**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES DE SÍLICA ATIVA E
COPOLÍMERO ESTIRENO ACRÍLICO NAS PROPRIEDADES DE
ARGAMASSAS PARA O ASSENTAMENTO DE PORCELANATO**

ALESSANDRA E. FEUZICANA DE SOUZA ALMEIDA

Tese apresentada à Área
Interunidades em Ciência e
Engenharia de Materiais, da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. EDUVALDO P. SICHIERI

OK

USP/FSC/SBI

São Carlos - 2005

8-2-001707

Almeida, Alessandra Etuko Feuzicana de Souza

“Estudo da influência das adições de sílica ativa e copolímero estireno acrílico nas propriedades de argamassas para o assentamento de porcelanato”

Alessandra E. F. de Souza Almeida – São Carlos, 2005

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2005 – páginas: 223

Área: Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduvaldo P. Sichieri

1. Argamassa colante; 2. Porcelanato; 3. Polímero; 4. Sílica ativa; 5. Microestrutura

1. Título

... O braço Dele é escudo e armadura.

Você não temerá o terror da noite,

nem a flecha que voa de dia ...

Salmo 90

*Ao Cristhian e Luiz,
meus pais Ezequiel e Satico,
e irmãos Júnior, Renato e Tatiana.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduvaldo P. Sichieri pela atenção e orientação importantes para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos Prof. Dr. Osny P. Ferreira e Prof. Dr. José Otávio A. Paschoal pelas sugestões e correções expostas no exame de qualificação.

Aos amigos do laboratório de Construção Civil (LCC) e do laboratório de Materiais Avançado à Base de Cimento (LMABC) pelas horas de conversas nas quais compartilhamos conhecimentos e experiências.

Às empresas Holcim S.A., MBT Brasil, Elkem Microsilica S.A. e Quimicryl S.A. pela doação de materiais para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores e funcionários do Departamento de Arquitetura e Urbanismo.

Aos professores e funcionários do Departamento Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais-EESC-USP

Aos técnicos do Laboratório de Construção Civil.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que essa pesquisa fosse concluída.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutoramento concedida como suporte financeiro ao desenvolvimento da pesquisa (processo 00/12700-7).

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 <i>Introdução</i>	1
1.1 Justificativa	2
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Estrutura da tese	6
2 <i>Revestimento cerâmico de fachada</i>	7
2.1 O porcelanato	9
2.1.1 Características técnicas dos porcelanatos	9
2.1.2 Processo de fabricação	10
2.1.3 Composição química do porcelanato e sua influência na microestrutura e propriedades mecânicas	13
2.2 Argamassa para assentamento de revestimento cerâmico	14
2.2.1 Definição e Classificação	14
2.3 Propriedades das argamassas colantes	16
3 <i>Durabilidade do revestimento cerâmico de fachada com aplicação de porcelanato</i>	18
3.1 Conceitos básicos sobre adesivos e adesão	24
3.2 Mecanismo de aderência entre a argamassa colante e o porcelanato	26
4 <i>Estudo de Argamassa para o assentamento de porcelanato em fachadas</i>	32
4.1 Materiais	32
4.1.1 Cimento portland e seus principais constituintes	33
4.1.2 Superplastificantes	34
4.1.3 Polímero acrílico	35
4.1.4 Sílica ativa	36

4.2	Hidratação do cimento portland	37
4.2.1	Microestrutura da pasta de cimento	43
4.3	Efeito da adição de látices poliméricos às argamassas	47
4.3.1	Interação física e química entre polímero e compósitos a base de cimento	50
4.4	Efeito da sílica ativa na microestrutura das argamassas	54
4.4.1	Efeito da sílica ativa nas propriedades físicas das argamassas e concretos	56
4.5	Efeito da adição conjunta de sílica ativa e polímero às argamassas	58
4.6	Influência da sílica ativa e polímero na microestrutura da interface entre argamassa e porcelanato	65
4.7	Estudo da microestrutura de argamassas	65
4.7.1	Microscopia eletrônica de varredura	67
4.7.1.1	Preparo de amostras para a microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
4.7.2	Análise semiquantitativa da interface formada entre porcelanato e argamassa	71
4.7.3	Porosimetria por intrusão de mercúrio	72
4.7.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	74
4.7.5	Termogravimetria (TG)	74
4.7.6	Difração de raios-X (DRX)	76
5	Materiais e métodos	77
5.1	Caracterização dos materiais	80
5.1.1	Aglomerantes	81
5.1.2	Agregados	82
5.1.3	Aditivos	84
5.1.3.1	Polímero acrílico	84
5.1.4	Porcelanato	89
5.1.4.1	Caracterização Microestrutural	90
5.1.4.2	Cerâmica BIIa	98
5.2	Composição das argamassas em estudo	99
5.3	Determinação da resistência de aderência	101
5.4	Procedimentos para análise microestrutural	104
5.4.1	Estudo dos compostos cristalinos formados na interface pasta/porcelanato	105
6	Resultados e discussões	107
6.1	Propriedades mecânicas	107

6.2	Resistência de aderência à tração	109
6.3	Determinação do tempo em aberto	119
6.4	Determinação da deformação transversal e resistência à flexão	120
6.5	Propriedades de deslizamento	124
6.6	Retenção de água	126
6.7	Termogravimetria	127
6.8	Análise térmica diferencial	135
6.9	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	138
6.10	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	146
6.11	Difração de Raios-X	149
6.12	Estudo dos compostos cristalinos formados na interface pasta/porcelanato	154
6.13	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	159
6.13.1	Microscopia eletrônica de varredura da interface argamassa e vidro	181
6.14	Considerações finais dos resultados	185
7	<i>Conclusões</i>	186
7.1	Sobre a composição do traço de argamassa ideal ao assentamento de porcelanato e mecanismo de aderência	188
7.2	Prosseguimento da pesquisa	190
Anexo A		192
Anexo B.....		196.
Anexo C.....		204
Anexo D		211
8	<i>Referências Bibliográficas</i>	217

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Materiais constituintes das camadas que compõem o revestimento cerâmico de fachada (MEDEIROS, 1999).	8
Tabela 2-2: Características técnicas do porcelanato. Confronto entre valores requeridos pelas normas e os reais dos produtos comerciais (OLIVEIRA, 1998).	10
Tabela 2-3: Composições químicas das matérias-primas utilizadas para a produção dos porcelanatos (% em peso; BIFFI, 1994).	11
Tabela 2-4: Tipos de argamassas colantes (NBR 14081- 2004).	16
Tabela 3-1: Parâmetros que influenciam as propriedades das argamassas relacionadas com a resistência de aderência (GROOT, 1988).	28
Tabela 4-1 - Compostos principais do cimento	34
Tabela 4-2: Resolução média dos principais equipamentos utilizados em microscopia (E. Hornbogen apud PADILHA & FILHO, 1994).	68
Tabela 4-3: Distinção das fases presentes na pasta de cimento hidratada pelos tons cinza (SILVA, 2000).	72
Tabela 4-4: Classificação dos tamanhos de poros na pasta cimento hidratada.	73
Tabela 5-1: Composição e denominação dos traços estudados em função dos teores de sílica ativa e polímero acrílico.	78
Tabela 5-2: Técnicas para análise microestrutural.	80
Tabela 5-3: Análise química dos cimentos (HOLDERCIM, 2002).	81
Tabela 5-4: Propriedades físicas dos cimentos, (HOLDERCIM, 2002).	81
Tabela 5-5: Análise físico-química da sílica ativa (Microssílica Tecnologia e Ind. Ltda).	82
Tabela 5-6: Composição granulometria do agregado miúdo.	82
Tabela 5-7: Composição granulométrica do agregado miúdo.	83
Tabela 5-8: Identificação dos possíveis agrupamentos químicos presentes na amostra de látex em função do número de onda.	86
Tabela 5-9: Proporção dos materiais constituintes.	99
Tabela 5-10: Relação água/cimento dos traços em estudo.	100
Tabela 5-11: Composição das pastas em estudo.	104

Tabela 6-1: Valores obtidos no ensaio de flexibilidade (ISO 13007-2).	122
Tabela 6-2: Resultados obtidos no ensaio de deslizamento (NBR 14085).	126
Tabela 6-3 - Resumo de resultados obtidos por análises termogravimétricas aplicadas às pastas em estudo.	130
Tabela 6-4: Características relacionadas com a porosidade das pastas em estudo, obtidas por porosimetria por intrusão de mercúrio.	147
Tabela 6-5- Identificação das fases presentes no cimento anidro e na pasta hidratada.	149
Tabela 6-6: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A2.	164
Tabela 6-7: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A3.	166
Tabela 6-8: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A4.	170
Tabela 6-9: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A9.	172
Tabela 6-10: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A4SS.	173
Tabela 6-11: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A2.	175
Tabela 6-12: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A4.	176
Tabela 6-13: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A4.	177
Tabela 6-14: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A9.	181

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Desenho esquemático das camadas que compõem a estrutura do revestimento cerâmico (FIORITO, 1994).	7
Figura 3-1: Condições atuantes na fachada de uma edificação (Revista Técnica nº41). 21	
Figura 3-2: Desenho esquemático de revestimento em substrato padrão.	23
Figura 3-3: Desenho esquemático de revestimento cerâmico com aplicação de porcelanato a.....	23
Figura 3-4: Desenho esquemático de revestimento cerâmico com aplicação de porcelanato em painéis de concreto.	23
Figura 3-5: a) adesivo formando um alto e baixo ângulo de contato sobre uma superfície sólida e lisa; b) alto ângulo de contato ocasionando o não espalhamento sobre uma superfície rugosa; c) molhamento sobre uma superfície rugosa com ângulo de contato zero (COMYN, 1997).	25
Figura 3-6: Desenho esquemático das tensões atuantes nas camadas do sistema revestimento cerâmico.....	27
Figura 4-1 : Estrutura química do ácido acrílico (ULRICH, 1993).....	36
Figura 4-2 – Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland (SCRIVENER, 1989).	41
Figura 4-3: Representação da hidratação do cimento portland comum em função da taxa de liberação de calor (MELO, 1999).	42
Figura 4-4: Dimensões de sólidos e poros em pasta de cimento endurecida (MEHTA & MONTEIRO, 1994).	45
Figura 4-5: O mecanismo de hidratação é iniciado, as partículas de polímero dispersas formando uma camada densa para iniciar a formação de filme polimérico (BEELDENS et al., 2003).	51
Figura 4-6: Etapa final do mecanismo de interação evidenciando a formação de filme polimérico ao redor dos agregados, grãos anidros, vazios de ar e produtos hidratados (BEELDENS et al., 2003).	51
Figura 4-7 – Efeito filler da sílica ativa (AÏTCIN, 2000).	54

Figura 4-8: Efeito físico da adição de sílica ativa na reação de hidratação do concreto (MALE, 1989).	56
Figura 4-9: Influência da adição de polímero e sílica ativa na resistência à compressão (GAO et al., 2002).	58
Figura 4-10: Influência da adição de polímero e sílica ativa na resistência à flexão (GAO et al., 2002).	58
Figura 4-11: Espectro de infra-vermelho do polímero, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de suas misturas (GAO et al., 2002).	59
Figura 4-12: Influência do teor de sílica ativa na resistência à compressão das argamassas com diferentes adições (CHAKRABORTY et al., 2000).	62
Figura 4-13: Influência do teor de sílica ativa na resistência à flexão das argamassas com diferentes adições (CHAKRABORTY et al., 2000).	62
Figura 4-14: Influência do teor de sílica ativa na capacidade de absorção de água das argamassas com diferentes adições (CHAKRABORTY et al., 2000).	63
Figura 4-15: Influência do teor de sílica ativa na tenacidade das argamassas (CHAKRABORTY et al., 2000).	63
Figura 5-1: Curva granulométrica da areia muito fina.	82
Figura 5-2: Curva granulométrica da areia fina.	83
Figura 5-3: Comparação entre os espectros no infravermelho do material poliméricos (amostra LCP031368) com o de um copolímero de estireno-éster acrílico.	86
Figura 5-4: Curva de fluxo de calor em função da temperatura do material polimérico.	88
Figura 5-5: Curva de massa residual (%) em função da temperatura da amostra.	89
Figura 5-6: Micrografia eletrônica de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato, com aumento de 250 vezes, detector de elétrons retroespalhados....	90
Figura 5-7: Micrografias eletrônica de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato obtidas por detector de elétrons retroespalhados.	91
Figura 5-8: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura.	91
Figura 5-9: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura.	91

Figura 5-10: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura.	92
Figura 5-11: Micrografia eletrônica de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato, obtida por detector de elétrons retroespalhados.	92
Figura 5-12: Micrografias eletrônicas de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato (detalhe da saliência), obtidas por detector de elétrons retroespalhados (esquerda) e secundários.	93
Figura 5-13: Micrografia eletrônica de varredura de amostra retirada da saliência do tardo do porcelanato, obtida por detector de elétrons retroespalhados.	93
Figura 5-14: Micrografias eletrônicas de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato, obtidas por detector de elétrons secundários.	93
Figura 5-15: Micrografia eletrônica de varredura de amostra polida, retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.	94
Figura 5-16: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura.	94
Figura 5-17: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura.	94
Figura 5-18: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura).	95
Figura 5-19: Micrografia eletrônica de varredura de amostra fraturada retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.	95
Figura 5-20: Micrografia eletrônica de varredura de amostra fraturada retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons secundários.	95
Figura 5-21: Micrografia eletrônica de varredura de amostra fraturada retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.	96
Figura 5-22: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície polida do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.	96
Figura 5-23: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície polida do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.	96
Figura 5-24: Espectro de difração de raios X obtido da amostra de porcelanato.	97
Figura 5-25: Micrografia do tardo da placa cerâmica pertencente ao grupo BIIa.	98

Figura 5-26: Argamassa A1 aplicada ao substrato padrão para ensaio de resistência de aderência à tração.....	102
Figura 5-27: Detalhe dos cordões da argamassa A4 formados pela desempenadeira .	103
Figura 5-28: Equipamento utilizado no ensaio de resistência de aderência à tração. .	104
Figura 5-29: Detalhe da conexão entre a pastilha metálica colada ao porcelanato e o equipamento de tração.....	104
Figura 5-30 : Moldagem das pastas aderidas e não aderidas ao porcelanato.....	106
Figura 5-31: Desenho esquemático do descolamento das superfícies para extração do pó para análise de DRX.....	106
Figura 6-1: Resistência à compressão das argamassas em estudo.....	107
Figura 6-2: Resistência à tração por compressão diametral para as argamassas em estudo.	108
Figura 6-3: Resistência de aderência à tração de revestimentos cerâmicos BIIa e porcelanato, empregando-se argamassas ACI e ACII.....	109
Figura 6-4: Resistência de aderência à tração de argamassas em estudo, sob cura normal, empregando-se porcelanato.	110
Figura 6-5: Resistência de aderência à tração de argamassas em estudo, sob cura normal, empregando-se porcelanato.	111
Figura 6-6: Frequência do tipo de ruptura para as argamassas A1, A2, A3, A4, AQ, A4SS; A/S (interface argamassa/substrato) e T/A (interface tardoz/argamassa).	113
Figura 6-7: Frequência do tipo de ruptura para as argamassas A6, A7, A8, A9; A/S (interface argamassa/substrato), T/A (interface tardoz/argamassa) e CA (camada de argamassa).....	113
Figura 6-8: Resistência de aderência à tração das argamassas sob diferentes tipos de cura, conforme as adições de sílica ativa (SA) e teor de sólidos de polímero (P).	115
Figura 6-9: Resistência de aderência à tração das argamassas sem adição polimérica, sob diferentes tipos de cura.	117
Figura 6-10: Determinação do tempo em aberto.....	119
Figura 6-11: Dispositivo para ensaio de determinação de deformação transversal. ...	120
Figura 6-12: Deformação transversal das argamassas após 30 e 60 dias.	122
Figura 6-13: Resistência à flexão das argamassas.....	123

Figura 6-14: Fator F resultante do produto entre a força e deslocamento transversal.	123
Figura 6-15: Conjunto utilizado na determinação do deslizamento das argamassas, empregando-se porcelanato.	125
Figura 6-16: Preenchimento do molde para ensaio de retenção de água. Conjunto de molde, argamassa, filtro e peso para a obtenção dos resultados.	126
Figura 6-17: Análise térmica para pasta A2 (5% de sílica ativa e 10% látex de polímero).	127
Figura 6-18: Análise térmica para pasta A4 (5% de sílica ativa e 20% de látex de polímero).	127
Figura 6-19: Análise térmica para pasta A7 (10% de sílica ativa e 10% de látex de polímero).	128
Figura 6-20: Análise térmica para pasta A9 (10% de sílica ativa e 20% de látex de polímero).	128
Figura 6-21: Análise térmica para pasta sem adições.	128
Figura 6-22: Análise térmica para pasta com 20% de látex de polímero sem adição de sílica ativa.	129
Figura 6-23: Análise térmica para pastas com adições de 5% SA, 10% SA e 15% SA, sem adição polimérica.	129
Figura 6-24: Perda de massa no intervalo de temperatura correspondente a perda da água de evaporação.	131
Figura 6-25: Perda de massa no intervalos de temperatura correspondente a perda de massa dos compostos hidratados (C-S-H) e outros.	131
Figura 6-26: Perda de massa no intervalos de temperatura relacionado com a pirólise do polímero.	132
Figura 6-27: Perda de massa no intervalo de temperatura relacionado com a decomposição do hidróxido de cálcio.	132
Figura 6-28: Perda de massa no intervalo de temperatura referente a decomposição do carbonato de cálcio.	133
Figura 6-29: Perda de massa referente ao resíduo.	133
Figura 6-30: Análise térmica diferencial exploratória para pastas em estudo.	136
Figura 6-31: Análise térmica diferencial exploratória para as pastas em estudo.	137

