para as composições preparadas com látex em emulsão o ganho foi menor aos 28 e 90 dias em relação à $L/C=5\%$ e se recuperou parcialmente aos 90 dias.

Para $L/C=20\%$, todos os tipos de látex apresentam expressivo ganho de resistência e comportamento semelhantes entre si e em todas as idades, com exceção do SAE20 que apresentou resultados muito próximos à referência aos 28 e 90 dias e só se recuperando aos 360 dias.

Apesar de um atraso inicial das reações de hidratação, um maior grau de hidratação é encontrado depois de 90 dias para 1% de látex solúvel em água, como poli (álcool-acetato de vinila) (PVAA), devido a um crescente contato das partículas de cimento com a água. O pó de redispersível de vinila adia a hidratação do cimento e atrasa a formação de hidratos de cimento (STARK 2011).

Embora, em alguns casos, tenham sido observados retardos consideráveis na cinética de hidratação, a resistência mecânica foi melhorada com o passar do tempo, pelo maior grau de hidratação após 90 dias e pela presença dos látex que se entrelaçam com a estrutura de hidratos de silicato de cálcio e hidróxidos de cálcio do cimento endurecido e resulta em uma estrutura monolítica, com menor quantidade de micro fissuras (OHAMA 1995), (KNAPEN 2007).

11.11 RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA À TRAÇÃO NA ARGAMASSA - 28 DIAS

A Figura 54 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de resistência de aderência à tração, já equalizados pela massa de cimento, realizado aos 28 dias de cura mista.

Figura 54. Resistência de aderência à tração em função da L/C.

Todas as amostras apresentaram resultados superiores que a referência, com exceção do SAE05. As amostras preparadas com o EVA apresentaram os maiores resultados e proporcionais ao teor de látex e as preparadas com VVV apresentaram resultados intermediários e crescentes.

As amostras preparadas com o látex SAE apresentaram os menores resultados, independente da relação L/C. A SAE05 foi a única argamassa modificada com resistência de aderência abaixo da referência; O SAE10 ficou acima da referência e o SAE20 apresentou pequeno aumento quando a L/C atingiu 20%. A série SBR apresentou tendência similar à série SAE, porém com resultados maiores em todas os valores de L/C.

Para Ohama (1995), um dos aspectos mais úteis da modificação das argamassas e concretos modificados com látex é que a resistência de aderência à tração é melhorada proporcionalmente ao aumento do teor de látex, para diversos os tipos de

substratos, quando comparadas aos sistemas não modificados, devido à alta adesividade dos látex.

O cimento endurecido possui uma estrutura de hidratos de silicato de cálcio e hidróxidos de cálcio ligados pelas forças fracas de van der Waals e, portanto, microfissuras podem ocorrer facilmente. Isto resulta da baixa resistência à tração e baixa resistência à fratura de argamassas e de concreto.

Por outro lado, nas argamassas e concreto modificados com látex, estas microfissuras são ligadas pelo filme do látex que evita a sua propagação, acarretado pelo forte vínculo desenvolvido entre cimento-agregado. Deste entrelaçamento do seu filme com a estrutura, surge uma estrutura monolítica, com mecânica melhorada e características de durabilidade (AFRIDI 2003).

11.12 MÓDULO DE ELASTICIDADE NA PASTA – 28 DIAS

O módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez dos materiais sólidos. É uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química, microestrutura e defeitos (poros e trincas) e sua grandeza nos dá ideia da sua rigidez. O módulo de elasticidade dos sistemas cimentícios pode ser diminuído em função do tipo e do teor de látex adicionado.

A Figura 55 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de módulo de elasticidade, já equalizados pela massa de cimento realizado aos 28 dias de cura mista.

Figura 55. Módulo de elasticidade em função da L/C.

Todas as amostras apresentaram módulo de elasticidade menor que a referência e diminuíram na proporção do aumento da L/C.

Os pós redispersíveis, EVA e VVV, foram os que menos afetaram o módulo de elasticidade. Nestes dois casos, com teores de látex de 5% os valores apresentaram discreta redução e com teores de 10% discreto aumento, todavia as composições EVA20 e VVV20 produziram reduções significativas de 45% e 40% respectivamente no valor de E.

As emulsões SAE e SBR foram as que mais reduziram o módulo como proporção ao aumento do teor de látex, com predominância para o SAE, com reduções de 33%, 65% e 78%, quando se aumentou a L/C de 5% até 20%. É nítida a maior influência dos látex em emulsão que os pós redispersíveis na redução do módulo de elasticidade, devido, principalmente à maior quantidade de ar incorporado pelas emulsões.

Conforme visto, a adição dos látex ao cimento, dependendo do tipo e do teor pode alterar seu módulo de elasticidade. Esta adição incorpora uma nova fase com densidade muito menor (1,04 g/cm³) e também pelo aumento da porosidade (incorporação de ar - Figura 31)

A Figura 56 mostra a influência da porosidade no valor de E.

Figura 56. Módulo de elasticidade vs porosidade

Todos os tipos de látex apresentam boa correlação com a porosidade, exceto o VVV ($R^2=0,45$), onde se verifica que à medida que a porosidade subiu o módulo de elasticidade diminuiu, todavia esta não é a única variável que influencia na variação de E. Valores similares de porosidade resultaram em distintos valores de E, mostrando que a micro estrutura formada pode ser diferente em função do tipo de látex.

A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão por dois motivos: (i) os poros reduzem a área da seção reta através da qual uma carga é aplicada, e (ii) eles também atuam como concentradores de tensões (CALLISTER 2006).

11.13 PERMEABILIDADE AO VAPOR NA PASTA – 28 DIAS

Na Figura 57 são apresentados os resultados dos ensaios de permeabilidade ao vapor, segundo esta norma.

Figura 57. Classificação das amostras quanto à permeabilidade ao vapor segundo a norma CEN/TEC 139.

A amostra de referência (CPB) não apresentou dificuldade à saída do vapor e o seu valor é 0,00 m. Todas as composições modificadas apresentam aumento no valor de S_d proporcionalmente ao aumento da L/C, exceto SAE05 e VVV05, que permaneceram praticamente inalterados. As composições produzidas com os pós redispersíveis, EVA e VVV, apresentaram comportamento semelhante, entre si, em todos os teores de látex e as produzidas com emulsões, SAE e SBR, apresentaram comportamentos distintos, porém proporcionais à L/C. Quando se trata de uma argamassa de revestimento ou reparo pode-se classificar as amostras segundo os critérios da norma, já descrito na Tabela 8 (EUROPEAN STANDARD FOR STANDARDIZATION 2001).

Com exceção da SBR20, VVV20 e EVA20, todas as composições apresentaram valores $S_d < 0,10$ m, portanto segundo a norma CEN/TC 139, elas são consideradas permeáveis ao vapor de água - Classe I.

As composições SBR20, VVV20 e EVA20 apresentaram valores $0,10 < S_d < 0,50$ m, e portanto segundo a norma CEN/TEC 139 são consideradas semi-permeáveis ao vapor de água – Classe II.

A Figura 58 mostra a relação entre os resultados da *porosidade* e a resistência à permeabilidade ao vapor (S_d).

Figura 58. Porosidade vs a resistência de saída do vapor (Sd)

Todos os tipos de látex apresentam alta correlação entre a porosidade e a resistência à saída do vapor, $R^2 \geq 0,70$. Apesar da porosidade ter aumentado proporcionalmente ao aumento do teor de látex, a resistência à saída do vapor aumentou, devido ao maior preenchimento dos poros proporcionado pelos látex. (OHAMA 1995)

A permeabilidade ao vapor de água dos revestimentos de fachada é decisiva na sua durabilidade. Se a água da chuva atravessar a camada do revestimento, ela atingirá o substrato poroso que, por sua vez, acumulará muita água. Quando a chuva cessa e a temperatura do ar aumenta, a água absorvida irá procurar saída, através do revestimento, pela difusão do vapor (BECERE 2007).