Figura 6-32: Espectros de transmitância de infravermelho das pastas com 5%, 10% e 15% de sílica ativa, sem adição de polímero.....	139
Figura 6-33: Espectro de transmitância no infravermelho das pastas com 5% de sílica e 5,2% de polímero (A2), 5% de sílica ativa e 10,4% de polímero (A4) e pasta com 5% de sílica ativa sem polímero.	140
Figura 6-34: Espectro de transmitância no infravermelho das pastas com adição de 10% de sílica 5,2 % de sólidos de polímero (A7), 10% de sílica ativa e 10,2% de sólidos de polímero (A9) e pasta com 10% de adição de sílica ativa sem polímero.	141
Figura 6-35: Espectro de transmitância no infravermelho das pastas sem adições (Arg. Pura), pasta com 10,4% de sólidos de polímero sem sílica ativa (A4SS) e pasta com 10% de sílica ativa e 10,4% de sólidos de polímero (A4).	142
Figura 6-36: Espectros de transmitância no infravermelho para todas as pastas em estudo.	143
Figura 6-37: Distribuição do tamanho de poros para as pastas em estudo, obtido por porosimetria por intrusão de mercúrio.	146
Figura 6-38: Porosidade total para as amostras em estudo.	147
Figura 6-39: Diâmetro médio dos poros para as argamassas em estudo.	148
Figura 6-40: Densidades real e aparente para as argamassas em estudo.	148
Figura 6-41: Difratoograma para o cimento CP V ARI Plus na condição anidro.....	150
Figura 6-42: Difratoograma para a pasta com adição de 5% de sílica ativa.	150
Figura 6-43: Difratoograma para a pasta com adição de 10% de sílica ativa.	151
Figura 6-44: Difratoograma para a pasta com adição de 15% de sílica ativa.	151
Figura 6-45: Difratoograma para pasta com adição de 5% de SA e 5,2% de adição de polímero (sólidos/cimento).....	152
Figura 6-46: Difratoograma para pasta com adição de 5% de SA e 10,4% de adição de polímero (sólidos/cimento).....	152
Figura 6-47: Difratoograma para pasta com adição de 10% de SA e 5,2% de adição de polímero (sólidos/cimento).....	153
Figura 6-48: Difratoograma para pasta com adição de 10% de SA e 10,4% de adição de polímero (sólidos/cimento).....	153

Figura 6-49: Intensidade dos picos de portlandita para as pastas em estudo ($2\theta \sim 18^\circ$).	154
Figura 6-50: Difratoograma da pasta 5SA (5% de sílica ativa, sem polímero) retirado da região interna (A5SA) e da interface pasta porcelanato (A5SAi).	155
Figura 6-51: Difratoograma da pasta 10SA (10% de sílica ativa, sem polímero) retirado da região interna (A10SA) e da interface pasta porcelanato (A10SAi).	155
Figura 6-52: Difratoograma da pasta A4 (5% de sílica ativa, 10,4% sólidos de polímero) retirado da região interna (A4) e da interface pasta porcelanato (A4i).	156
Figura 6-53: Difratoograma da pasta A9 (10% de sílica ativa, 10,4% de sólidos de polímero) retirada da região interna (A9) e da interface pasta porcelanato (A9i).	156
Figura 6-54: Difratoogramas das superfícies do porcelanato descolado das pastas em estudo.	157
Figura 6-55: Difratoograma da superfície do tardo do porcelanato sem aplicação.	158
Figura 6-56: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2 (5% SA e 5,2% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.	159
Figura 6-57: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A3 (5% SA e 7,8% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.	160
Figura 6-58: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4 (5% SA e 10,4% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.	160
Figura 6-59: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A9 (10% SA e 10,4% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. Observa-se a presença de aglomerações de sílica ativa (ponto 1).	160
Figura 6-60: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa comercial, na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.	161

Figura 6-61: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2 (5% de sílica ativa e 5,4% teor de sólidos de polímero). Análise ao EDS da interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.	162
Figura 6-62: Valores da relação Ca/Si obtidos para a amostra 2.	162
Figura 6-63: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2 (5% de sílica ativa e 5,4% de sólidos de polímero), analisada ao EDS na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.	163
Figura 6-64: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2, mostrando a interface porcelanato e argamassa e os pontos analisados ao EDS, detector de elétrons retroespalhados.	163
Figura 6-65: Valores da relação Ca/Si para a amostra 2, linha B.	163
Figura 6-66: Relação Ca/Si para a amostra 2, linha C.	164
Figura 6-67: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A3, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.	165
Figura 6-68: Relação Ca/Si para a amostra 3, linha A.	165
Figura 6-69: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A3, na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. As manchas mais claras sobre os grãos anidros denotam a formação de compostos hidratados que se inicia das camadas mais externas para as mais internas.	165
Figura 6-70: Relação Ca/Si para a amostra A3, linha B.	166
Figura 6-71: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4. Destaca-se a região de interface rica em C-S-H denso, entre argamassa e porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.	167
Figura 6-72: Relação Ca/Si para argamassa A4, linha A.	167
Figura 6-73: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. Observa-se o início de formação de produto de hidratação sobre o grão anidro.	168
Figura 6-74: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface argamassa e pasta do substrato, detector de elétrons retroespalhados.	168
Figura 6-75: Relação Ca/Si para argamassa A4, linha B.	168

- Figura 6-76: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados..... 169
- Figura 6-77: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, detector de elétrons retroespalhados. As manchas mais claras sobre os grãos anidros denotam a formação de compostos hidratados que se inicia das camadas mais externas para as mais internas..... 169
- Figura 6-78: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface porcelanato e substrato, detector de elétrons retroespalhados..... 169
- Figura 6-79: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface argamassa e pasta do substrato. As manchas mais claras sobre os grãos anidros denotam a formação de compostos hidratados que se inicia das camadas mais externas para as mais internas. 170
- Figura 6-80: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A9, mostrando a interface porcelanato e substrato, detector de elétrons retroespalhados..... 171
- Figura 6-81: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A9, mostrando a interface porcelanato e substrato, detector de elétrons retroespalhados..... 171
- Figura 6-82: Relação Ca/Si para argamassa A9..... 172
- Figura 6-83: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4SS, na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. 172
- Figura 6-84: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4SS, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. 173
- Figura 6-85: Relação Ca/Si para argamassa A4 SS..... 173
- Figura 6-86: Imagem de amostra fraturada da argamassa A1 (5% SA, 2,6% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Nota-se os vazios distribuídos aleatoriamente e superfície irregular..... 174
- Figura 6-87: Imagem de amostra fraturada da argamassa A2 (5% SA, 5,2% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Observa-se a existência de bolhas de ar de pequenas dimensões incorporadas na mistura, pela adição de polímero.... 174
- Figura 6-88: Imagem de amostra fratura da argamassa A3 (5% SA, 7,8% de sólidos de polímero) , detector de elétrons retroespalhados. 174

Figura 6-89: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (5% SA, 10,4% de sólidos de polímero), magnificação 150X, detector de elétrons secundários. A densificação da argamassa é notável, assim como a redução de vazios. Os vazios existentes são de menores dimensões e distribuídos regularmente na argamassa.	174
Figura 6-90: Imagem de amostra fraturada da argamassa A1 (5% SA, 2,6% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários.	175
Figura 6-91: Imagem de amostra fraturada da argamassa A2 (5% SA, 5,2% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. O ponto 1 representa filme polimérica sobre o qual forma-se composto hidratado C-S-H.....	175
Figura 6-92: Imagem de amostra fraturada da argamassa A2 (5% SA, 5,2% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Observa-se formação do C-S-H sobre filme de polímero.....	176
Figura 6-93: Imagem de amostra fraturada da argamassa A3 (5%SA, 7,8% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. A amostra apresenta região rica em C-S-H, que se apresenta em porções compactas e massivas.....	176
Figura 6-94: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (5% SA, 10,4% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Nota-se diferentes morfologia do C-S-H, e no ponto 1 ocorre a formação do C-S-H sobre filme de polímero.	177
Figura 6-95: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.	178
Figura 6-96: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.	178
Figura 6-97: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.	178
Figura 6-98: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.	179
Figura 6-99: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.	179
Figura 6-100: Imagem da amostra fraturada da argamassa A9, evidenciando a microestrutura densa e vazios de ar de pequenas dimensões.	180
Figura 6-101: Imagem da amostra fraturada da argamassa A9.....	180

Figura 6-102: Imagem da amostra fraturada da argamassa A9 evidenciando sua compacidade e microestrutura massiva.....	180
Figura 6-103: Imagem de amostra fraturada da argamassa A9. Observa-se a distribuição do C-S-H nos pontos 1, 2, 3 e 4.....	181
Figura 6-104: Micrografias da argamassa A5SA aderida ao vidro em diferentes ampliações.	182
Figura 6-105: Micrografias da argamassa A4 aderida ao vidro em diferentes ampliações.	183
Figura 6-106: Micrografia da argamassa A4SS aderida ao vidro em diferentes ampliações.	184

LISTA DE ABREVIATURAS

a/c - Relação água/cimento

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

AFm - Monosulfoaluminato de cálcio

AFt - Trissulfoaluminato de cálcio (etringita)

BET - (Brunauer, Emmett e Teller)

CH, Ca(OH)_2 - Hidróxido de cálcio ou portlandita

CP V ARI Plus – Cimento de alta resistência inicial

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

C_3A - Aluminato Tricálcico

C_2S - Silicato Dicálcico ou Belita

C_4AF - Ferroaluminato Tetracálcico

C_3S - Alita ou Silicato Tricálcico

CaCO_3 - Carbonato de cálcio

CV – Coeficiente de variação

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

DTG – Derivada da curva de termogravimetria

EDS – Espectrografia por dispersão de energia

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PIM – Porosimetria por intrusão de mercúrio

SP – Superplastificante

TG - Termogravimetria

SA – Sílica Ativa

RESUMO

ALMEIDA, A. E. F. de SOUZA (2005). *Estudo da influência das adições de sílica ativa e copolímero estireno acrílico nas propriedades de argamassas para o assentamento de porcelanato. Tese (Doutorado) – Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.*

Apesar de suas excelentes características técnicas e estéticas, a aplicação de porcelanato em fachadas requer especial atenção devido ser um material diferente das cerâmicas convencionais, além de que as fachadas estão sujeitas a diversos agentes capazes de danificar os revestimentos cerâmicos. O baixo índice de absorção de água do porcelanato é a principal causa da perda ou falta de aderência entre o tardo e a argamassa colante, pois não permite o mecanismo de aderência mecânica existente nas cerâmicas porosas. O presente trabalho visa o estudo de argamassas com adições de látex base estireno acrílico e sílica ativa para o assentamento de porcelanato em fachadas a fim de evitar o aparecimento de patologias decorrentes da falta de aderência. Foram realizados ensaios normalizados para a avaliação das propriedades das argamassas quanto à fixação do porcelanato, além de procedimentos experimentais para a avaliação da microestrutura tais como análises térmicas, difração de raios-X, porosimetria por intrusão de mercúrio, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura associada à espectrografia por dispersão de energia. Os resultados obtidos mostraram que a adição combinada de polímero e sílica ativa às argamassas resultou em elevadas propriedades mecânicas e alta resistência de aderência, decorrentes da melhora das propriedades microestruturais, ou seja, aumento da compacidade, diminuição da porosidade e refinamento do diâmetro médio dos poros, além da redução na quantidade de hidróxido de cálcio consumido para a produção de silicato de cálcio hidratado.

Palavras-chave: argamassa colante, porcelanato, polímero, sílica ativa, microestrutura.

ABSTRACT

STUDY OF THE COPOLYMER STYRENE ACRYLIC AND SILICA FUME ADITTIONS INFLUENCE IN THE PROPERTIES OF MORTARS TO FIX PORCELAIN STONEWARE TILES. Tese (Doutorado)– Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Despite the excellent characteristics of porcelain tiles, their application in building facades requires special attention, since this material differs from conventional ceramics and facades are exposed to weathering, which can damage ceramic revetments. The lower water absorption of porcelain tiles is the main cause of the poor adherence between them, as it prevents the mechanical interlocking adherence mechanism that occurs when more porous ceramic materials are applied. The present thesis aims to investigate the effect of silica fume and acrylic polymer together on the properties of mortars employed to install porcelain stoneware tiles to avoid detachment problems due to lack of adherence. An experimental investigation evaluated the fixing properties of the mortars, and a microstructural study including thermal analysis, X-ray diffraction, mercury intrusion porosimetry, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy was performed. The results showed that silica fume and acrylic polymer addition to the mortar resulted in improved properties to fix porcelain stoneware tiles, mainly adherence strength, as a consequence of the microstructural improvement due to the decrease in the porosity and the pore mean diameter, and the decrease in the calcium hydroxide to form hydrated calcium silicate.

Key-words: adhesive mortar, porcelain tile, polymer, silica fume, microstructure.

1 INTRODUÇÃO

As vantagens encontradas na aplicação de revestimento cerâmico às fachadas de edifícios são os principais motivadores do desenvolvimento da indústria de revestimento cerâmico no Brasil. Dentre as vantagens, a durabilidade e o efeito estético certamente são as mais importantes, pois estão relacionadas com a valorização da edificação.

Os porcelanatos são materiais cerâmicos compactos com propriedades superiores às pedras, apresenta alta resistência à ruptura, alta resistência química (a ácidos e álcalis), alta resistência à abrasão, baixíssima absorção de água ($<0,5\%$), o que viabiliza sua aplicação em fachadas (OLIVEIRA, 1998).

As argamassas colantes industrializadas foram desenvolvidas com o objetivo de facilitar a aplicação de placas cerâmicas, com melhora na qualidade e produtividade na técnica de preparação e assentamento, além de diminuir os desperdícios de materiais. O bom desempenho dessas argamassas é um dos requisitos imprescindíveis para que não ocorram defeitos nos revestimentos cerâmicos.

As patologias dos revestimentos cerâmicos ocorrem com maior incidência em fachadas, as quais estão sujeitas à ação das intempéries, tais como chuva, umidade e variações de temperatura, além de sofrer tensões resultantes de movimentação estrutural da edificação. O descolamento de revestimentos cerâmicos em fachadas é uma das patologias que mais preocupa os profissionais e usuários, pois os reparos exigem altos custos, além de poder causar sérios acidentes.

Podem ser encontrados na literatura trabalhos científicos que estudam as propriedades das argamassas colantes para assentamento de materiais cerâmicos com absorção de água superior a 3%, o que não é observado para os porcelanatos que apresentam absorção de água próxima de zero. A baixa absorção de água dos porcelanatos é a principal causa da perda ou falta de aderência entre o tardo da placa de porcelanato e a argamassa, pois não permite a aderência mecânica existente nas cerâmicas porosas.

A adição combinada de polímero e sílica ativa às argamassas resulta em excelentes propriedades, ideais para reparos e revestimentos que exigem elevado desempenho, tais como alta capacidade de aderência, resistência ao intemperismo, impermeabilidade e capacidade de deformação. Assim, o presente trabalho objetiva avaliar o desempenho de argamassas com as adições supracitadas para o assentamento de porcelanatos.

1.1 JUSTIFICATIVA

O descolamento de revestimento cerâmico em fachadas é uma das patologias que mais preocupa profissionais e pesquisadores, pois os reparos exigem gastos elevados, são de difícil execução, além de poder causar acidentes fatais (BAUER, 1995; CAMPANTE, 2001; MEDEIROS, 1999). A perda de aderência pode ser resultante de diversos fatores que podem atuar isoladamente ou em conjunto, destacando-se:

- A deficiência ou falta de projeto de execução de revestimento cerâmico de fachada;
- O desconhecimento das características dos materiais, o que pode levar ao emprego inadequado;
- Erros de execução devido à deficiência da mão de obra.

As próprias características dos materiais constituintes das camadas que estruturam os revestimentos cerâmicos (figura 2.1) levam ao aparecimento de tensões pois possuem propriedades distintas entre si. Por exemplo, podem ser citadas as tensões ocasionadas pela deformação lenta do concreto em vigas e pilares, retração das argamassas de emboço e de assentamento.

O porcelanato é citado como um material cerâmico que apresenta excelentes características técnicas e estéticas, resultante do notável desenvolvimento tecnológico para sua produção, e com potencialidades de se tornar um importante produto para a economia brasileira, além de apresentar propriedades superiores às pedras naturais (OLIVEIRA, 1998; MENEGAZZO, 2000).

O acabamento superficial do porcelanato torna-se um atrativo para a sua aplicação por seu efeito estético, além de que a sua absorção de água (inferior a 0,5%) torna-o ideal para aplicação em fachadas evitando-se a ocorrência de defeitos decorrentes da umidade. Entretanto, as características das argamassas de assentamento devem ser diferentes das argamassas que são atualmente empregadas para a fixação de materiais cerâmicos mais porosos.

As argamassas colantes disponíveis no mercado fornecem os valores de resistência de aderência e tempo em aberto obtidos em ensaios realizados com placas cerâmicas porosas. Portanto, os valores de resistência de aderência na aplicação de porcelanatos são menores, resultando em problemas de descolamento.

O projeto e execução de revestimento cerâmico em fachada com porcelanato são abordados por CUNHA (2000), limitando-se em especificações para o projeto com base na literatura, onde se relata que ainda não existe uma solução segura, econômica e

definitiva quanto à fixação deste material em fachadas, devido à escassez de trabalhos científicos sobre o tema.

CAMPANTE (2001) menciona que o estudo sobre manifestações patológicas em edifícios revestidos com cerâmica em fachadas, assim como procedimentos para evitá-las e tratá-las, ainda é um assunto pouco abordado por pesquisadores brasileiros.

Diante do contexto apresentado, evidencia-se a importância do estudo sobre argamassas para assentamento de porcelanato em fachadas, contribuindo para solucionar as problemáticas já expostas.

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar o desempenho de argamassas para o assentamento de porcelanatos, constituídas por cimento Portland, areia, e as seguintes adições: polímero acrílico que apresenta excelente capacidade de aderência e durabilidade, sílica, e aditivo superplastificante. Em estudos recentes foi relatado que a adição conjunta de sílica ativa e polímero acrílico proporciona argamassas com excelentes propriedades, ideais para utilização em reparos e revestimentos que exigem elevado desempenho (CHAKRABORTY, 2000; GAO et al, 2002).

O cimento CP V ARI Plus será empregado pois proporciona maiores resistências e velocidade de reações químicas nas primeiras idades, ou seja, a aderência será maior nos primeiros dias evitando que ocorra descolamento caso o revestimento cerâmico sofra eventuais tensões. A alta resistência inicial é proporcionada pela dosagem específica de calcário e argila na produção do clínquer, além da moagem mais elaborada do cimento.