11.14 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE NA PASTA – 28 DIAS

Os sistemas cimentícios ao longo do tempo, por serem porosos, podem sofrer muita influência pela absorção da água pelo fenômeno da capilaridade. A Figura 59 apresenta os resultados obtidos no ensaio de absorção de água por capilaridade.

Figura 59. Evolução da absorção de água por capilaridade até 48 horas em amostras com 28 dias de hidratação. Em (a) os pós redispersíveis e em (b) as emulsões.

A amostra de referência apresentou saturação com uma (1) hora de ensaio o que resultou num coeficiente de absorção de água por capilaridade $W=0,67 \text{ kg/m}^2 \cdot \sqrt{\text{h}}$.

Na Figura 60 são apresentados os resultados de absorção em função da relação L/C, para todos os sistemas avaliados, bem como as faixas estipuladas pela norma CEN/TEC 139.

Todas as composições aditivadas apresentaram comportamento semelhante, com diminuição da absorção de água por capilaridade à medida que se aumentou o teor de látex. As amostras EVA05, SAE05, SBR05 e SBR10 apresentaram saturação antes das primeiras 24 horas de ensaio, as demais apresentaram absorção crescente e sem saturação.

Observa-se a grande influência do teor de látex no coeficiente de absorção de água por capilaridade mesmo com a menor adição (5%). O EVA apresentou o melhor desempenho, com exceção do EVA20, onde o VVV20 foi melhor. O SBR apresentou o pior desempenho para L/C entre 10% e 20% e o SAE para L/C=5%.

Figura 60. Coeficiente de absorção de água por capilaridade (W) em função da relação L/C , comparado com os parâmetros da norma CEN/TC 139.

Para todos os látex, a melhora de desempenho de 10% para 20% não é significativa, haja vista que com $L/C=10\%$ a redução da absorção de água por capilaridade já foi expressiva.

Observa-se que no caso da adição de: 5% de teor de látex, as reduções vão de 44% no caso do SAE até 76% no caso do EVA; 10% de teor de látex, as reduções vão de 61% no caso do SBR até 94% no caso do SAE; 20% de teor de látex, as reduções vão de 75% no caso do SBR até 95% no caso do SAE.

De acordo com a referida norma, as composições estudadas são qualificadas como:

- Impermeáveis à água: EVA10, EVA20, VVV10, VVV20, SAE10 e SAE20
- Repelentes à água: EVA5, VVV5, SAE5, SBR5, SBR10 e SBR20
- Resistentes à água: Referência

Cabe salientar que, embora a norma indique parâmetros de permeabilidade à água ($W > 2,01 \text{ kg/m}^2\text{h}^{1/2}$), não foram encontradas no trabalho amostras com essa qualificação.

Assim, os látex adicionados às pastas de cimento podem preencher ou selar os poros maiores com filmes contínuos, cujo efeito é proporcional ao teor de látex.

Como resultado as pastas assim modificadas apresentam absorção de água reduzida quando compara às pastas sem adição. (OHAMA 1995) .

11.15 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE (W) VS RESISTÊNCIA À SAÍDA AO VAPOR (S_D)

Argamassas modificadas com látex têm suas aplicações já mencionadas anteriormente. No caso de serem utilizadas como argamassa de acabamento em fachadas, elas devem proteger a edificação da ação das intempéries.

A importância da estanqueidade à água justifica-se por ser uma função dos revestimentos de ligantes sintéticos em minimizar os efeitos associados à incidência de água da chuva, traduzidos nas infiltrações para o interior da edificação ou no interior da parede. Resulta como contribuição na proteção dos elementos de vedação e estruturais contra a deterioração e na salubridade dos ambientes internos da edificação. Apesar da estanqueidade à água de uma parede não ser função somente dos revestimentos estes devem proporcionar proteção ao substrato face à ação direta da chuva, e havendo a penetração de água através do revestimento, este deverá ter propriedade tal que facilite a evaporação rápida da água infiltrada. (BECERE 2007)

Todavia, inexistente no Brasil norma que estabeleça critérios mínimos de desempenho para os revestimentos de ligantes minerais ou sintéticos. Dessa forma, são apresentados critérios de referência que possam contribuir na avaliação do desempenho do produto ensaiado.

Conforme a norma DIN 18558:1985 - Synthetic resin plasters, o coeficiente de absorção de água por capilaridade $W_{(24h)}$ deve ser $\leq 0,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$. Este critério, na Alemanha, é considerado para os revestimentos de ligantes sintéticos quando se destinam à aplicação em edificações localizadas em regiões com precipitações anuais acima de 800 mm e, em regiões com índice de precipitação inferior, mas com

alta incidência de ventos (costas litorâneas, montanhas altas e médias), e também edifícios altos e expostos (GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDIZATION 1985).

É importante frisar que para essas condições de exposição além do coeficiente $W_{(24h)} \leq 0,5 \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ também são estabelecidos limites para a permeabilidade ao vapor de água, expressos na forma de camada de ar equivalente (S_d), que deve ser $\leq 2,0 \text{ m}$.

Para haver adequada proteção ao substrato, o revestimento deve apresentar equilíbrio entre a absorção de água e permeabilidade ao vapor. Ao aumentar o valor de w ao limite citado o valor de S_d deve diminuir, ou seja, se um material de construção absorve maior quantidade de água (w mais alto) sua permeabilidade ao vapor de água deve aumentar (S_d mais baixo), para permitir a eliminação por difusão do excesso de umidade. Pelo contrário, se o valor de w diminui, o valor de S_d pode ser maior. Assim, deve-se ter (KÜNZEL, KÜNZEL e HOLM 2004):

$$W \times S_d \leq 0,20 \text{ kg/m.h}^{1/2} \quad \text{Equação 8}$$

Quando os revestimentos de ligantes sintéticos se destinam à aplicação em edificações localizadas em regiões caracterizadas por precipitações anuais entre 600 e 800 mm e/ou regiões com índice de precipitação superior, mas em locais bem protegidos de edifícios altos e casas térreas mesmo expostas, o valor do coeficiente de absorção de água $W_{(24h)}$ pode ser maior, variando de 0,5 a 2,0 ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$) desde que sejam garantidas as condições necessárias para a evaporação do vapor de água (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS 2010).

A Figura 61 apresenta os resultados das amostras ensaiadas, onde sua área hachurada representa a região que atende o requisito citado anteriormente.

Figura 61. W vs S_d (KÜNZEL, KÜNZEL e HOLM 2004)

No caso dos materiais avaliados neste trabalho, todas as amostras se enquadraram neste padrão, sendo observado resultados de $W \times S_d \leq 0,20 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$, com exceção da amostra de referência aos 28 dias. Ela, apesar de apresentar o produto W e S_d dentro dos limites estabelecidos, apresentou $W > 0,50 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$. Isso se explica pelo caráter, naturalmente, poroso da matriz cimentícia quando não há adição de látex.

12 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A amplitude deste trabalho, pelo estudo de quatro tipos de látex em três teores de adição, é inédita no nosso país e rara na literatura internacional, haja vista não se encontrar num mesmo estudo esta abrangência. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

A análise termogravimétrica se revelou uma técnica apropriada para a quantificação real do teor de constituinte ativo dos látex. Quando comparada com os teores informados pelos fabricantes, os látex em pó redispersível apresentaram teores menores (entre 5,2% e 9,2%) que os em emulsão (entre 0,3% e 1,0%). Para efeito de comparação, os resultados deste trabalho foram obtidos através da equalização dos teores de constituinte ativo nas amostras, e portanto, estas alterações devem ser considerados nas decisões de utilização.