Conforme será abordado na revisão bibliográfica, a sílica ativa melhora as propriedades das argamassas tais como resistência, durabilidade e coesão, além de

evitar a exsudação da água de amassamento. Assim, será verificada a potencialidade da sílica na melhora das propriedades das argamassas, através dos seguintes mecanismos:

- Em decorrência da finura da sílica ativa, a argamassa obtida terá maior área superficial em contato com o porcelanato;
- Devido à semelhança entre os elementos constituintes do porcelanato e a sílica ativa, será investigada, através de ensaios microscópicos, as eventuais ligações químicas formadas entre estes;
- Espera-se que a aderência entre o porcelanato e a argamassa seja favorecida pela adição da sílica ativa que diminuirá a exsudação de água na interface porcelanato e argamassa;
- Devido à capacidade de retenção de água pela sílica ativa, espera-se maior tempo em aberto.

1.2 OBJETIVOS

♦ *OBJETIVO GERAL :*

Obter argamassas alternativas às disponíveis no mercado, com propriedades superiores para o assentamento de porcelanatos, contribuindo para solucionar os problemas de descolamentos relacionados com a falta ou perda de aderência.

♦ *OBJETIVOS ESPECÍFICOS:*

Avaliar o desempenho das argamassas, investigando-se os seguintes parâmetros:

- Influência da adição de sílica ativa e polímero acrílico nas propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido;

- Análise da microestrutura da interface formada entre as argamassas e porcelanato, identificação dos compostos formados e do mecanismo de aderência entre os materiais;

1.2.1 Estrutura da tese

A pesquisa realizada está estruturada em seis capítulos. No Capítulo 1 é feita a introdução ao tema abordado, expondo os objetivos gerais e específicos, além da justificativa do estudo. Os Capítulos 2, 3 e 4 constituem a revisão bibliográfica da tese, onde é feita a abordagem teórica de diversas pesquisas sobre o sistema revestimento cerâmico de fachada (Capítulo 2), a durabilidade do revestimento cerâmico (Capítulo 3) e o estudo de argamassa para o assentamento de porcelanato em fachadas (Capítulo 4). O Capítulo 5 descreve os procedimentos experimentais realizados para a obtenção das propriedades das argamassas, assim como para o estudo de sua microestrutura. O Capítulo 6 apresenta os resultados e discussões, e no Capítulo 7 são descritas as conclusões obtidas visando o objetivo da tese, além do prosseguimento da pesquisa.

2 REVESTIMENTO CERÂMICO DE FACHADA

A NBR 13816 define revestimento cerâmico como *"conjunto formado pelas placas cerâmicas, pela argamassa de assentamento e pelo rejunte"*. Entretanto, essa definição poderia ser mais abrangente, já que as camadas que usualmente compõem a estrutura do revestimento cerâmico de paredes com a utilização de argamassa colante são: base, chapisco, emboço, argamassa colante, revestimento cerâmico (FIORITO, 1994).

Figura 2-1: Desenho esquemático das camadas que compõem a estrutura do revestimento cerâmico (FIORITO, 1994).

A base do revestimento cerâmico pode ser constituída por alvenaria de tijolos, blocos ou concreto. Esta deve apresentar maiores resistências mecânicas que as camadas seguintes, pois servirá como suporte, devendo resistir aos esforços atuantes na vedação. O chapisco tem a função de aumentar a rugosidade da base e promover a aderência do emboço. Segundo CANDIA (1998), a aplicação de chapisco consiste numa etapa importante denominada preparo da base, e sua execução depende das características superficiais da base.

A camada de emboço deve apresentar aderência à base capaz de resistir eventuais tensões que possam atuar, pois servirá de substrato às camadas de argamassa colante e placas cerâmicas. O estudo experimental da aderência entre o emboço e a base não será objeto deste trabalho, sendo que este assunto já foi abordado por diversos pesquisadores (CÂNDIA, 1998; CARASEK, 1996; MACIEL, 1997; SABBATINI, 1988; SELMO, 1989). O emboço também é chamado de camada de regularização e substrato (FIORITO, 1994).

É indicado o uso de argamassas de chapisco e emboço com adição de polímeros, disponíveis no mercado, pois melhoram a aderência à base e evitam o descolamento, principalmente quando é aplicado o porcelanato em fachadas. A argamassa para rejunte deve ser flexível e impermeável.

As camadas do revestimento cerâmico de parede com aplicação de argamassa podem ser constituídas por diferentes materiais (MEDEIROS, 1999):

Tabela 2-1: Materiais constituintes das camadas que compõem o revestimento cerâmico de fachada (MEDEIROS, 1999).

CAMADA	MATERIAIS CONSTITUINTES
Base ou suporte	Concreto armado Alvenaria de blocos cerâmicos ou de concreto Alvenaria de blocos de concreto celular Alvenaria de blocos sílico-cálcario
Preparação da base (chapisco)	Argamassa de cimento e areia, com eventual adição de materiais adesivos
Substrato	Argamassa de cimento, areia, com eventual adição de agregados finos, cal e aditivos químicos
Assentamento e fixação do revestimento cerâmico	Argamassa adesiva à base de cimento, areia e/ou outros agregados finos, inertes, com adição de um ou mais aditivos químicos
Material cerâmico e rejunte	Placa cerâmica e argamassa de rejunte à base cimento, areia e/ou outros agregados finos, não reativos, com adição de um ou mais aditivos químicos

Essas são as camadas e materiais tradicionalmente aplicados no Brasil. Entretanto, as camadas e os materiais constituintes podem ser modificados como resultado da diversidade de opções de materiais e elementos construtivos disponíveis no mercado nacional e principalmente em outros países.

2.1 O PORCELANATO

O produto porcelanato apresenta excelentes características técnicas e estéticas resultantes de um processo altamente tecnológico para a sua produção. Conforme a terminologia cerâmica, o porcelanato tem sua origem no termo porcelana devido a semelhanças das propriedades entre estes materiais.

2.1.1 Características técnicas dos porcelanatos

O porcelanato nacional é o resultado do processamento de matérias-primas de alta pureza, submetidas a um tratamento térmico de 1250°C e pressões de compactação acima das usadas nos materiais cerâmicos convencionais (BIFFI, 1994; DONDI et al, 1999; HECK, 1996). A elevada compactação resulta um produto com baixa absorção de água, denso, homogêneo, com valores superiores de resistência à abrasão, resistência à ação de ácido, álcalis, gelo e alta resistência à ruptura. As características técnicas dos porcelanatos podem ser observadas na tabela seguinte.

Tabela 2-2: Características técnicas do porcelanato. Confronto entre valores requeridos pelas normas e os reais dos produtos comerciais (OLIVEIRA, 1998).

Características	Normas	Valores Prescritos	Valores reais- produtos
Absorção de água	EN 99	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,1\%$
Resistência à flexão	EN 100	$\geq 27\text{N/mm}^2$	$> 50\text{N/mm}^2$
Resistência à abrasão	EN 102	$< 205\text{ mm}^3$	$< 130\text{ mm}^3$
Resistência ao congelamento	EN 202	Sem defeitos visíveis	Sem defeitos visíveis
Expansão térmica linear	EN 103	$\leq 9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\approx 7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Resistência ao ataque químico	EN 106	Nenhuma variação visível	Nenhuma variação visível
Choque térmico	EN 104	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
Dureza Mohs	EN 101	> 5	7-8
Resistência a manchas	EN 122*	Nenhuma variação visível	Nenhuma variação visível

*esmaltado

2.1.2 Processo de fabricação

Para a obtenção das propriedades desejáveis, deve haver rigoroso controle na etapa da seleção de matérias primas. Os componentes normais de uma composição do porcelanato são (SAINZ, 1999):

- Argilas: matéria prima com granulometria mais fina, sendo responsável pela plasticidade final da massa de grês porcelanato. Quanto maior é o percentual de argila na composição da massa, maior será a resistência mecânica à seco e à verde da peça conformada, assim como seu comportamento durante a etapa de compactação, melhorando o valor da densidade aparente à verde e à seco da mesma.
- Feldspatos: são as matérias primas que permitem diminuir a temperatura de queima da peça. Possui custo mais elevado entre os outros constituintes da massa cerâmica.
- Caulim: é empregado para aumentar a plasticidade da massa e também produzir um notável aumento da intensidade da cor branca.

- Areia de quartzo ou feldspática: são os constituintes mais baratos da massa de grês porcelanto. A percentagem deste material dependerá da qualidade das argilas e os feldspatos empregados. A areia feldspática é considerada como uma fonte geradora de fase vítrea de baixo custo.
- Modificadores de fundência como o talco, dolomita, calcita, etc: são utilizados para diminuir a percentagem de feldspato na composição e/ou a temperatura de queima.

Na próxima tabela encontram-se as composições químicas das matérias-primas utilizadas na produção do porcelanato (BIFFI, 1994):

Tabela 2-3: Composições químicas das matérias-primas utilizadas para a produção dos porcelanatos (% em peso; BIFFI, 1994).

Materias primas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Caulim	48/50	35/38	0,1/ 0,3	0,2/ 0,4	0,2/0,4	0,2/0,3	0,3/0,7	0,3/0,6	12/13
Argila plástica	62/66	23/27	0,2/0,5	0,3/0,5	0,5/0,8	0,3/0,6	1,3/1,6	0,5/0,8	6/7
Feldspato	69/71	18/20	0,2/0,4	0,2/0,4	0,1/0,3	0/0,5	1/1,5	6/7	0,5
Quartzo	97/98	0,5/1	-	0,2/0,4	0,1/0,2	0,1/0,2	-	0,1/0,3	0,2
Talco	51/52	8/9	0,2/0,4	0,5/0,7	0,2/0,4	29/31	0,1/0,3	-	7/8

A moagem das matérias primas para a produção do porcelanato é uma etapa cara e energética, mas fundamental para a obtenção das características finais desejadas, pois controla a granulometria. No processo de atomização são obtidos grânulos que afetam o fluxo correto do pó, influenciando no preenchimento uniforme do molde da prensa. Na produção do porcelanato o controle da distribuição granulométrica do pó atomizado é fundamental para a obtenção das características estéticas do produto final.

A prensagem é uma etapa onde é obtida a conformação da peça cerâmica, além da redução da porosidade interna através da aplicação de pressão específica de compactação, que varia de 400 a 500 Kg/cm².

Durante a queima ocorre o processo de sinterização com fase líquida, reduzindo a porosidade do material a valores próximos de zero e elevando as propriedades técnicas do material dependentes da porosidade. A sinterização em presença de fase líquida viscosa permite otimizar o processo de densificação do material, sendo que o intervalo de sinterização adequado depende das seguintes características (HECK, 1999):

- Desenvolver fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a compacidade desejada;
- No intervalo de queima, a variação da quantidade de fase líquida e sua viscosidade devem ser gradual com a temperatura, para que as alterações de contração linear, absorção de água e deformação pirolástica também o sejam.

O polimento representa uma inovação na produção dos revestimentos cerâmicos, responsável pela obtenção de brilho superficial. No polimento, os poros fechados do interior da peça são expostos, prejudicando a resistência a manchas do material. Desse modo, o controle do tamanho, formato e interligação entre os poros é fundamental para que o polimento não altere negativamente as características finais do produto.

2.1.3 Composição química do porcelanato e sua influência na microestrutura e propriedades mecânicas

Dondi et. Al (1999) pesquisou a composição química de 26 peças de grês porcelanato italiano não esmaltado, relacionando-a com as propriedades mecânicas e microestruturais. As amostras analisadas apresentavam variabilidade moderada na composição química (% em massa): 66-73 de SiO₂; 18 a 23% de Al₂O₃ ; 2,5 a 3,6% de Na₂O ; 1,7 a 2,8% de K₂O ; 0,5 a 5% de MgO ; 1,2 a 1,8% de CaO ; 0,7 a 1,3% de Fe₂O₃ e 0,4 a 0,9% de TiO₂. Os produtos foram classificados em três grupos:

- Peças com alto conteúdo de sílica (>71% massa) e óxidos alcalinos (> 5% em massa), com relação Al₂O₃/SiO₂ inferior a 0,29 e com teores de MgO inferiores a 0,7% em massa.
- Peças com baixo conteúdo de sílica (<68% em massa), e rico em MgO (>1,5% em massa), baixo conteúdo de óxidos alcalinos (<5% em massa), e alta relação Al₂O₃/SiO₂ superior a 0,31.
- Peças com médio conteúdo de sílica (68 a 70% em massa) com valores intermediários de óxidos alcalinos, relação Al₂O₃/SiO₂ entre 0,29 e 0,31, e MgO em torno de 0,5% a 1% em massa.

A maioria das peças apresentou valores intermediários de sílica, com as fases em média de 55-65% em massa de fase amorfa, 20 a 25% em massa de quartzo, e 12 a 16% em massa de mulita, além de pequenas quantidades de zirconia e alumina. As peças com baixo conteúdo de sílica e ricas em MgO , apresentaram maior quantidade de fase amorfa e menor teor de quartzo, sendo que o oposto é verdadeiro para peças com alto teor de sílica.

A quantidade de mulita foi similar para os diferentes grupos, mas foi inferior ao potencial de quantidade que poderia ser formada considerando-se a quantidade de alumina disponível.

A densidade das peças varia entre 2,3 a 2,4 g/cm³, sendo que não foi observada relação com a composição química. A porosidade total foi relatada entre 7% a 12% em volume. As propriedades mecânicas investigadas, módulo de Young e módulo de ruptura, dependeram principalmente da quantidade de alumina e mulita presentes nas amostras, e não da compactação.

2.2 ARGAMASSA PARA ASSENTAMENTO DE REVESTIMENTO CERÂMICO

As argamassas para assentamento de materiais cerâmicos são mencionadas pela literatura como argamassas colantes ou argamassas adesivas, caracterizadas pela aplicação em camada fina e formação de cordões que contribuem para melhorar a aderência. Estas argamassas são industrializadas e fornecidas na forma de mistura pré-dosada em pó, sendo que a composição varia conforme o fabricante e tipo de argamassa. De modo geral, as argamassas são constituídas por areia, cimento e aditivos a base de polímeros, em diferentes proporções conforme a classificação da argamassa.

2.2.1 Definição e Classificação

No ano de 1996 foi constituído o comitê CB-18 (CE-18:406.04- Comissão de Estudo de argamassa colante) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para iniciar o estudo sobre as normas brasileiras de argamassas colantes. O início deste

trabalho foi baseado na normalização de 1998, porém as normas existentes foram atualizadas em 2004.

- ⇒ NBR 14081 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Especificação.
- ⇒ NBR 14082 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Execução do substrato padrão e aplicação de argamassa para ensaios.
- ⇒ NBR 14083 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Determinação do tempo em aberto.
- ⇒ NBR 14084 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Determinação da resistência de aderência.
- ⇒ NBR 14085 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Determinação do deslizamento.
- ⇒ NBR 14086 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Ensaio de caracterização no estado anidro.

No Brasil, as argamassas colantes foram recentemente normalizadas e classificadas. A NBR 14081 (1998) define essas argamassas como ***"produtos industrializados, no estado seco, compostos de cimento Portland, agregados minerais e aditivos químicos, que quando misturados com a água, formam uma pasta viscosa, plástica e aderente, empregada no assentamento de placas cerâmicas para revestimento"***.

Apesar das normalizações existentes, não existe um consenso por parte de pesquisadores e fabricantes no que diz respeito a reprodutibilidade das normas existentes, além da carência de um maior controle sobre a qualidade deste material. Neste contexto, SILVA (2003) apresenta uma análise crítica sobre a normalização atual, além de propor modificações com vistas à qualidade do revestimento cerâmico com base em normas internacionais. Entre estas modificações, destaca-se a inclusão de novas metodologias para avaliar o desempenho das argamassas.

A classificação das argamassas colantes disponíveis no mercado é observada na Tabela 2-4.

Tabela 2-4: Tipos de argamassas colantes (NBR 14081- 2004).

Propriedade	Método de ensaio	Unidade	Argamassa colante Industrializada			
			ACI	ACII	ACIII	E
Tempo em aberto	NBR 14083	Min.	≥ 15	≥ 20	≥ 20	Argamassa do tipo I, II ou III com tempo em aberto estendido em no mínimo 10 minutos do especificado nesta tabela.
Resistência de aderência à tração aos 28 dias em	NBR 14084					
- cura normal		MPa	$\geq 0,5$	$\geq 0,5$	$\geq 1,0$	
- cura submersa		MPa	$\geq 0,5$	$\geq 0,5$	$\geq 1,0$	
- cura em estufa		MPa	-	$\geq 0,5$	$\geq 1,0$	
Deslizamento	NBR 14085	mm	$\leq 0,7$	$\leq 0,7$	$\leq 0,7$	

2.3 PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS COLANTES

A propriedades das argamassas colantes podem ser divididas em propriedades nos estados fresco e endurecido. Assim como acontece para as argamassas em geral e concretos, o controle das propriedades no estado fresco é importante para a etapa de aplicação, além de influenciar as propriedades das argamassas no estado endurecido quando deverá estar cumprindo sua função de fixar o porcelanato.

A maior parte das propriedades no estado fresco são avaliadas por normas internacionais, e algumas são especificadas pela normalização brasileira. As propriedades plasticidade, viscosidade e consistência estão relacionadas entre si, pois são influenciadas pela reologia das argamassas, ou seja, pelo fenômeno de deslocamento do material com o tempo. A plasticidade indica a facilidade de aplicação das argamassas e esmagamento dos cordões, e está relacionada com a viscosidade.

A coesão após aplicação indica a facilidade ou não de deslizar a placa cerâmica sobre a argamassa colante, e, portanto, está relacionada com a propriedade de deslizamento. O tempo de pega é o tempo em que a argamassa começa a enrijecer. Assim, esta propriedade é influenciada pelo tempo de formação de película, quando a

argamassa possui aditivos poliméricos. O tempo em aberto é o tempo durante o qual é possível o assentamento do material cerâmico sobre a argamassa, sem haver prejuízo na aderência.

As propriedades obtidas no estado endurecido podem garantir o bom desempenho dessas argamassas ou então denotar suas falhas. A resistência de aderência à tração corresponde à força máxima para a ruptura para uma determinada área de atuação. A resistência de aderência ao cisalhamento é definida por normas estrangeiras como a força máxima que age paralelamente ao plano de ruptura da placa cerâmica.

A flexibilidade das argamassas colantes também é uma propriedade importante, principalmente quando em ambientes externos, pois indica a capacidade de absorver ou dissipar as tensões atuantes no revestimento, resultantes da retração e fluência da estrutura de concreto e dos movimentos térmicos da camada de placa cerâmica (MEDEIROS et al, 1998; RIUNNO, 1992).

3 DURABILIDADE DO REVESTIMENTO CERÂMICO DE FACHADA COM APLICAÇÃO DE PORCELANATO

A aplicação de revestimento cerâmico às fachadas de edificações não deve prescindir o estudo sobre a durabilidade, a fim de que o aparecimento de patologias não constitua uma barreira ao desenvolvimento desta tecnologia e dos materiais envolvidos.

Segundo o BSI (1992), a durabilidade é definida como a habilidade de um edifício e seus componentes de desempenhar as funções requeridas, ao longo de um período e sob influência de diversos agentes. Desempenho e o ciclo de vida são conceitos relacionados entre si, sendo que o ciclo de vida pode ser definido como o tempo durante o qual as propriedades essenciais ao desempenho são mantidas a um nível satisfatório. É de interesse do usuário ou do proprietário de uma edificação que tais propriedades sejam mantidas por um extenso período de tempo (BRANDT, 1998).

Algumas definições importantes são encontradas no projeto de norma 02:136.01.001 (2004) que estabelece os requisitos gerais de desempenho de edifícios habitacionais de até cinco pavimentos, conforme são descritas a seguir:

Desempenho: Comportamento em uso de um produto.

Durabilidade: Capacidade do produto conservar ao longo do tempo desempenho compatível com a utilização prevista, sob condições de instalação, operação e manutenção especificadas pelo seu produtor e/ou fornecedor.

Vida útil: Período de tempo durante o qual o produto pode ser utilizado sob condições satisfatórias de segurança, saúde e higiene. A partir do atual estado da arte é praticamente impossível estabelecer com precisão esse período. Recorrendo-se ao

conhecimento disponível sobre os agentes agressivos, os diferentes processos degenerativos e as características físicas e químicas dos materiais constituintes de um produto, pode-se apenas estabelecer estimativas tecnicamente fundamentadas da vida útil de projeto. Entende-se como atual estado da arte, a melhor técnica disponível no momento da elaboração do projeto e da execução da obra. A vida útil subdivide-se em vida útil de projeto e vida útil residual.

Vida útil residual: Período de tempo, após vida útil de projeto, em que o componente, elemento, instalação ou sistema construtivo vai apresentando decréscimo continuado do desempenho em função do uso e/ou do envelhecimento natural. Nesta fase, onde ainda são mantidas condições satisfatórias de segurança, saúde e higiene, para retomar-se níveis adequados de estanqueidade, durabilidade, conforto térmico e acústico, há necessidade de manutenções e reformas mais dispendiosas.

Vida total: Período de tempo que compreende a vida útil de projeto, a vida útil residual e uma sobrevida na qual passa a existir a possibilidade de que os níveis de segurança comecem a ser perigosamente afetados.

Estabelecer critérios para avaliar o desempenho de uma edificação, ou um subsistema integrante desta é uma tarefa bastante complexa, pois depende também do desempenho dos materiais e componentes que constituem os diversos sistemas de uma construção. Para os revestimentos cerâmicos, é imprescindível que as camadas estejam perfeitamente aderidas através da escolha adequada dos materiais constituintes, entre outros fatores.

A inspeção e manutenção do sistema revestimento cerâmico de fachada com aplicação de porcelanato são fatores importantes e devem ser realizados a fim de evitar

acidentes e contribuir para prolongar o tempo de vida útil desse sistema sem que os níveis de segurança sejam afetados.

A problemática relacionada com as manifestações patológicas em revestimento cerâmico de fachada foi pesquisada por CAMPANTE (2001), definida como situações nas quais o revestimento deixa de apresentar o desempenho esperado, ou seja, não é capaz de cumprir as funções para as quais foi projetado.

Basicamente, as funções do revestimento cerâmico de fachada são (SABBATINI & BARROS, 1990):

- Proteger os elementos de vedação dos edifícios;
- Auxiliar na função de isolamento térmico e acústico
- Estanqueidade à água e aos gases;
- Segurança ao fogo;
- Regularizar a superfície dos elementos de vedação;
- Acabamento final.

A aplicação de porcelanato em fachadas atende todas as funções citadas, principalmente quanto ao conforto térmico, estanqueidade à água e umidade, e acabamento final. Entretanto, a função de regularizar a superfície do elemento de vedação deve ser criteriosamente estudada para que não ocorram resultados negativos.

O descolamento de revestimentos cerâmicos em fachadas é uma das patologias que mais preocupa profissionais e pesquisadores, pois requer elevados gastos com os procedimentos de reparos, é de difícil execução, além de poder causar acidentes fatais.

A durabilidade de fachadas revestidas com materiais cerâmicos é influenciada por diversos fatores que podem atuar em conjunto ou isoladamente. A figura que segue

representa as condições externas e internas às quais a fachada de uma edificação pode estar sujeita.

Figura 3-1: Condições atuantes na fachada de uma edificação (Revista Técnica nº41).

Conforme observado, diversos agentes encontrados em ambiente externo à edificação podem ocasionar descolamento de revestimento cerâmico, tais como (LORDSLEEM et al., 1997):

- Alta temperatura, baixa umidade do ar e alta velocidade do vento no momento de aplicação diminuem o tempo em aberto das argamassas colantes;
- Altas temperaturas e mudanças bruscas de temperatura (choque térmico) resultam em tensões entre a placa cerâmica e a camada de argamassa colante;

- Chuva e umidade provocam tensões entre as camadas de argamassa e cerâmica devido à dilatação higroscópica (expansão por umidade), principalmente se possuírem alto índice de absorção.

Segundo SABBATINI & BARROS (1990), as principais características que o revestimento deve apresentar para o bom desempenho frente às solicitações impostas são: capacidade de aderência, resistência mecânica, capacidade de absorver deformações, possibilidade de desempenhar as propriedades requeridas pelo sistema vedação, características superficiais e impermeabilidade à água conforme condições de exposição, durabilidade e eficiência.

O porcelanato apresenta excelentes características quanto à durabilidade, entretanto, é importante lembrar que o revestimento cerâmico de fachada é constituído por outras camadas, as quais devem atuar como um conjunto monolítico para que cumpram suas funções.

Embora possua a função de regularizar a superfície dos elementos de vedação, o revestimento cerâmico não deve ser aplicado às superfícies que apresentem imperfeições grosseiras. Tal procedimento pode comprometer o desempenho do mesmo e ocasionar descolamento da placa cerâmica ou até mesmo das camadas mais internas, pois as imperfeições requerem camadas mais espessas de argamassa para a regularização.

Entre as funções do revestimento cerâmico, a camada externa constituída pelas placas cerâmicas desempenha função importante relacionada com o acabamento final da edificação, o qual atua como um potencial atrativo aos usuários. Diferentes sistemas

de revestimento cerâmico de fachada com porcelanato podem ser encontrados, os quais são representados esquematicamente nas figuras seguintes:

Figura 3-2: Desenho esquemático de revestimento em substrato padrão.

Figura 3-3: Desenho esquemático de revestimento cerâmico com aplicação de porcelanato em painéis de alvenaria de blocos de concreto ou cerâmico.

Figura 3-4: Desenho esquemático de revestimento cerâmico com aplicação de porcelanato em painéis de concreto.

Para cada sistema representado acima, as camadas possuem propriedades físicas e químicas diferentes pois são constituídas por materiais distintos, porém, devem trabalhar em conjunto e com perfeita aderência entre si. Assim, o estudo do mecanismo de aderência entre estas é importante para evitar o aparecimento de defeitos.

Para a camada mais externa constituída pelo porcelanato, as propriedades estéticas da peça que influenciam o desempenho do revestimento são a cor e a textura. A cor está relacionada com a quantidade de calor que a peça poderá absorver, e a textura representa a possibilidade de impregnação de elementos encontrados no meio ambiente.

3.1 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ADESIVOS E ADESÃO

O adesivo é definido como um produto aplicado às superfícies de diferentes materiais, a fim de uni-los e deve resistir às diversas solicitações capazes de alterar esta aderência e separá-los.(KINLOCH, 1987; COMYN, 1997). A partir desse conceito, justifica-se que as argamassas colantes para assentamento de revestimentos cerâmicos sejam também denominadas argamassas adesivas pela literatura, pois têm a função de garantir a fixação do revestimento cerâmico ao substrato.

O mecanismo de adesão está relacionado com a interação entre os materiais que constituem os substratos, ou seja, os materiais que estão sendo unidos. Basicamente, os adesivos devem possuir as seguintes propriedades (COMYN, 1997):

- ✓ Capacidade de molhar a superfície (substrato), através do espalhamento e fazer um ângulo de contato próximo de zero, conforme ilustrado na Figura 3-5. Desse modo, é requerido um contato íntimo entre as moléculas do adesivo e das

superfícies a serem unidas. Quando no momento da aplicação, o adesivo deve apresentar viscosidade relativamente baixa para facilitar o espalhamento.

- ✓ O adesivo deve endurecer formando um sólido fortemente coesivo, através de reações químicas, perda de solvente ou água.

Figura 3-5: a) adesivo formando um alto e baixo ângulo de contato sobre uma superfície sólida e lisa; b) alto ângulo de contato ocasionando o não espalhamento sobre uma superfície rugosa; c) molhamento sobre uma superfície rugosa com ângulo de contato zero (COMYN, 1997).

Em relação às argamassas colantes, estas devem apresentar trabalhabilidade e plasticidade adequadas para que o espalhamento na superfície tenha um ângulo de contato próximo de zero, com contato perfeito entre os constituintes da argamassa e o porcelanato

O estudo sobre materiais compósitos tem merecido atenção devido às vantagens resultantes da combinação entre dois ou mais materiais distintos. Muitos pesquisadores têm investigado a importância dos materiais constituintes nas interfaces em compósitos, principalmente quanto aos métodos usados para melhorar a adesão e ligação entre eles.

Desse modo, o fenômeno da adesão deve ser tratado microscopicamente como um fenômeno físico-químico interfacial, considerando-se os seguintes fatores (YOSOMIYA et al., 1990):

- Ligamento mecânico, como o efeito de ancoragem. Neste mecanismo, é imprescindível aumentar a área molhada, ou seja, aumentar a área de contato.
- Ligamento por interação física, através das forças intermoleculares (Van der Waals).
- Ligamento por interação química, onde as ligações por pontes de hidrogênio, ligações covalentes são consideradas.

3.2 MECANISMO DE ADERÊNCIA ENTRE A ARGAMASSA COLANTE E O PORCELANATO

O estudo sobre argamassas de assentamento de revestimento cerâmico difere do estudo de argamassas de revestimento, pois encontra uma problemática maior, entretanto, é observado maior número de trabalhos sobre argamassas de revestimento que argamassas colantes. A Figura 3-6 abaixo apresenta um desenho esquemático das possíveis tensões atuantes no sistema revestimento cerâmico de fachada.

Figura 3-6: Desenho esquemático das tensões atuantes nas camadas do sistema revestimento cerâmico.

A camada mais externa sofre tensões decorrentes das ações exteriores e peso próprio, e as transmite à camada adjacente (argamassa colante). Continuamente, as tensões são distribuídas entre as camadas constituintes até a base, que também sofre tensões que podem ser dissipadas e transmitidas às camadas do sistema revestimento cerâmico. O desempenho final depende principalmente da resistência de aderência final

(R aderência), que deve ser superior à resultante de todas as tensões atuantes, além da aderência entre todas as camadas.

Os fatores que influenciam na resistência de aderência entre as camadas que constituem o revestimento cerâmico de fachada constam na tabela a seguir, sendo que os parâmetros de composição alteram as propriedades das argamassas (GROOT, 1988):

Tabela 3-1: Parâmetros que influenciam as propriedades das argamassas relacionadas com a resistência de aderência (GROOT, 1988).

Parâmetros de composição		Propriedades das argamassas relacionadas com a aderência
Substrato de aplicação	Argamassa	
Porosidade Umidade Reatividade química Rugosidade superficial	Areia Aglomerante Proporção areia/aglomerante Conteúdo de água Ar incorporado Tipos e proporção de aditivos	Consistência Retenção de água Retração Grau de hidratação Densidade dos produtos de hidratação Ligação química Trabalhabilidade

A análise da tabela acima evidencia que os fatores influentes no desempenho das argamassas são diversos e difíceis de serem definidos e controlados, pois dependem intimamente da combinação entre as propriedades e proporções dos materiais que constituem o substrato e a argamassa, além das condições de aplicação.

O mecanismo de aderência entre argamassa colante e revestimento cerâmico ocorre em função do tipo de argamassa e da porosidade da placa cerâmica. A aderência entre argamassas cimentíceas e substratos porosos é resultante de duas forças de ligação (JUNG, 1988):

- Resistência de aderência à tração, onde a força de ligação é normal ao plano da camada de revestimento;

- Resistência de aderência ao cisalhamento, onde a força de ligação é paralela ao plano da camada de revestimento.

São encontrados na literatura trabalhos (CÂNDIA, 1998; CARASEK, 1996) que investigam o mecanismo de aderência entre as argamassas de revestimento e substratos constituídos por blocos cerâmicos ou de concretos. Estes estudos indicam que não ocorre interação química entre os blocos e a argamassa de cimento portland, e que a aderência é influenciada pelas características dos blocos e pela microestrutura dos compostos hidratados do cimento formados na interface (LAWRENCE & CAO, 1988).

Portanto, o mecanismo de aderência entre argamassa cimentícia (sem adições poliméricas) e o substrato poroso consiste basicamente num fenômeno intertravamento mecânico, sendo a hidratação da argamassa nos poros do substrato um fator determinante na resistência de aderência, com formação de gel de C-S-H, hidróxido de cálcio e cristais de etringita (CARASEK, 1996).

Como a absorção de água do porcelanato é próxima de zero, a aderência mecânica é restringida. O mecanismo de aderência ocorrerá em decorrência da interação argamassa e porcelanato. Essa interação pode ser classificada em interação física, e está intimamente relacionada com a área de contato superficial entre os materiais aderidos e pela hidratação do cimento.

A interação física ocorre através do contato interfacial entre os diferentes materiais que desencadeiam a formação de ligações intermoleculares (van der Waals), e será maior quanto maior a área superficial específica dos materiais aderidos. A quantidade de água de mistura das argamassas constitui-se num parâmetro de grande importância no desempenho das argamassas para o assentamento de porcelanato pois

está relacionada com a porosidade e formação de compostos de hidratados. Assim, dentre as propriedades, a capacidade de retenção de água é fundamental, pois exerce influência sobre outras propriedades tais como: consistência, trabalhabilidade ou facilidade de aplicação, grau de hidratação e coesão.

Logo após a aplicação da argamassa ao substrato, inicia-se o processo de perda de água da argamassa que pode ocorrer: por absorção de água pelo substrato, por evaporação para o ambiente e/ou por absorção da placa cerâmica.

A quantidade de água contida nas argamassas deve ser suficiente para promover boa plasticidade, facilidade de aplicação, além de hidratar completamente os compostos anidros do cimento. Por outro lado, o excesso de água resulta em alta porosidade, baixa resistência mecânica, e baixa aderência.

No momento de aplicação da placa de porcelanato sobre a argamassa é observado acúmulo de água na interface placa cerâmica e argamassa. Esse fenômeno pode ser comparado com o efeito parede, comumente encontrado na interface entre agregado e pasta de cimento em concretos. Assim, além da baixa absorção de água do porcelanato restringir o mecanismo de aderência mecânica, pode também colaborar com o aparecimento do efeito parede. O acúmulo de água na interface revestimento cerâmico e argamassa resulta numa região com alta relação água/cimento, e portanto, com alta porosidade e menor resistência mecânica. Estes mecanismos justificam a baixa resistência de aderência entre o porcelanato e argamassas tipo ACI, as quais não possuem polímero em sua formulação.

Durante a aplicação da argamassa, o substrato absorve parte de água. Este fenômeno pode reduzir a resistência de aderência da argamassa, pois a perda excessiva de água pode prejudicar a hidratação dos compostos, principalmente se a relação

água/cimento for muito pequena. Entretanto, devido a porosidade do substrato, pode ocorrer melhora na aderência desta interface (argamassa/substrato) que também será promovida por mecanismo mecânico.

Diversos pesquisadores têm investigado a formação da zona de transição interfacial entre a pasta e agregados e a sua influência nas propriedades dos concretos, assim como os meios de atenuar a sua formação. Os estudos ressaltam que a microestrutura do concreto não é necessariamente uniforme devido a formação de uma zona de transição interfacial ao redor dos agregados, sendo que o mais importante consiste em quantificar o quanto a zona de transição pode influenciar nas propriedades do concreto (BENTUR & ALEXANDER, 2000; TAZONG et al., 1998).

Para estudar e caracterizar a zona de transição entre o agregado e a matriz de cimento são encontrados diversos trabalhos, os quais verificaram que a adição de sílica ativa, cinzas volantes e escória de alto forno, além da adição de polímero, melhoram as propriedades dessa região (KIM et al., 1999; KJELSEN et al., 1998; LI et al., 1996; MONTEIRO, 1993; PAULON, 1991; ROSSIGNOLO, 2003; SARKAR et al., 1990; SHI & XIE, 1998; TAZONG et al., 1998). Essas adições são responsáveis pela densificação da argamassa ao redor dos agregados com formação de C-S-H mais denso, reduzindo a quantidade de poros e hidróxido de cálcio, os quais contribuem para a baixa resistência das argamassas e concretos.

Desse modo, o presente trabalho objetiva estudar a influência de adições de sílica ativa e látex de polímero base acrílico no desempenho de argamassas para assentamento de porcelanato com vistas nos mecanismos que promoverão a aderência entre estes materiais.

4 ESTUDO DE ARGAMASSA PARA O ASSENTAMENTO DE PORCELANATO EM FACHADAS

Sendo um material em fase inicial de expansão para aplicação na construção Civil, principalmente no Brasil, o porcelanato requer procedimentos especiais para a sua aplicação, tal como a especificação correta da argamassa de assentamento, apesar de ainda não existir uma solução definitiva, segura e econômica quanto às argamassas existentes no mercado.

As propriedades das argamassas são modificadas pela adequada incorporação de aditivos ou adições. As propriedades reológicas e mecânicas dos concretos e argamassas variam de acordo com os materiais constituintes, procedimento de execução e condições ambientais no momento do preparo, além da cura. Nos próximos itens são abordados os materiais empregados no presente estudo, com o objetivo de apresentar suas potencialidades para o desempenho de argamassas para a fixação de porcelanatos.