A porosidade dos sistemas cimentícios modificados foi aumentada proporcionalmente ao aumento dos teores de látex e menos intensa quando se utilizou os látex em pó redispersíveis quando comparado com os látex em emulsões. No caso da incorporação excessiva de ar ser prejudicial às propriedades das composições cimentícias, pode-se utilizar agentes anti-espumantes, para redução do volume de bolhas gerado.

O ar incorporado, a lubrificação das diminutas partículas do látex e os tensoativos facilitaram o espalhamento, conforme constatado pelo ensaio de squeeze-flow, em todas as amostras exceto o SAE05. O espalhamento foi facilitado; o tempo em aberto foi aumentado e as condições de aplicação tornaram-se apropriadas, com exceção dos teores de 20%.

A tensão de escoamento e a viscosidade também foram diminuídas (algumas exceções no EVA) com maior intensidade nas pastas preparadas com látex em emulsão que as preparadas com pós redispersíveis. O acompanhamento da cinética da consolidação (componente física) mostrou que houve redução proporcional ao teor de látex e menos expressivos nas amostras preparadas com os látex em pó redispersíveis.

A calorimetria de condução isotérmica mostrou-se uma técnica importante na análise da influência da adição de látex na reação do cimento. A cinética de hidratação foi retardada proporcionalmente ao teor de látex adicionado, com maior intensidade quando eles foram utilizados em emulsão, tanto na taxa e no pico de liberação de calor no período de aceleração das reações, como no calor total liberado até o final do ensaio, principalmente o EVA. O que foi pouco alterado foram os tempos de início e duração do período de indução (componente química).

Quando se comparou a componente física com a componente química do processo de enrijecimento observou-se que os tipos e os teores de látex podem provocar predominância de um ou de outro fenômeno, ora gerando mais liberação de calor, ora gerando mais consolidação, com destaque para SAE20 e SBR20 onde não houve nenhuma consolidação apesar de terem reagido e liberado calor.

A R_{TCD} foi analisada em várias idades:

3 dias: (i) Para o EVA, VVV e SAE, uma relação inversamente proporcional e dependente do tipo de polímero entre calor liberado e R_{TCD} /densidade à medida que a L/C aumentou; (ii) Para o SBR, uma relação diretamente proporcional e dependente do tipo de polímero entre calor liberado e R_{TCD} /densidade à medida que a L/C diminuiu.

7 dias: Cura seca vs cura úmida - A condição de cura úmida aumentou a R_{TCD} em todas as amostras quando comparada às condições de cura seca, haja vista que o cimento pode se hidratar em melhores condições, isto é, sem que houvesse acentuada coalescência dos látex, o que poderia dificultar sua reação.

28, 90 e 360 dias: Embora, no caso do SAE20, tenham sido observados consideráveis retardos na cinética de hidratação, a resistência mecânica foi melhorada com o passar do tempo, pela presença dos látex que se entrelaçam com a estrutura dos hidratos do cimento endurecido e resultando em uma estrutura monolítica.

A R_{AT} em argamassa modificada apresentou resultados superiores aos da referência, com exceção do SAE05. As amostras preparadas com o EVA apresentaram os maiores resultados e proporcionais ao teor de látex e as

preparadas com VVV apresentaram resultados intermediários e crescentes. As preparadas com o látex SAE apresentaram os menores resultados. O SBR apresentou tendência similar à série SAE, porém com resultados maiores em todos os valores de L/C.

O módulo de elasticidade apresenta relação inversa com a porosidade, mas esta não é a única variável que influenciou os resultados.

Caso se utilizem os sistemas cimentícios modificados como argamassas de acabamento ou de reparo elas devem, idealmente, apresentar ao mesmo tempo: (i) baixa absorção de água por capilaridade; (ii) baixa resistência de saída do vapor).