4.1 MATERIAIS

Para o entendimento do desempenho das argamassas em estudo, é importante conhecer as principais propriedades dos materiais separadamente, conforme será discutido nos itens posteriores.

4.1.1 Cimento portland e seus principais constituintes

Para entender as propriedades do cimento portland, torna-se viável conhecer o processo de fabricação, sua composição química e mineralógica. Basicamente, trata-se de uma mistura bem proporcionada de matérias primas contendo óxidos (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) que constituem o clínquer. O clínquer tem como principais matérias primas o calcário e a argila, obtidos de jazidas situadas nas proximidades das fábricas de cimento. A rocha calcária é inicialmente britada, depois moída e em seguida misturada com a argila moída. Esta mistura passa através de um forno giratório de grande diâmetro e comprimento, cuja temperatura pode chegar a 1500°C ; após este processo, é formado o clínquer sob a forma de pelotas.

No processo final de produção do cimento portland ocorre a moagem do clínquer em partículas menores que $75\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. As reações químicas que ocorrem no sistema de fornos do cimento são representadas, aproximadamente, como as seguintes (METHA, 1994):

Todos os compostos presentes no clínquer são anidros, porém, reagem quando em contato com a água e formam compostos hidratados estáveis, resultantes de reações exotérmicas. Portanto, o cimento Portland é constituído por vários compostos (silicatos e aluminatos de cálcio), dos quais quatro são os mais importantes:

Tabela 4-1 - Compostos principais do cimento

Composto	Constituição química	fórmula simplificada	teores presentes
Silicato tricálcico (Alita)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	42% a 60%
Silicato dicálcico (Belita)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	10% a 35%
Aluminato tricálcico (Aluminato)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	6% a 13%
Ferro aluminato tetracálcico (Ferrita)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5% a 12%

4.1.2 Superplastificantes

Os aditivos superplastificantes melhoram a trabalhabilidade das argamassas e concretos no estado fresco, com a finalidade de reduzir a relação água/aglomerante. A ação dos superplastificantes às argamassas é dependente de diversos fatores: natureza química e quantidade de superplastificante, distribuição do tamanho de partículas e mineralogia do cimento, proporção água/cimento, tempo de cura e procedimento de mistura (HANNA et al, 1989).

Os tipos principais de superplastificantes comerciais são (AİTCIN, 2000):

- Sais sulfonados de policondensados de naftaleno e formaldeído, usualmente denominados polinaftalenos sulfonados ou mais simplesmente plastificantes de naftaleno;
- Sais sulfonados de policondensados de melanina e formaldeído, usualmente denominados polimelaminas sulfonadas ou mais simplesmente superplastificantes de melamina;
- Lignossulfonatos com teores muito baixo de açúcar e de tensoativos;
- Poliacrilatos.

A interação entre o cimento e aditivos superplastificantes é objeto de estudo de diversas pesquisas, podendo-se mencionar que (COLLEPARDI, 1998; PINTO & HOVER, 1999):

- As propriedades reológicas de pastas de cimento preparadas com adição de diferentes aditivos a um só tipo de cimento variam de acordo com o tipo de aditivo;
- A consistência da pasta de cimento preparada com o mesmo aditivo a diferentes tipos de cimento varia de acordo com o tipo de cimento;
- A interação entre cimento e aditivo não afeta somente a fluidez da pasta de cimento, mas pode acelerar ou retardar a cura da pasta.

O mecanismo de ação dos superplastificantes baseia-se na existência de forças de repulsão eletrostáticas, que causam dispersão entre as partículas de cimento pela mudança de polaridade na superfície das mesmas. Os superplastificantes também contribuem para diminuir a tensão superficial da água e produzir filmes lubrificantes na superfície das partículas.

4.1.3 Polímero acrílico

Os polímeros acrílicos são derivados dos ácidos acrílicos, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OR}$, onde a natureza do grupo R determina as propriedades dos polímeros. A maioria dos polímeros acrílicos produzidos comercialmente é copolímero de um monômero acrílico com um ou mais monômeros diferentes (ULRICH, 1993).

O ácido acrílico é um líquido incolor, solúvel em água, capaz de reagir com diversos compostos orgânicos e inorgânicos para a formação de um copolímero, tais

como ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres de ácido maleico, vinil-acetato, estireno, butadieno e etileno. Os copolímeros acrílicos são empregados devido a suas características de aderência, durabilidade e resistência química.

Figura 4-1 : Estrutura química do ácido acrílico (ULRICH, 1993).

4.1.4 Sílica ativa

A sílica ativa empregada na construção civil no Brasil consiste no resíduo da siderurgia do silício metálico e ligas à base de silício, sendo conhecida por várias denominações: sílica de fumo, sílica de fumo condensada, pó de ferro-silício, sílica amorfa, sílica ativa e microsilica. Algumas de suas utilizações finais incluem: a aplicação em cimento e concreto; em refratários, fertilizantes, entre outros.

A sílica ativa (não cristalina) é um subproduto principalmente da fabricação de silício ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em forno elétrico de eletrodos de arco submerso. É considerada uma pozolana de alta reatividade com os compostos do cimento Portland, e tem sido objeto de diversas pesquisas sobre concreto de alto desempenho e argamassas para reparos de estruturas danificadas. As características físicas e químicas da microsilica dependem do tipo de liga silícica produzida, tipo de forno, e dos teores de elementos químicos encontrados na matéria-prima, assim, estas propriedades influenciam no seu desempenho em matrizes de cimento.

Segundo KHAYAT & AİTCIN (1991), as principais características da sílica ativa são:

- Consiste em partículas muito finas com diâmetro 100 vezes menor que o cimento Portland, isto é, o diâmetro das partículas varia entre 0,01 a 1 μm ;
- Material composto de partículas esféricas resultantes da condensação do vapor de silício;
- Material amorfo composto de partículas vítreas resultantes da rápida condensação de gás SiO_2 , o qual sofre oxidação quando em contato com o ar.

Dados da literatura especificam que a área específica da microssílica varia entre 13000 a 30000 m^2/kg (medida pela técnica de adsorção de nitrogênio), com a média em torno de 20000 m^2/kg . A massa específica aparente da microssílica está em torno de 220 kg/m^3 (MALHOTRA et al., 1992).

4.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O conhecimento das reações envolvidas no mecanismo de hidratação do cimento portland é de extrema importância para o estudo da influência de adições nas argamassas em estudo, a fim de possibilitar o estudo da interação entre os materiais constituintes.

A hidratação do cimento portland consiste num mecanismo onde diferentes reações químicas são desencadeadas simultaneamente, mas com velocidades diferentes e dependentes umas das outras. O estudo sobre a hidratação do cimento portland chamou a atenção de pesquisadores há algumas décadas, até os dias atuais, sendo que

existem ainda lacunas para serem preenchidas dada a sua complexidade. LE CHATELIER (1904) foi o primeiro pesquisador a propor o mecanismo pelo qual a pasta de cimento se hidrata, havendo primeiramente o fenômeno químico de hidratação dos compostos, em seguida o fenômeno físico de cristalização dos hidratos, e logo após, o entrelaçamento de fibras cristalinas.

Basicamente, a hidratação do cimento portland é explicada pela literatura segundo dois mecanismos. A dissolução-precipitação, onde ocorre a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos na solução, e com possibilidades de precipitação de hidratos provenientes da solução supersaturada.

O segundo mecanismo é chamado topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, onde as reações químicas ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro sem entrarem em solução. O primeiro mecanismo citado é dominante nos estágios iniciais; já em estágios posteriores ocorre a hidratação da partícula residual do cimento quando a mobilidade iônica na solução é restrita (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

O processo de hidratação do cimento foi esquematizado por VERNET (1995) citado por AİTCIN (2000), de acordo com os seguintes estágios:

- Estágio 1: Período da mistura

Ocorre a dissociação iônica durante o contato dos compostos anidros do cimento e a água, e liberação de diferentes íons. Esse processo é rápido e exotérmico, além de gerar dois hidratos de reação rápida. A superfície das partículas de cimento é parcialmente coberta com silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e com etringita.

- Estágio 2: Período dormente (t=1h)

O rápido aumento tanto no pH como no teor de íons Ca^{++} presentes na água de mistura torna mais lenta a dissolução da fase do clínquer. Ocorre a formação de uma pequena quantidade de C-S-H e se existe equilíbrio entre os íons de alumínio e de sulfato, quantidades reduzidas de etringita e de aluminato de cálcio hidratado são também formadas. Durante esse período, a fase aquosa torna saturada em Ca^{++} , mas não existe precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, provavelmente por causa da sua baixa velocidade de formação em comparação com o C-S-H. Pode ocorrer alguma floculação dos grãos de cimento.

- Estágio 3 Início da pega (t=4h)

A reação de hidratação é subitamente ativada quando o óxido de cálcio começa a precipitar-se, quando não existe mais silicato na fase aquosa. O consumo dos íons Ca^{++} e OH^- acelera a dissolução de todos os componentes do cimento Portland. Ocorre pequeno aumento no fluxo térmico. O início da pega ocorre nesse período, exceto quando algum endurecimento da argamassa ocorre devido a formação de agulhas de etringita e de algum C-S-H. É observado o endurecimento progressivo da pasta resultante da ligação interpartícula entre as fases dos silicatos e dos aluminatos hidratados.

- Estágio 4: Endurecimento

Durante a pega, íons SO_4^- são totalmente consumidos inicialmente pela formação de etringita, entre 9 e 15 hs depois do início da mistura. Assim, a etringita torna-se uma fonte de sulfato para formar o monossulfoaluminato com a fase aluminato remanescente. Essa reação gera calor e leva à aceleração da hidratação das fases silicatos.

Os produtos formados nos primeiros estágios da hidratação são chamados produtos externos porque crescem fora dos grãos de cimento, na fase intersticial aquosa. São caracterizados como uma rede porosa de C-S-H, de agulhas de etringita, de monossulfoaluminato e de cristais amontoados de portlandita.

▪ Estágio 5: Redução da velocidade

Neste, os grãos de cimento estão cobertos por uma camada de hidratos, a qual vai se tornando cada vez mais espessa. As moléculas de águas chegam com dificuldade às partículas não hidratadas. A hidratação é reduzida pois é influenciada pela difusão das moléculas de água através das camadas de hidratos, e a pasta de cimento hidratada é caracterizada como uma compacta pasta amorfa (produto interno).

A interrupção da hidratação ocorre quando não existe mais fase anidra, ou quando a água não consegue acessar as fases não hidratadas (sistemas muito densos ou defloculados), ou quando não mais existe água disponível (relação água/aglomerante muito baixa).

A figura seguinte esquematiza a formação da microestrutura nos primeiros 14 dias de hidratação de um grão anidro de cimento e pode ser analisada de forma específica na formação dos produtos hidratados, pois não está dividida em estágios, como estudou VERNET (1995). Entretanto, ambos os estudos são complementares para o entendimento do mecanismo de hidratação e estão em consenso quanto a formação inicial dos produtos externos e posteriormente a formação de produtos internos.

Figura 4-2 – Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland (SCRIVENER, 1989).

Os mecanismos apresentados na figura acima são descritos a seguir (SCRIVENER, 1989):

- a) seção de um grão polifásico (escala da fase intersticial exagerada);
- b) [10 minutos] fase aluminato tricálcico (C_3A) inicia a sua reação com o sulfato de cálcio em solução. Forma-se um gel amorfo na superfície e se inicia a formação de bastões curtos de etringita (AFt) na interface gel-solução;
- c) [10 horas] reação da Alita (C_3S) para a produção de camada externa de silicato de cálcio hidratado ($C-S-H$) sobre os bastões de AFt . Forma-se um vazio de $1\mu m$ entre a superfície do grão e a camada externa (grão de Hadley);
- d) [18 horas] hidratação secundária de C_3A produzindo bastões longos de AFt . O $C-S-H$ interno começa a se formar internamente pela continuação de hidratação do C_3S ;
- e) [1 a 3 dias] C_3A reage com AFt da camada interna formando placas hexagonais de AFm . A contínua formação do produto interno reduz a separação entre o grão anidro e a camada externa;

f) [14 dias] formou-se C-S-H (interno) suficiente para preencher o espaço vazio ao redor do grão. A camada externa torna-se fibrosa.

Sabendo-se que as reações de hidratação do cimento portland são dependentes das concentrações dos constituintes e podem ser endotérmicas ou exotérmicas, o progresso da hidratação pode ser visualizado conforme a figura abaixo.

Figura 4-3: Representação da hidratação do cimento portland comum em função da taxa de liberação de calor (MELO, 1999).

A dimensão das partículas de cimento Portland é um importante fator durante a hidratação, pois na medida em que essa dimensão aumenta, aumenta também o tempo para que esta hidrate (TAYLOR, 1997):

Dimensão da partícula (μm)	Tempo de hidratação (dias)
0,43 a 0,47	1
1,7 a 2,6	7
3,5 a 5,4	28
6,1 a 8,9	150
> 45	Difícil
> 75	Nunca se hidrata

4.2.1 Microestrutura da pasta de cimento

A microestrutura da pasta de cimento apresenta várias fases com morfologia e tamanho diferentes, distribuídas de modo não uniforme, sendo que as características destas fases é que governarão as propriedades das argamassas ou concretos, sendo objeto de estudo de diversas pesquisas.

A pasta de cimento hidratado apresenta as principais fases sólidas (MEHTA & MONTEIRO, 1994):

- silicato de cálcio hidratado (C-S-H),
- hidróxido de cálcio (CH),
- sulfoaluminatos de cálcio,
- grãos de clínquer não hidratados.

As propriedades da pasta dependem principalmente da fase C-S-H, a qual representa de 50 a 60% do volume dos sólidos da pasta de cimento portland após a hidratação ser completada. A morfologia do C-S-H varia desde fibras pouco cristalinas a uma malha reticulada. A resistência mecânica desta fase pode ser atribuída a forças de Van der Waals existentes em sua estrutura em camadas com uma área específica elevada (MEHTA & MONTEIRO, 1994; TAYLOR, 1997).

A morfologia do C-S-H pode variar pois este não consiste num composto bem definido, apresentando-se na forma de gel pouco cristalino. A morfologia pode variar entre quatro tipos mais comuns (DIAMOND; 1976 apud TAYLOR, 1997):

- C-S-H tipo I: encontrado nas primeiras idades, formado por partículas que se lançam para fora do grão de cimento;

- C-S-H tipo II: ocorre em conjunto com o C-S-H tipo I, com estrutura denominada como reticular;
- C-S-H tipo III: massa compacta e homogênea bem comum nas pastas de cimento endurecidas e parece constituir uma boa parcela dos produtos hidratados totais, sua morfologia é difícil de ser definida;
- C-S-H tipo IV: é o material característico da camada interna de C-S-H (produtos inner), sua estrutura massiva é difícil de ser definida e assemelha-se ao C-S-H tipo III.

O hidróxido de cálcio, também chamado de portlandita, é formado por cristais e constitui cerca de 20% a 25% do total de sólidos na pasta endurecida. Este composto tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais distintos. A morfologia é afetada pelo espaço disponível, temperatura de hidratação e de impurezas. A sua contribuição à resistência é menor (em relação ao C-S-H) devido às forças de Van der Waals, pois possui área específica menor.

Os sulfoaluminatos de cálcio hidratados ocupam aproximadamente 20% do volume de sólidos da pasta endurecida, o que representa uma contribuição menor nas propriedades da pasta. Nos primeiros estágios da hidratação a relação iônica sulfato/alumina na solução favorece a formação de trissulfato hidratado, também chamado de etringita, que se apresenta na forma de cristais prismáticos aciculares. A distribuição do tamanho das partículas de cimento anidro (1 a 50 μm) pode ocasionar a

ocorrência de grãos de cimento não hidratados, mesmo após longo período de hidratação (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

Além das fases sólidas, existem os diferentes tipos de vazios na pasta de cimento hidratada. Estes têm grande influência nas propriedades da pasta e são formados por espaço interlamelar no C-S-H, vazios capilares e ar incorporado.

Desse modo, cabe lembrar que as propriedades dos concretos e argamassas constituídos por pasta de cimento portland são condicionadas pela sua microestrutura, ou seja, o arranjo de suas fases sólidas e vazios existentes, sendo que este arranjo depende da distribuição do tamanho entre as diferentes fases formadas e dos vazios.

A distribuição dos tamanhos das fases sólidas e vazios da pasta de cimento são observados na próxima figura.

Figura 4-4: Dimensões de sólidos e poros em pasta de cimento endurecida (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

Dentro os vazios existentes, nota-se que os vazios de ar incorporado e os vazios de ar aprisionado na mistura apresentam dimensões maiores que os vazios capilares, assim, podem influenciar a permeabilidade e resistência.

A água pode estar presente na pasta de várias formas: como água capilar, água adsorvida, água interlamelar e água quimicamente combinada. A água capilar é conhecida como a água presente nos vazios maiores do que $5\text{ }\mu\text{m}$ ($50\text{ }\text{\AA}$). Pode ser descrita como o volume de água que está livre da influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

A água adsorvida é aquela que está próxima à superfície do sólido, e cujas moléculas estão fisicamente adsorvidas na sua superfície, sob a influência de forças de atração. Ela pode ser perdida por secagem da pasta a 30% de umidade relativa. A perda dessa água é principalmente responsável pela retração da pasta na secagem (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

Água interlamelar, também conhecida como água de gel, está associada à estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Estudos apontam que uma camada monomolecular de água presente entre as camadas de C-S-H está fortemente ligada por pontes de hidrogênio. Ela é perdida somente por secagem forte (abaixo de 11% de umidade relativa). A estrutura do C-S-H retrai-se consideravelmente quando a água interlamelar é perdida (TAYLOR, 1997).

Água quimicamente combinada ou água de cristalização constitui a estrutura de vários produtos hidratados do cimento. Não é perdida durante a secagem, mas somente liberada quando os produtos hidratados são decompostos por aquecimento.

4.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE LÁTICES POLIMÉRICOS ÀS ARGAMASSAS

Nas cerâmicas porosas ocorre a aderência mecânica resultante da penetração de pasta de cimento nos poros da placa que, após o endurecimento, são criados pontos de embricamento mecânico, sendo a porosidade superficial do tardo das placas essencial para promover a aderência.

A baixíssima porosidade dos porcelanatos restringe a penetração de pasta de cimento para o mecanismo de aderência mecânica, o que viabiliza a adição de polímeros que proporcionem propriedades de aderência química, flexibilidade e capacidade de retenção de água.