Assim:

- a) A permeabilidade ao vapor das amostras foi reduzida proporcionalmente ao aumento do teor de látex, porém se mantiveram na classe de permeáveis ao vapor de água, com exceção de SBR20, VVV20 e EVA20 que se classificaram com semipermeáveis, segundo a norma europeia CEN/TEC 139.
- b) A absorção de água por capilaridade foi muita diminuída com o aumento do teor de látex e transformaram (segundo a norma europeia CEN/TEC 139) a referência que é porosa e muito absorvente em: (i) Repelentes à água: EVA5, VVV5, SAE5, SBR5, SBR10 e SBR20; e (ii) Impermeáveis à água: EVA10, EVA20, VVV10, VVV20, SAE10 e SAE20

13 PROPOSTA PARA CONTINUAÇÃO DA PESQUISA

Avaliação das propriedades no estado endurecido após ciclos de molhagem e secagem (avaliar possível reemulsificação);

Acompanhamento da formação dos hidratos / co-matriz a partir de análise termogravimétrica e DRX *in situ* ao longo do tempo.

14 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFATI. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. Edição: J FAZENDA. São Paulo: ABRAFATI, 2006.

AFRIDI, M.U.K at al. **Development of polymer films by coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer modified mortars**. Elsevier Science Ltd, 2003.

ANTUNES, A. M. **Setores da Indústria Química Orgânica**. Vols. Vol.1, Fascículo 9. Rio Janeiro, RJ: E-papers Serviços Editoriais, 2.007.

BECERE, O. **Revestimentos de ligantes sintéticos: proposta de métodos de ensaios**. Dissertação (Mestrado em Habitação: Planejamento e Tecnologia), IPT, São Paulo, SP: IPT, 2007, 71 p.

BEELDENS, A. **Influence of polymer modification on the behaviour of concrete under severe conditions**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Leuven: Katholieke Universiteit, 2002.

BETIOLI, A. M. **A Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Florianópolis - SC: Universidade de Federal de Santa Catarina, 2007.

BILLMEYER, F.W. **Textbook of Polymer Science**, 3ª Edição. New York, NY: Wiley-Interscience, 1985.

BRITISH STANDARD INSTITUTE. **ES EN ISO 12572:2001, Higrothermal Performance of Buildings Materials and Products: Determination of Water Vapour Transmission Properties**. Norma Técnica, European Committee For Standardization, 2001.

BRITISH STANDARD INSTITUTE. **ES EN ISO 15148:2002 Higrothermal Performance of Buildings Materials and Products: Determination of Water Absorption Coefficient by Partial Immersion**. Norma Técnica, European Committee For Standardization, 2002.

CALLISTER, W. **“Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais.”** 152. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CARDOSO, F. A., PILEGGI, R. e JOHN, V. **“Squeeze-flow aplicado a argamassas de revestimento: Manual de Utilização.”** Boletim Técnico BT/PCC/545, Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2009.

CINCOTTO, M. A. **“Reações de hidratação e pozolânicas.”** In: Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo, SP: IBRACON, 2011.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações.** São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2011.

DRAGNEVSKI, K, e DONALD, A. **“An environmental scanning electron microscopy examination of the film formation mechanism of novel acrylic latex.”** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 20 de Março de 2008: 551–556 p.

EUROPEAN STANDARD FOR STANDARDIZATION. " BS EN ISO 12572:2001 **Determination of water vapour transmission properties** ." Norma Técnica, 2001.

GEMERT, D, e KNAPEN, E. **“Concrete-Polymer Composites: synergies and prospects.”** 11th ICPIG Congress in Berlin. Berlin, 2004.

GENT, A. N. **Engineering with rubber: how to design rubber components.** Edited by University of Akron. Akron, OH: Hansen Gardner, 2.001.

GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDIZATION. DIN 18558: 1985 - **Synthetic resin plasters; terminology, requirements, application.** Norma Técnica, German Institute For Standardization, 1985.

GRETZ, M, e PLANK, J. **“An ESEM investigation of latex formation in cement pore solution.”** Cement and Concrete Research 41, 2011: 184-190.

HIROTA, W. **“Avaliação de Técnicas calorimétricas aplicadas ao monitoramento de processo químicos.”** Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2.009, 34.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **“Ensaio de avaliação de desempenho de revestimento de ligante sintético.”** Relatório Técnico 115 333-205 - i/ii, LMCC, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT - SP, São Paulo, 2010.