As argamassas modificadas com polímero têm sido objeto de estudo em diversas pesquisas no Brasil e em outros países, constatando-se que estas adições podem melhorar significativamente as propriedades de compósitos de cimento portland. Os polímeros são adicionados na forma de dispersão (látex ou emulsão) às argamassas de cimento Portland durante a mistura, sendo os seguintes polímeros mais empregados (OHAMA, 1997):

- Polímeros em dispersão: látex de estireno butadieno (SBR), etileno-vinil acetato (EVA), e emulsão de ester poliacrílico no Japão e Europa; látex de estireno butadieno (SBR), emulsão de ester poliacrílico e resina epóxi nos Estados Unidos.

O látex consiste na dispersão de partículas de polímero orgânico em água, formando um fluido leitoso, geralmente branco, sendo as seguintes propriedades as mais importantes para a adequada aplicação: teor de sólidos, pH, viscosidade, tipo de

estabilizador e temperatura mínima de formação de filme (ACI, 1995; LAVELLE, 1988; WALTERS, 1987).

Os polímeros acrílicos empregados com cimento Portland são compostos principalmente por poliacrilatos e polimetacrilatos, resultantes da polimerização de derivados de ácidos acrílicos e metacrílicos (ACI, 1995; LAVELLE, 1988; WALTERS, 1987). Em matrizes de cimento fresco, as partículas de polímero agem como lubrificantes, melhorando a trabalhabilidade, e diminuindo a proporção água/cimento.

Argamassas com adições de polímero apresentam boas propriedades no estado fresco, tais como aumento na incorporação de ar resultando na melhora da trabalhabilidade e capacidade de retenção de água, favorecidas pela formação de filme ou membrana polimérica que restringe a perda de água por evaporação para o ambiente e por absorção pelo substrato, aumentando o tempo de hidratação do cimento (OHAMA, 1998).

O látex acrílico adicionado às argamassas proporciona o aumento da resistência à flexão, resistência à tração, resistência de aderência, resistência ao impacto, impermeabilidade, excelente durabilidade em ambientes externos e manutenção das propriedades mesmo quando expostas à radiação ultravioleta, à chuva e umidade. Portanto, estas argamassas são indicadas para revestimentos externos e assentamento de placas cerâmicas (ACI, 1995; OHAMA, 1997).

A resistência de aderência de argamassas modificadas com polímero é influenciada significativamente pela proporção de polímero/cimento, pela condição de cura e pelas propriedades do substrato (ACI, 1995). As argamassas modificadas com polímero acrílico apresentam melhores resultados sob cura normal, sendo que a temperatura ambiente deve ser maior que a temperatura mínima de formação de filme,

porém, é necessário evitar a evaporação rápida de água, principalmente nas primeiras 24 horas.

O efeito da temperatura na resistência de aderência de argamassas com adições de polímero acrílico para revestimento cerâmico foi pesquisado por CHEW (1999), sendo concluído que estas argamassas apresentaram maiores valores de resistência de aderência quando mantidas em altas temperaturas, quando comparadas com argamassas sem polímero.

No Brasil são encontradas diversas pesquisas sobre as propriedades de argamassas com adição de polímeros. Entretanto, são poucos os trabalhos que abordam especificamente argamassas para porcelanatos, correlacionando as propriedades mecânicas com a microestrutura. ROMAN (2000) estudou a influência de ciclos higrotérmicos simulados em laboratório na resistência de aderência de argamassa comercial tipo AC-II (NBR 14081, 1998), empregando-se cerâmicas porosas. Foram obtidos valores de resistência de aderência maiores para painéis ciclados, quando comparados com painéis não ciclados, para os 120 ciclos de temperatura e umidade aplicados. Entretanto, um maior número de ciclos seria necessário para uma melhor avaliação.

MACIEL et al (1997) estudou as propriedades de deslizamento e tempo em aberto de diferentes argamassas colantes disponíveis no mercado, mas não empregou porcelanatos. LORDSLEEM et al (1997) avaliou a resistência de aderência à tração de revestimentos cerâmicos, sendo constatado que a adição de 4% (em massa) de resina acrílica à argamassa colante proporcionou um aumento significativo da aderência. Diversos estudos (ROTHBERG, 1992; RIUNNO & MURELLI, 1992) citados por MEDEIROS (1999) concluem que as argamassas modificadas por látexes acrílicos e

estirenos-butadienos são as que apresentam melhor desempenho em revestimento cerâmico de fachada, pois apresentam durabilidade superior aos polímeros vinílicos.

São encontrados na literatura nacional diversos estudos sobre a influência da adição de polímero às argamassas, muitas destas pesquisas limitam-se às propriedades mecânicas e aplicação. Entretanto, o estudo da microestrutura de argamassas com adições poliméricas mostra-se crescente no Brasil, a fim de melhor entender a interação entre os constituintes destas argamassas.

4.3.1 Interação física e química entre polímero e compósitos a base de cimento

A interação entre materiais poliméricos e cimentícios é dividida segundo duas teorias. Alguns pesquisadores defendem que não ocorre interação química entre o polímero e os compostos do cimento (LAVELLE, 1988; SAKAI e SUGITA, 1995). Assim, a matriz polimérica e a matriz cimentícia formam uma co-matriz monolítica resultante da formação do filme entre os compostos hidratados e agregados constituintes.

A formação do filme polimérico é iniciada quando a temperatura ambiente é maior que a temperatura mínima de formação de filme, e quando a fase líquida do polímero é perdida por algum mecanismo (absorção ou evaporação). A hidratação do cimento é iniciada simultaneamente conforme se observa nas figuras seguintes que explicitam um modelo para a hidratação de argamassas modificadas com polímero.

Figura 4-5: O mecanismo de hidratação é iniciado, as partículas de polímero dispersas formando uma camada densa para iniciar a formação de filme polimérico (BEELDENS et al., 2003).

Figura 4-6: Etapa final do mecanismo de interação evidenciando a formação de filme polimérico ao redor dos agregados, grãos anidros, vazios de ar e produtos hidratados (BEELDENS et al., 2003).

A segunda teoria explica que na interação entre os polímeros e matrizes de cimento também ocorrem reações químicas entre os íons poliméricos e íons provenientes do cimento em solução aquosa, resultando na formação de compostos

complexos de difícil identificação, os quais alteram a microestrutura das argamassas e concreto com essas modificações (CHANDRA E FLODIN, 1987; LARBI E BIGEN, 1990; SU et al., 1991; JANOTKA et al, 1996; SILVA, 2001, SILVA 2002).

Diversos compostos sofrem o processo de ionização quando em solução aquosa. Assim, quando os materiais são adicionados para a elaboração de argamassas e concretos ocorre a ionização dos elementos constituintes. Segundo CHANDRA et al. (1981); SU et al. (1991) e JANOTKA et al. (1996) os polímeros dispersos em fase aquosa liberam grupos carboxilatos que sofrem hidrólise alcalina. Os ânions carboxilatos (-COO^-) são ácidos e fazem ligações químicas com os íons Ca^{2+} em meio aquoso.

BIJEN E LARBI (1990) estudaram a concentração de diferentes íons no fluido existente nos poros das pastas modificadas, verificando-se que a concentração do Ca^{2+} diminui nas idades iniciais. Neste estudo, verificou-se que os íons Ca^{2+} sofrem reações com o polímero em meio líquido em compósitos modificados com polímero acrílico, iniciando pela reação do Ca^{2+} com pequena quantidade do grupo carboxílico, e após, pelo ataque do grupo carboxilato dos polímeros pelos íons OH^- . Outro tipo de reação que ocorre é a chamada reação de saponificação que é afetada pelo meio alcalino. Assim, conclui-se que os íons Ca^{2+} existente na solução dos poros reagem com o polímero, o que reduz a formação do Ca(OH)_2 e etringita.

CHANDRA e FLODIN (1987) verificaram o mecanismo de interação química entre dispersão aquosa acrílica e hidróxido de cálcio, sendo constatado que com a adição contínua deste composto, ocorre a diminuição da capacidade de formação de filme do polímero devido a ocorrência de interação química entre os íons Ca^{2+} e o grupo carboxilato. Entretanto, não é possível afirmar que o estudo da interação entre o

polímero e o composto constituinte do cimento ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) possa ser reproduzido para o cimento, pois existem outros compostos que são hidratados simultaneamente.

WAGNER E GREENLEY (1978) citados por CHANDRA E FLODIN (1987) estudaram o mecanismo de interação entre o látex do copolímero etil-acrilato-metil metacrilato sendo relatado que em meio alcalino, ocorre a saponificação da parte etil-acrilato do copolímero seguida de ligações cruzadas entre íons carboxilatos e íons Ca^{2+} .

Apesar de muitas controvérsias, é consenso entre os pesquisadores que a modificação dos concretos e argamassas é resultante da hidratação do cimento portland e da coalescência das partículas de polímero que formam filmes contínuos ou membranas que se ligam aos géis hidratados do cimento e aos agregados, constituindo uma cadeia monolítica na qual a fase polímero interpenetra os compostos hidratados do cimento portland. Esta fase polimérica é a responsável pela diminuição da permeabilidade e pelo aumento da aderência entre a pasta e o agregado (OLLITRAULT-FICHET et al, 1998).

A morfologia do hidróxido de cálcio formado ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em argamassas modificadas com polímero é diretamente influenciada pelo tipo de polímero e pela relação polímero/cimento. Assim, uma das maneiras de investigar o mecanismo de interação entre o polímero e o cimento durante o processo de hidratação consiste em analisar o hidróxido de cálcio formado (AFRID et al 1993; AFRID et al 1990; CHANDRA & FLODIN, 1987), através de técnicas de microanálises.

A incorporação de polímero acrílico em compósitos a base de cimento Portland diminui a velocidade de hidratação, pois forma uma camada (membrana polimérica) que envolve os grãos de cimento e restringe o acesso da água. A interação entre o

polímero e íons Ca^{2+} presentes na fase líquida afeta a nucleação de compostos que contém Ca^{2+} e assim, afeta a morfologia desses compostos (SU, 1991 (b)).

4.4 EFEITO DA SÍLICA ATIVA NA MICROESTRUTURA DAS ARGAMASSAS

A incorporação de sílica ativa às argamassas e concretos resulta em duas formas fundamentais de atuação (AITCIN, 2000):

- Atuação física: caracterizada pelo denominado *efeito filler*. As partículas de sílica ativa preenchem a curva granulométrica na faixa inferior a granulometria do cimento, pois consistem em partículas cujo diâmetro médio é aproximadamente cem vezes inferior que o diâmetro das partículas de cimento. Este mecanismo reduz os vazios existentes, resultando no aumento de coesão e compacidade da argamassa ou da fase pasta-agregado, quando em concreto;

Figura 4-7 – Efeito filler da sílica ativa (AITCIN, 2000).

- Atuação química: pela *reação pozolânica*. A sílica ativa é um material altamente pozolânico, ou seja, de alta reatividade com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), responsável pela resistência da pasta de cimento hidratado.

Dentre suas características, o teor muito alto de SiO_2 , o estado amorfo e a extrema finura da sílica ativa são as responsáveis pela sua alta reatividade.

Nas reações químicas entre o cimento e sílica, estudos revelam que a maior parte do hidróxido de cálcio liberado inicialmente pela hidratação do cimento é rapidamente consumido nas reações pozolânicas na formação do silicato de cálcio hidratado. Este mecanismo restringe o crescimento livre de grandes cristais de hidróxido de cálcio e assim, proporcionam melhor resistência mecânica (SARKAR et al., 1990; ROBERTS, 1989).

As partículas de sílica ativa agem como pontos de nucleação para o aparecimento dos produtos de hidratação, assim, ocorre o refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento (MALE, 1989). Os poros ocupados pela sílica e pela água são preenchidos pelos cristais formados, influenciando a velocidade das reações de hidratação e a morfologia dos produtos formados, ou seja, será formado um maior número de cristais de menor tamanho, conforme é representado na figura seguinte.

- a- crescimento dos cristais de hidratação a partir do grão de cimento e dos pontos de nucleação da sílica ativa;
- b- crescimento dos cristais de hidratação a partir do grão de cimento;
- c- cristais de sílica ativa e grão de cimento interagindo para formação de estrutura densa com poucos vazios;
- d- hidratação completada, evidenciando a presença de vazios

Figura 4-8: Efeito físico da adição de sílica ativa na reação de hidratação do concreto (MALE, 1989).

4.4.1 Efeito da sílica ativa nas propriedades físicas das argamassas e concretos

A finura da sílica ativa requer aumento do consumo de água para obter adequada consistência e trabalhabilidade, o que pode ser solucionado com a incorporação de aditivos superplastificantes que diminuem o atrito entre as partículas constituintes das argamassas e concretos (AİTCIN, 2000).

A adição de sílica ativa ao concreto e argamassas pode melhorar suas propriedades no estado fresco por diferentes mecanismos, conforme descritos a seguir (KHAYAT & AİTCIN, 1992):

- **Demanda de água e consistência**

Devido ao tamanho e forma esférica das partículas de sílica ativa, seus grãos preenchem os vazios existentes entre os grãos de cimento, aumentando a compacidade da argamassa e diminuindo a demanda de água para a plasticidade. Entretanto, como a sílica ativa tem alta área superficial específica, ocorre uma maior absorção de água por parte das partículas de sílica ativa, o que aumenta a demanda de água.

- **Exsudação e segregação**

A água livre presente na pasta de cimento é incorporada pelas partículas de sílica ativa, em função de sua alta área superficial. Este mecanismo diminui a exsudação de água para a superfície do concreto e argamassas. A capacidade de retenção de água pela adição de sílica ativa aumenta a viscosidade e coesão interna do concreto e argamassa no estado fresco.

- **Retração plástica e fissuração**

A sílica ativa reduz a exsudação de água para a superfície, mas também aumenta o risco de retração plástica e surgimento de fissuras devido à diminuição da quantidade de água na superfície, principalmente quando as condições do meio ambiente são desfavoráveis (vento, baixa umidade, elevada temperatura).

- **Tempo de pega**

O tempo de pega para concretos e argamassas com sílica ativa depende da quantidade de sílica em relação ao cimento, e da adição de superplastificantes. Alguns

estudos revelam que quanto maior a quantidade de sílica e superplastificante, há um retardamento do tempo de pega.

4.5 EFEITO DA ADIÇÃO CONJUNTA DE SÍLICA ATIVA E POLÍMERO ÀS ARGAMASSAS

Argamassas modificadas com polímero e com adição de sílica ativa apresentam excelentes propriedades, embora seja um assunto ainda incipiente na literatura.

GAO et al (2002) pesquisaram as propriedades de argamassas modificadas com emulsão de copolímero éster poliacrílico (PAE) e com adição de sílica ativa (SA), além de superplastificante (base naftaleno) para a manutenção da consistência. As propriedades avaliadas foram: resistência à flexão e à compressão, microdureza interfacial e permeabilidade aos íons cloretos. As reações químicas entre os compostos hidratados do cimento e o polímero foram investigadas por espectroscopia de infravermelho, conforme demonstra a figura 4.8.

Figura 4-9: Influência da adição de polímero e sílica ativa na resistência à flexão (GAO et al., 2002).

Figura 4-10: Influência da adição de polímero e sílica ativa na resistência à compressão (GAO et al., 2002).

Figura 4-11: Espectro de infra-vermelho do polímero, Ca(OH)_2 e de suas misturas (GAO et al., 2002).

As propriedades mecânicas foram significativamente melhoradas através das adições, conforme é explicado pelos pesquisadores (GAO et al 2002):

- Efeito redutor de água causado pelo polímero: os polímeros atuam como tensoativos e ocasionam a dispersão das partículas do cimento, o que diminui a quantidade de água necessária para a trabalhabilidade. Portanto, a quantidade de água pode ser diminuída sem que ocorra prejuízo na trabalhabilidade. A diminuição da porosidade também pode ser obtida pela redução da quantidade de água.
- Efeito de preenchimento do polímero: durante o mecanismo de hidratação do cimento, os polímeros podem preencher microfissuras, poros e trincas, resultando na diminuição da permeabilidade e aumento da densidade.
- Efeito de preenchimento das partículas finas da sílica ativa: a área superficial específica da sílica ativa é de $23,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e a área superficial específica do cimento é de $3560 \text{ m}^2/\text{Kg}$. As partículas de sílica melhoram a distribuição granulométrica da mistura, pois preenchem a faixa granulométrica inferior à do cimento.
- Reação entre PAE e compostos do cimento ($\text{Ca}(\text{OH})_2$): O PAE apresenta grande quantidade de COO^- que pode reagir com o Ca^{2+} , pois o éster sofre hidrólise em meio alcalino.

A microestrutura final formada consiste de grandes moléculas ligadas ionicamente. O aparecimento dessa forte ligação resulta nas seguintes propriedades:

- Aumento da resistência à compressão e à flexão da argamassa de cimento;
- Aumento da microdureza interfacial na zona de transição;
- Diminuição do coeficiente de difusão de íons cloretos.

A partir das propriedades já avaliadas no referido trabalho, torna-se interessante o estudo de outras propriedades dessas argamassas, tais como capacidade de adesão a outros materiais, propriedades de retração, além de um estudo mais profundo e detalhado da microestrutura e porosidade.

O desempenho de argamassas com sílica ativa e polímero foi estudado por CHAKRABORTY e colaboradores, utilizando dois tipos de emulsões poliméricas baseadas em copolímeros acrílicos e látex estireno butadieno, além de superplastificante:

- superplastificante a base de melamina formaldeído sulfonado (MFS);
- metilmetacrilato butilacrilato 2 metilhexil acrilato (MBA)
- látex estireno butadieno (LEB)
- sílica ativa (SA)

Foram avaliadas as propriedades das argamassas em função de diferentes teores de sílica ativa (5, 10, 15 %), variando as adições constituintes dos traços conforme referidos abaixo:

- 1- SA
- 2- SA + LEB
- 3- SA + MBA
- 4- SA + MFS;
- 5- SA + MFS + LBE;
- 6- SA + MFS + MBA

Figura 4-12: Influência do teor de sílica ativa na resistência à compressão das argamassas com diferentes adições (CHAKRABORTY et al., 2000).

Figura 4-13: Influência do teor de sílica ativa na resistência à flexão das argamassas com diferentes adições (CHAKRABORTY et al., 2000).

Figura 4-14: Influência do teor de sílica ativa na capacidade de absorção de água das argamassas com diferentes adições (CHAKRABORTY et al., 2000).