JENNI, A et al. **“Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage.”** Cement and Concrete Research 36, June 2005: 79-90.

KNAPEN, E. **"Microestructure in Cement Mortars Modified With Water-Soluble Polymers."** Tese de Doutorado - Katholieke Universiteit Leuven. Leuven, 2007.

KÜNZEL, H., KÜNZEL, M. H. e HOLM, A. **Rain protection of stucco facades.** Fraunhofer: ASHRAE, 2004.

LARBI, J, e BIJEN, J. **"Interaction of polymers with portland cement during hydration: A study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems."** Cement and Concrete Research, 1990: 139-147.

LYRA, J. at al. **"Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilato: Um estudo calorimétrico e reológico."** Revista Cerâmica, 2012.

LYRA, J. S. **Estudo da Influência do Policarboxilato na Hidratação, Reologia e Físico-Química da Superfície do Cimento.** Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MANSUR, A. A. P, e MANSUR, H. S. **"Avaliação do teor de ar incorporado em argamassas modificadas com poli (álcool polivinílico)."** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz de Iguaçu - PR, 2006.

MARANHÃO, F., UEMOTO, K., JOHN, V. **"The influence of moisture on the deformability of cement-polymer adhesive mortar."** Construction and Building Materials, June 2011: Volume 25, Issue 6, Pages 2948–2954.

MERLIN, F. **"Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates."** Journal of Colloid and Interface Science, Volume 281, Issue 1,, January 1, 2005: 1-10.

METHA, P, e MONTEIRO, P. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais.** São Paulo, SP: IBRACON, 2008.

OHAMA, Y. **Handbook of polymer-modified and mortars properties and process technology.** Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1995.

PLANK, J., GRETZ, M. **"Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement."** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 330, 2008: 227–233.

ROMANO, R. C. O. **"Produção e caracterização de materiais porosos obtidos pelo método de incorporação de espuma."** Dissertação (Mestrado em Engenharia

dos Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2005.

SALAGER, J. et al. **"Cuaderno FIRP # 263 - Influencia de la Formulacion Sobre Las Espumas."** http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S263_Espumas.pdf. 1998. (acesso em 30 de Abril de 2012).

SCHORN, H, e SCKIEKEL. M. **"Shape and distribution of polymer particles in PMC- Investigated by Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)."** 10th International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC). Oahu, Hawaii, 2001.

SCHRAMM, G, e HAAKE, G. **Reologia e Reometria - Fundamentos Teóricos e Práticos.** São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2.006.

SCHULTZ, M, e STRUBLE, L. **"Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste."** Cement and Concrete Research, Dezembro, 1992: 273-282 p.

SILVA, D. **"Efeitos dos Polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland."** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2001, 246.

SILVA, A, PONZETTO, E, e ROSA, F. **Conceitos gerais e suas aplicações em tintas.** São Paulo: Oxiteno, 2003.

SILVA, D, e ROMAN, H. **"Caracterização de pastas de cimento aditivadas com polímeros HEC e EVA."** Ambiente Construído, 2002.

SILVA, D. e MONTEIRO, P. **"The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy."** Cement and Concrete Research, 2006: 1501-1507 p.

STARK, J. **"Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis."** Cement and Concrete Research 41, 2011: 666–678.

SU, Z, BIJEN, J. e LARBI, J. **"Influence of polymer modification on the hidration of Portland cement."** Cement and Convrete Research Vol. 21 Issue 7, Julho de 1991: 242-250 p.

TATEYASHIKI, H, e YOKOE, S. **"47th Annual Meeting of JCA."** 1993.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. New York, NY: Thomas Telford Edition, 1997.

WANG, J et al. **"Study of cement mortars modified by emulsifier-free latexes."** **Cement and Concrete Composites**, Maio 25, 2005: 920-925.

ZIVICA, V. **"The properties of cement paste with admixtures of polyvinil acetate emulsion."** Bulletin RILEM, 1965.