Figura 4-15: Influência do teor de sílica ativa na tenacidade das argamassas (CHAKRABORTY et al., 2000).

Após análise dos resultados expostos, é notável a melhora das propriedades das argamassas com adições poliméricas (5 e 6), principalmente quando comparadas com argamassas com a adição apenas da sílica ativa (1). Os resultados obtidos na referida pesquisa permitem diversos comentários explicitados a seguir.

A resistência à compressão das argamassas é melhorada com as adições poliméricas, mas os resultados são melhores quando o superplastificante também é adicionado. Entretanto, a variação de resistência à compressão para as argamassas com adições (4, 5 e 6) não é significativa. As argamassas 5 e 6 apresentaram maiores valores de resistência à flexão em relação às outras argamassas, ou seja, as adições de polímero e aditivo superplastificante melhoram a resistência à flexão das argamassas.

As adições de polímero e superplastificante favorecem a formação de uma matriz mais densa e com menor capacidade de absorção de água, pois as argamassas 5 e 6 foram as que apresentaram menores valores de absorção de água, mesmo sem a adição de sílica. Para argamassas sem adições poliméricas, a diminuição da absorção de água é conseguida através do aumento da quantidade de sílica ativa.

A tenacidade do material representa sua capacidade de absorver energia até a sua fratura e foi avaliada no trabalho citado através da área sob a curva obtida no gráfico tensão-deformação. As argamassas com adições poliméricas foram as que apresentaram melhores resultados, sendo que a argamassa com a adição de polímero base acrílico (3) apresentou desempenho levemente superior à argamassa com estireno butadieno (2). Isso evidencia que a adição de polímeros resulta em argamassas com comportamento dúctil, absorvendo maior quantidade de energia antes de fraturarem. As argamassas 1 e 4 apresentaram valores inferiores de tenacidade, denotando um comportamento extremamente frágil.

4.6 INFLUÊNCIA DA SÍLICA ATIVA E POLÍMERO NA MICROESTRUTURA DA INTERFACE ENTRE ARGAMASSA E PORCELANATO

A partir do conhecimento das vantagens oferecidas pela aplicação da sílica ativa às argamassas, verifica-se a influência desta adição às argamassas para o assentamento de porcelanato. Serão esperados os seguintes mecanismos de atuação:

- A sílica ativa aumenta a área superficial da argamassa em contato com o porcelanato, pois se trata de um material de elevada finura;
- A finura da sílica ativa favorece a retenção de água interna à argamassa, resultando em aumento de plasticidade e coesão, além de diminuir a formação de filme de água entre o porcelanato e a argamassa;
- Formação de argamassa mais densa e resistente devido às reações pozolânicas e efeito filler.

Conforme já abordado na literatura, a adição de látex polimérico aumenta a resistência de aderência das argamassas além de melhorar a interface entre pastas e agregados e influenciar as propriedades no estado fresco das argamassas, tais como a plasticidade, em função da formação de um filme polimérico ao redor das partículas de cimento.

4.7 ESTUDO DA MICROESTRUTURA DE ARGAMASSAS

É consenso entre os pesquisadores sobre a tecnologia de produção das matrizes cimentíceas que as propriedades macroscópicas dos materiais são influenciadas

diretamente pela microestrutura do material. Assim, diversos trabalhos têm sido realizados no Brasil e outros países com o objetivo de estudar a microestrutura de argamassas e concretos, relacionando-a com as propriedades macroscópicas.

OLLITRAULT-FICHET et al. (1998) estudou a interação entre emulsão de polímero acrílico e cimento Portland através de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, e porosimetria por intrusão de mercúrio. A microestrutura da argamassa foi caracterizada em camadas de compostos hidratados envolvidos por polímeros, grupos de compostos poliméricos, e grãos de cimento não hidratados. Foi evidenciado o efeito retardante na hidratação devido a formação de membrana de polímero que envolve os grãos de cimento. A presença de polímero na pasta de cimento resultou também na distribuição de poros de menores diâmetros.

As possíveis reações químicas entre o polímero e produtos hidratados do cimento foram avaliadas por GAO (2002), empregando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR).

A porosimetria por intrusão de mercúrio tem sido empregada em trabalhos científicos para a determinação do volume e distribuição do diâmetro médio dos poros que caracterizam a porosidade capilar (6nm a 30 μm), faixa esta de maior interesse quanto a resistência e durabilidade.

Assim, serão empregadas técnicas de análise microestrutural consagradas na literatura sobre o estudo das propriedades de concretos e argamassas, principalmente para argamassas modificadas com sílica ativa, além de polímero. No Brasil, são encontrados trabalhos que abordam a microestrutura de concretos com adição de sílica ativa com vistas na melhoria da microestrutura e interface com agregados, utilizando-se

de técnicas de microanálises (DAL MOLIN, 1995; MELO, 1999; MONTEIRO, 1993; PAULON, 1991; ROSSIGNOLO, 2003; SILVA, 2000).

As interações microestruturais de pastas de cimento portland aditivadas com látices poliméricos de HEC (hidroxietil celulose) e EVA (copolímero acetato de vinila/etileno) têm sido extensivamente pesquisadas por meio de técnicas microestruturais onde foi evidenciada a interação entre o copolímero EVA com as fases cimentíceas, ou seja, ocorreu a formação do acetato de cálcio pela interação entre o grupo acetato e íons Ca^{2+} presentes na fase aquosa da pasta (SILVA, 2001; SILVA et al., 2002).

4.7.1 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico é um instrumento científico com avançado desenvolvimento tecnológico, no qual um feixe de elétrons altamente energético atinge uma amostra, permitindo a obtenção de imagens da sua microestrutura.

A microscopia eletrônica de varredura tem se tornado uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de diversos trabalhos científicos, desde sua invenção no início do ano de 1960, tendo-se em vista as limitações de resolução que o microscópio óptico apresenta. (LAWES, 1987).

A microestrutura dos materiais apresenta defeitos, tais como vazios, trincas, contornos de grãos, falhas de empilhamento, discordâncias, defeitos puntiformes e de constituintes microestruturais, tais como fases e inclusões (PADILHA & FILHO, 1994). O conhecimento da microestrutura do material é fundamental para a análise das suas propriedades, o que tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais de microscopia eletrônica.

Tabela 4-2: Resolução média dos principais equipamentos utilizados em microscopia (E. Hornbogen apud PADILHA & FILHO, 1994).

Técnica	Resolução (Å)
Microscopia óptica (reflexão e transmissão)	3000
Microscopia eletrônica	2000
Microscopia eletrônica de varredura	200
Microscopia eletrônica de emissão	150
Microscopia eletrônica de transmissão	
a) réplicas	50
b) lâmina fina	3
Microscopia de campo iônico	<1

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode ser separado em duas partes principais para um melhor esclarecimento de seu funcionamento:

- Um dispositivo eletrônico que fornece as chaves e botões para ajuste da intensidade da imagem no monitor de vídeo, ajuste do foco e fotografia;
- A coluna eletrônica, onde o feixe de elétrons é gerado e focado para um pequeno ponto e varrido através da amostra para gerar os sinais que controlam a intensidade local da imagem no monitor de vídeo.

No funcionamento do microscópio eletrônico de varredura os elétrons são acelerados na direção da coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas, por tensões que variam entre 1 a 30 kV. Estas lentes funcionam para que um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) possa atingir a superfície da amostra.

A imagem é formada pela varredura do feixe na superfície da amostra em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos do monitor de

vídeo. As bobinas de varredura utilizadas para defletir o feixe através da amostra são, em geral, localizadas dentro das lentes objetivas.

O detector de elétrons secundários é o tipo mais comum de detector de sinal de elétrons. Este detector é sensível a elétrons emitidos retroespalhados e secundários. Elétrons retroespalhados são energéticos o suficiente para excitar o detector. Os elétrons secundários de baixa energia são impulsionados na direção do detector pelo potencial +300 V do coletor do tipo malha de fios. Em direção ao cintilador, cujo potencial da fina camada de alumínio que o recobre é de 10kV, os elétrons são acelerados até atingi-lo produzindo então luz. A luz é amplificada a partir de uma fotomultiplicadora para produzir um sinal elétrico que eventualmente irá modular a intensidade do tubo de raios catódicos.

As micrografias obtidas por detecção de elétrons secundários (baixa energia) são capazes de mostrar a morfologia da microestrutura em até três dimensões. Já as imagens obtidas por elétrons retroespalhados (alta energia) são influenciadas pelo número atômico do elemento químico, assim, as partículas podem ser diferenciadas de acordo com a variação do brilho e tonalidade da imagem.

É importante lembrar que ao inserir as micrografias no trabalho, ocorrem distorções no tamanho da imagem, portanto, deve-se considerar a magnificação representada pela barra de escala observada no rodapé de cada micrografia.

SCRIVENER (2004) apresenta exemplos de imagens da microestrutura de pastas de cimento hidratadas obtidas por elétrons retroespalhados para amostras polidas e micrografias obtidas por elétrons secundários de amostras fraturadas. Sob baixas magnificações, o arranjo entre os agregados, vazios e compostos hidratados pode ser observado. Para altas magnificações, é possível observar a morfologia das fases

hidratadas (C-S-H, etringita, etc) e poros menores que 10 nm. O mesmo autor ressalta as potencialidades da obtenção de imagens por elétrons retroespalhados, os quais permitem a distinção entre os produtos hidratados pelos diferentes níveis de cinza, compostos anidros e poros.

4.7.1.1 Preparo de amostras para a microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O preparo das amostras para a microscopia eletrônica de varredura constitui-se uma etapa muito importante para a obtenção de resultados confiáveis e satisfatórios (MARUSIN, 1995). Para a microanálise por microscopia eletrônica de varredura foram estudadas amostras fraturadas e polidas, conforme citadas abaixo:

- Amostras fraturadas de argamassa aplicada ao substrato padrão, analisando-se a seção transversal da mesma;
- Amostras fraturadas do conjunto porcelanato e argamassa;
- Amostras polidas do conjunto porcelanato e argamassa.

As amostras foram preparadas no Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento/SET/EESC/USP, o qual dispõe de infraestrutura, materiais e equipamentos específicos para o preparo de amostras de materiais a base de cimento. Basicamente, os procedimentos realizados para o preparo de amostras polidas foram:

- Os conjuntos porcelanato e argamassa foram cortados em equipamento de corte apropriado e dotado de serra circular diamantada.
- Após o corte, as amostras foram sonificadas por 15 minutos em equipamento de ultrason em álcool isopropílico;

- As amostras foram retiradas e colocadas em estufa por 24 hs, sob 60°C;
- Procede-se com o embutimento em resina (EPOFIX), e aguardou-se 24 horas para a secagem e retirada da forma;
- Após, foi realizado o polimento das amostras utilizando-se lixas d'água. O polimento foi finalizado utilizando-se pasta diamantada.

4.7.2 Análise semiquantitativa da interface formada entre porcelanato e argamassa

A interface formada entre o porcelanato e a argamassa colante pode ser avaliada similarmente a alguns estudos que determinam a espessura da zona de transição entre o agregado e a matriz de cimento nos concretos. Esta análise consiste na avaliação dos produtos hidratados formados: hidróxido de cálcio (CH), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), grãos anidros, etringita (AFt) e monossulfoaluminato de cálcio (AFm).

Desse modo, os produtos hidratados formados na interface entre o porcelanato e argamassas em estudo serão estudados por análise semiquantitativa de espectrografia por dispersão de energia (EDS) associado ao MEV, aplicada a vários pontos constituintes de uma linha perpendicular à interface entre o porcelanato e argamassa.

A análise pontual por EDS é feita por um feixe de diâmetro aproximado de 1 μm , o que significa que este não atinge apenas um elemento químico específico (que é bem menor que o feixe), mas um conjunto de produtos de hidratação. Assim, são encontrados na literatura trabalhos que associam as relações entre Ca/Si, (Al+Fe)/Ca e S/Ca para a identificação dos compostos formados.

Nas micrografias de amostras polidas, podem ser observados exemplos de pontos que foram analisados por EDS, os quais são identificados por número. Esses

pontos encontram-se distanciados a cada 5 μm , sendo colocados a partir do porcelanato sucessivamente.

Diversas pesquisas estabelecem valores numéricos para relacionar a presença de produtos hidratados de cimento, fazendo-se proporções entre alguns elementos (SARKAR et al., 1992; BENTUR, 1996; KJELLEN et al., 1998).

- C-S-H: $0,8 \leq \text{Ca/Si} \leq 2,5$ $(\text{Al}+\text{Fe})/\text{Ca} \leq 0,2$
- CH: $\text{Ca/Si} \geq 10$ $(\text{Al}+\text{Fe})/\text{Ca} \leq 0,04$ $\text{S/Ca} \leq 0,04$
- AFm: $\text{Ca/Si} \geq 4,0$ $(\text{Al}+\text{Fe})/\text{Ca} \geq 0,4$ $\text{S/Ca} \geq 0,15$

Para a análise das imagens obtidas, SILVA (2000) utilizou dados considerados na literatura para a identificação de fases pelos tons cinza, conforme a tabela seguinte:

Tabela 4-3: Distinção das fases presentes na pasta de cimento hidratada pelos tons cinza (SILVA, 2000).

Tons cinza	Fases
Branco	Grão anidro (A)
Médio	Portlandita (CH)
Escuro	Outros produtos hidratados (inclui CSH)
Preto	Poros (P)

4.7.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio é um método de ensaio para a determinação da distribuição do diâmetro médio dos poros abertos. Neste método emprega-se um líquido que não molha um sólido poroso (mercúrio), e que penetrará em seus poros sob pressão, ou seja, não existem forças capilares para a penetração do líquido.

A pressão aplicada para a penetração do mercúrio é inversamente proporcional à pressão aplicada. Assumindo-se que os poros são cilíndricos, a pressão (p) necessária para forçar a penetração do líquido é dada pela equação de Washburn (UCHIKAWA, 1991):

$$d = -4\gamma(\cos\theta)/p \text{ onde:}$$

γ - energia superficial do líquido

θ - ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro

d - diâmetro do poro

Na tabela seguinte são colocados os diâmetros dos poros presentes em pastas de cimento, suas denominações e propriedades afetadas.

Tabela 4-4: Classificação dos tamanhos de poros na pasta cimento hidratada.

Terminologia	Diâmetro	Tipo de poro	Condição da água	Propriedades afetadas
Macroporos	1000-15 μ m	Vazios grandes	Comporta-se como água livre	Resistência e permeabilidade
Poros capilares	15 μ m - 0,05 μ m	Capilares grandes	Comporta-se como água livre	Resistência e permeabilidade
	50nm-10nm	Capilares médios, poros entre partículas de gel	Provoca moderadas tensões superficiais	Resistência e permeabilidade; retração e umidade elevada
Poros de gel	10nm-2,5nm	Poros de gel	Provoca fortes tensões superficiais	Retração até 50% de U.R.
	2,5nm-0,5nm	Microporos Poros de gel Poros inter-cristalinos	Água fortemente adsorvida; não forma menisco	Retração e deformação lenta.
	<0,5nm	Microporos “interlamelares”, espaços interlamelares poros intercristalinos	Água estrutural envolvida nas ligações	Retração e deformação lenta.

4.7.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A radiação de infravermelho faz parte do espectro eletromagnético entre as regiões visíveis e de microondas. Radiações com frequência entre 10000 e 100 cm^{-1} são absorvidas pelas moléculas e convertidas em vibração molecular. Caso ocorra variação do momento dipolar da molécula, as vibrações podem ser captadas pelo espectrômetro de infravermelho.

A maior parte dos compostos orgânicos e inorgânicos com ligações covalentes absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região de infravermelho, assim, o espectrômetro de infravermelho é característico para cada substância. A operação matemática conhecida por transformação de Fourier (FT) é utilizada para a produção do espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), a partir do interferograma inicialmente obtido (PAVIA et al., 1996).

A espectroscopia de infravermelho (FT-IR) é uma técnica empregada por pesquisadores com o objetivo de avaliar a possibilidade de reação entre o polímero e compostos hidratados do cimento, especificamente o hidróxido de cálcio (GAO et al, 2002; SILVA, 2001).

4.7.5 Termogravimetria (TG)

Análise térmica engloba um conjunto de técnicas onde uma determinada propriedade física de uma substância é medida com função da temperatura. A termogravimetria consiste numa técnica que permite a determinação de variações de massa na amostra (ganho ou perda) quando é submetida a uma programação controlada de temperatura. Trata-se um método quantitativo, resultando num gráfico que relaciona

as variações de massa ocorridas na amostra durante o aquecimento com o tempo ou temperatura. A derivada desta curva em relação à temperatura é a DTG, que permite determinar as temperaturas limites das reações de decomposição para cada produto.

Esta técnica fornece informações sobre a estabilidade térmica e as composições da amostra, variação de massa dos materiais voláteis, além da variação de massa devido à evaporação de água livre e combinadas, o que justifica sua extensa aplicação no meio científico (AFRIDI, 1989; DWECK, J. et al. 2002; FORDHAM & SMALLEY, 1985; KLIMESCH et al. 2004; OLLITRAULT-FICHET et al. 1998; TSIVILIS et al. 1998). Assim, são possíveis a quantificação aproximada e identificação dos produtos hidratados em função das adições em estudo.

VEDALAKSHMI et al. (2003) utilizou a técnica para quantificar as reações pozolânicas em concretos com alta e baixa resistências, estimando a quantidade de Ca(OH)_2 pela perda de massa medida para o pico 465°C , considerando a seguinte reação de decomposição:

A hidratação do cimento pode ser avaliada pela perda de massa dos compostos hidratados até a temperatura de 800°C . Alguns picos de DTG e intervalo de temperatura tem sido avaliados em diversos estudos para a investigação do cimento hidratado (FORDHAM, 1985):

- 100°C : evaporação da água livre
- 100°C - 300°C : desidratação do C-S-H
- $\sim 500^\circ\text{C}$: desidratação do Ca(OH)_2
- $\sim 700^\circ\text{C}$: decarbonatação do CaCO_3

4.7.6 Difração de raios-X (DRX)

Esta técnica de microanálise consiste na identificação de substâncias cristalinas presentes nas amostras, caracterizando-se por análise qualitativa. São obtidos difratogramas que permitem identificar as fases cristalinas a partir dos picos. Assim, esta técnica será empregada com o objetivo de identificar as principais fases cristalinas e quantificação do hidróxido de cálcio formado em função das adições avaliadas. As fases pouco cristalinas de silicato de cálcio hidratado serão caracterizadas por um traçado amorfo no gráfico.

São obtidas várias listagens contendo o ângulo, a distância interplanar com a respectiva intensidade dos picos e ainda as intensidades relativas para várias substâncias identificadas pela base de dados “International Centre for Diffraction Data” (ICDD).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais adotados objetivam avaliar o desempenho de argamassas através da obtenção das propriedades no estado fresco e endurecido, correlacionando-as com a microestrutura. Serão consideradas as seguintes variáveis no desempenho das argamassas:

- Argamassa com diferentes teores de sílica ativa;
- Argamassa com adição de sílica ativa e polímero, em diferentes proporções.

As argamassas foram elaboradas fixando-se as proporções entre cimento/areia igual a 1:1,5 (em massa), empregando-se o cimento de alta resistência inicial CP V ARI Plus. A relação água/cimento foi mantida próxima de 0,4 (em massa) através do emprego de aditivo superplastificante para proporcionar adequada consistência (aproximadamente $K=200$ mm). Foram estudadas as proporções de sílica e látex acrílico, conforme a tabela 5.1. As composições das argamassas foram adotadas com base em ensaios preliminares realizados no Laboratório de Construção Civil /EESC, além de outros trabalhos que também estudam essas adições.

Tabela 5-1: Composição e denominação dos traços estudados em função dos teores de sílica ativa e polímero acrílico.

Teor de sílica ativa (% da massa do cimento)	Látex acrílico (% da massa do cimento)	Denominação da argamassa
5	0	A5SA
	5	A1
	10	A2
	15	A3
	20	A4
0	20	A4SS
10	0	A10SA
	5	A6
	10	A7
	15	A8
	20	A9
15	0	A15SA
	5	A10
	10	A11
	15	A12
	20	A13

Também foram avaliadas as propriedades da argamassa tipo AC III E disponível no mercado (além de alguns resultados terem sido comparados com SILVA, 2003), denominada neste trabalho Acom, a fim de comparar os resultados. Entretanto, a comparação limita-se apenas para a resistência de aderência, já que as composições das argamassas são distintas.

A fim de complementar o trabalho, foram avaliadas duas argamassas comerciais classificadas em ACI e ACII, empregando-se cerâmica pertencente ao grupo BIIa e porcelanato. Os resultados de aderência à tração foram comparados aos resultados das argamassas em estudo.

Os traços de argamassas tiveram suas propriedades avaliadas seguindo-se as metodologias descritas nas seguintes normas:

- Determinação do tempo em aberto: NBR 14083 – Argamassa colante industrializada para assentamento de cerâmica – Determinação do tempo em aberto.

- Resistência de aderência: NBR 14084 – Argamassa colante industrializada para assentamento de cerâmica – Determinação da resistência de aderência.
- Determinação do deslizamento: NBR 14085 – Argamassa colante industrializada para assentamento de cerâmica – Determinação do deslizamento.
- Determinação da deformação transversal: UEAtc (1990) – Technical Guide for the Assessment of Ceramic Tile Adhesives. Este método foi empregado em algumas pesquisas (RIUNNO & MURELLI, 1992; MEDEIROS et al, 1998).
- Determinação da retenção de água: NBR 13277 (1995) – Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água.

Inicialmente foi realizado o ensaio de resistência de aderência à tração para todos os traços descritos na tabela 5.1. A partir dos resultados obtidos, foram selecionados os traços para a continuidade dos ensaios.

A investigação experimental visa atender os objetivos estabelecidos no início deste trabalho, destacando-se o estudo da influência da adição de sílica e polímero acrílico na microestrutura de argamassas para assentamento de porcelanatos. A metodologia para a análise microestrutural das argamassas foi adotada conforme trabalhos relacionados com o tema, além de considerar os custos requeridos para a realização dos ensaios e os recursos financeiros disponíveis. É importante lembrar que a metodologia desenvolvida neste trabalho tem caráter qualitativo e comparativo entre as pastas em estudo. As técnicas empregadas foram abordadas na revisão da literatura:

- DRX (difratometria de raios X)
- TG/DTG (Análise termogravimétrica)
- FT-IR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
- PIM (porosimetria por intrusão de mercúrio)
- MEV (microscopia eletrônica de varredura associada a EDS (espectrografia por dispersão de energia))

Tendo-se em vista os elevados custos destes ensaios, foram delimitadas as amostras a serem avaliadas e selecionadas as amostras com 5% e 10% de sílica ativa com os teores máximos e intermediários de polímero, além das argamassas de referência, conforme se observa na tabela a seguir:

Tabela 5-2: Técnicas para análise microestrutural.

Objetivo	Material	Amostras	Idade	Ensaio
Estudo da interface argamassa e porcelanato	Amostras de argamassa aderida ao porcelanato após ensaio de aderência à tração	A2 e A4 A9 A4SS	100 (dias)	MEV associado ao EDS
Visualização da interface argamassa e vidro	Face da argamassa	A2, A4 e A5SA	28 (dias)	MEV
Estudo da influência das adições de sílica ativa e polímero às argamassas	Pastas confeccionadas com as proporções das argamassas empregadas no estudo	Pasta pura A2 e A4 A7 e A9 A5SA A10SA A15SA A4SS	28 (dias)	FT-IR DRX TG PIM
Estudo dos compostos cristalinos formados na interface argamassa e porcelanato	Pastas aderidas ao porcelanato e pastas não aderidas	A4 e A9 A5SA A10SA	28 (dias)	DRX

O estudo da influência das adições de sílica ativa e polímero foi realizado em pastas, pois a introdução de agregados (areia) dificulta o processo de moagem das amostras, além de interferir na interpretação de alguns resultados devido aos altos teores de sílica nesses.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais adquiridos foram caracterizados segundo normas nacionais e internacionais, conforme observados a seguir. Algumas características foram fornecidas pelos fabricantes, ou então obtidas por procedimentos experimentais.

5.1.1 Aglomerantes

Para a confecção do substrato padrão foi utilizado o CP II E 32 e para a produção da argamassa colante foi utilizado o CP V ARI Plus. As características físicas e químicas destes materiais são observadas nas tabelas seguintes, conforme dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 5-3: Análise química dos cimentos (HOLDERCIM, 2002).

Composição química	CPV-ARI-Plus %	CPII-E-32 %
Perda ao fogo	3,10	5,08
SiO ₂	18,99	23,49
Al ₂ O ₃	4,32	7,22
Fe ₂ O ₃	3	2,48
CaO total	64,75	55,85
MgO	0,68	2,76
SO ₃	3,01	1,17
Na ₂ O	0,03	0,17
K ₂ O :	0,85	0,79
CO ₂ :	1,81	4,87
RI	0,26	0,79
CaO	1,63	1,19

Tabela 5-4: Propriedades físicas dos cimentos, (HOLDERCIM, 2002).

cimento	Propriedades físicas								
	# 200	# 325	Blaine	Tempo Pega (min)		Resistência à Compressão			
	NBR 11579	NBR 9202	NBR 7224	NBR 11581		NBR 7215 (MPa)			
	%	%	cm2/g	Início	Fim	1 DIA	3 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP II-E-32	3,2	7,9	3766,8	164,7	246,3	12,0	23,6	30,5	39,8
CP V-ARI-Plus	0.17	2.24	4679.79	150.78	226.25	27.87	43.57	48.69	56.16

A área superficial específica obtida por ensaio BET da amostra da sílica ativa empregada é de 27,74 m²/g.

Tabela 5-5: Análise físico-química da sílica ativa (Microsilica Tecnologia e Ind. Ltda).

Análise química	
SiO ₂	94,3
Fe ₂ O ₃	0,505
Al ₂ O ₃	0,050
CaO	0,176
P ₂ O ₅	0,227
MgO	0,458
MnO	0,087
Na ₂ O	0,219
K ₂ O	1,224
H ₂ O	0,414
Perda ao fogo (975 °C)	0,508
Propriedades Físicas:	
Densidade Aparente:	172,80Kg/m ³

5.1.2 Agregados

A caracterização dos agregados seguiu procedimentos descritos em normas, conforme os dados constados nas tabelas e figuras seguintes:

Tabela 5-6: Composição granulometria do agregado miúdo.

Peneira # (mm)	M1 = 500g		M2 = 500g		Médias	
	M. Retida	% Retida	M. Retida	% Retida	% Retida	% R. Ac.
9.5	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0%	0%
6.3	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0%	0%
4.8	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0%	0%
2.4	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0%	0%
1.2	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0%	0%
0.6	1,2	0,2%	1,3	0,3%	0%	0%
0.3	240,7	48,2%	241,9	48,4%	48%	49%
0.15	198,4	39,8%	195,9	39,2%	39%	88%
Fundo	58,8	11,8%	60,3	12,1%	12%	100%
Soma	499,1	100,0%	499,4	100,0%	100%	237%
Diâmetro máximo característico:					0.6 mm	
Módulo de finura:					1,37	

Figura 5-1: Curva granulométrica da areia muito fina.

Tabela 5-7: Composição granulométrica do agregado miúdo.

Peneira # (mm)	M1 = 500g		M2 = 500g		Médias	
	M. Retida	% Retida	M. Retida	% Retida	% Retida	% R. Ac.
9.5	1,0	0,2%	1,0	0,2%	0%	0%
6.3	3,0	0,6%	3,0	0,6%	1%	1%
4.8	1,0	0,2%	1,0	0,2%	0%	1%
2.4	8,0	1,6%	8,0	1,6%	2%	3%
1.2	33,0	6,6%	33,0	6,6%	7%	9%
0.6	111,0	22,2%	111,0	22,2%	22%	31%
0.3	226,0	45,3%	226,0	45,3%	45%	77%
0.15	107,0	21,4%	107,0	21,4%	21%	98%
Fundo	6,0	1,2%	6,0	1,2%	1%	99%
Soma	496,0	99,4%	496,0	99,3%	99%	319%
Diâmetro máximo característico:					2.4 mm	
Módulo de finura:					2,19	

Figura 5-2: Curva granulométrica da areia fina.

5.1.3 Aditivos

Os aditivos empregados na pesquisa são os polímeros acrílicos e o aditivo superplastificante. O aditivo superplastificante possui as seguintes propriedades fornecidas pelo fabricante:

- Função principal: Superplastificante
- Base química: Melamina
- Aspecto: Líquido
- Densidade: $1,11 \text{ g/cm}^3 (\pm 0,02)$
- pH: $8,5 \pm 1$
- Cor: alaranjado

5.1.3.1 Polímero acrílico

O látex acrílico utilizado apresenta-se na forma de emulsão, aniônica isento de plastificantes, formulado a partir de um copolímero de éster de ácido acrílico e estireno. O filme formado da sua polimerização resulta em uma membrana semi – rígida, adesiva e impermeável. É empregado para a modificação de cimentos e gessos no preparo de argamassas e concretos. Sua incorporação às argamassas e concretos

promove excelente incremento a resistência de e abrasão, além de conferir elevados valores de aderência. Desta forma, é particularmente recomendado na união de concretos novo e velho, piso de alta resistência, e recuperação de estruturas.

Características fornecidas pelo fabricante:

- Natureza: dispersão aquosa aniônica de um copolímero de butilacrilato e estireno.
- Teor de sólidos: 49,0 a 51,0%
- Viscosidade Brookfield (RVT 415°C): 1000-2000 mPas
- Densidade: 1,02 g/cm³
- pH: 4,5 a 6,5
- Temperatura mínima de formação. do filme: 20° C.
- Tamanho médio de partículas: 0,1 μm
- Propriedades do filme Aspecto límpido, transparente
- Estabilidade ao envelhecimento: boa.
- Estabilidade à luz: boa.

Procedimentos para microanálise foram realizados para a caracterização do látex polimérico, a fim de fornecer informações úteis para os resultados finais da pesquisa. As técnicas de microanálise foram: Espectroscopia de infra-vermelho (FTIR), calorimetria exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TG), conforme são colocadas a seguir:

- Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Esta técnica consiste em incidir radiação eletromagnética correspondente a faixa do infravermelho (4000-400 cm⁻¹) na amostra polimérica. A energia associada a estes comprimentos de onda uma vez absorvida pela molécula converte-se em energia de rotação-vibração molecular. Este fenômeno de absorção e dissipação é extremamente quantizado e altamente dependente dos agrupamentos químicos que constituem a amostra. Portanto, a análise e interpretação do espectro de infravermelho obtido para a amostra em estudo, mostram os grupos químicos presentes em sua estrutura e também

sua estrutura química. A figura a seguir mostra o espectro no infravermelho da amostra. As ligações químicas em função do número de onda estão na tabela seguinte.

Figura 5-3: Comparação entre os espectros no infravermelho do material poliméricos (amostra LCP031368) com o de um copolímero de estireno-éster acrílico.

Tabela 5-8: Identificação dos possíveis agrupamentos químicos presentes na amostra de látex em função do número de onda.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupamento característico
3060	Deformação axial da ligação C-H de aromáticos
2957-2854	Deformações axiais de C-H alifático; 2957 cm ⁻¹ – assimétrica de CH ₃ 2929 cm ⁻¹ – assimétrica de CH ₂ 2872 cm ⁻¹ – simétrica de CH ₃ 2854 cm ⁻¹ – simétrica de CH ₂
1730	Deformação axial de –C=O de carbonila
1601	Deformação axial de C=C
1453	Deformação angular simétrica no plano do grupo CH ₂
1374	Deformação angular simétrica no plano do grupo CH ₃
1252	Deformação axial de C-C(=O)-O de éster
1161	Deformação axial assimétrica de O-C-C de éster

Bandas de absorção características de anéis aromáticos absorvem entre 3100 e 3020 cm^{-1} . Observa-se também bandas de absorção de C-H alifáticos (metila e metileno) entre 2960-2854 cm^{-1} . Grupos carbonila de éster absorvem entre 1750-1715 cm^{-1} . Esta absorção em conjunto com as absorções a 1252 cm^{-1} e 1161 cm^{-1} caracterizam grupos éster. Portanto a estrutura química do polímero é composta por anéis aromáticos, grupos CH_2 , CH_3 e éster. Após comparação com banco de dados de espectros no infravermelho (Hummel Polymer and Additives) observa-se uma excelente sobreposição entre o espectro da amostra com o espectro do copolímero de estireno-éster acrílico.

▪ Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica consiste em aquecer ou esfriar uma amostra a ser analisada e um padrão inerte, segundo um programa pré-estabelecido. Quando a amostra a ser analisada sofre reações endotérmicas ou exotérmicas em função da temperatura, isto é registrado em gráfico de fluxo de calor em função da temperatura. Como as transições térmicas de polímeros ocorrem liberando ou absorvendo calor, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem se mostrado como uma das técnicas mais importantes na caracterização e identificação de polímeros. Assim, obtêm-se as transições térmicas de materiais poliméricos tais como: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de cristalização (T_k), temperatura de oxidação, reações de cura e vulcanização. A figura abaixo representa a curva de fluxo de calor em função da temperatura para o polímero em estudo.

Figura 5-4: Figura : curva de fluxo de calor em função da temperatura do material polimérico.

Observa-se que a amostra apresenta dois picos endotérmicos (absorção calor): o primeiro por volta de 21° C e o segundo a 52,4°C.

▪ Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da variação da temperatura. A amostra é aquecida ou resfriada a uma taxa controlada. Uma pequena quantidade da amostra é colocada em uma balança, onde a massa é constantemente monitorada. O resultado da análise é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada a massa residual.

Figura 5-5: Curva de massa residual (%) em função da temperatura da amostra.

Observando-se a figura acima, ocorre significativa perda de massa desde o início do experimento. Ao atingir 140°C a perda de massa representa 49,2% do valor inicial da massa da amostra. A partir de 145°C inicia-se um patamar onde não há perda de massa. Após 315°C inicia-se uma nova perda de massa até por volta de 440°C.

5.1.4 Porcelanato

Foram obtidas as características do porcelanato através de procedimentos experimentais desenvolvidos no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais CCDM/UFSCar, conforme as respectivas normas. A NBR 13818 (1997) descreve os métodos de ensaio para a obtenção das características físicas e químicas de placas cerâmicas, especificados nos anexos A a V. Foram selecionados apenas os ensaios que avaliam as características diretamente relacionadas com a aderência da argamassa, a fim de minimizar os custos despendidos, mas sem prejuízos à pesquisa.

- Absorção de água (NBR 13818 – Anexo B): 0,2%
- Expansão térmica linear (NBR 13818 - anexo K): $\alpha(25 \text{ a } 325^{\circ}\text{C})=70,9 \times 10^{-7}$
- Choque térmico (NBR 13818 - anexo L, ensaio com imersão): Ausência de falhas visíveis após 10 ciclos.

5.1.4.1 Caracterização Microestrutural

Foram realizadas análises da microestrutura do material utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com as seguintes características:

- ✓ Marca: LEICA/CAMBRIDGE;
- ✓ Modelo: Stereoscan 440;
- ✓ Resolução: 6nm (300.000 X)

A seguir são apresentadas as micrografias obtidas em amostras retiradas do tardez e da secção transversal da placa de porcelanato. Foi realizada a microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) nos pontos referenciados. As micrografias do tardez foram obtidas através do detector de elétrons retroespalhadas, que possibilita uma melhor identificação da morfologia, e também foram obtidas imagens por elétrons secundários, a fim de visualizar o relevo superficial do tardez.

Figura 5-6: Micrografia eletrônica de varredura de amostra retirada do tardez do porcelanato, com aumento de 250 vezes, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-7: Micrografias eletrônica de varredura de amostra retirada do tardoz do porcelanato obtidas por detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-8: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura.

Figura 5-9: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura.

Figura 5-10: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura.

Figura 5-11: Micrografia eletrônica de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato, obtida por detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-12: Micrografias eletrônicas de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato (detalhe da saliência), obtidas por detector de elétrons retroespalhados (esquerda) e secundários.

Figura 5-13: Micrografia eletrônica de varredura de amostra retirada da saliência do tardo do porcelanato, obtida por detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-14: Micrografias eletrônicas de varredura de amostra retirada do tardo do porcelanato, obtidas por detector de elétrons secundários.

Figura 5-15: Micrografia eletrônica de varredura de amostra polida, retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-16: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura.

Figura 5-17: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura.

Figura 5-18: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura).

Figura 5-19: Micrografia eletrônica de varredura de amostra fraturada retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-20: Micrografia eletrônica de varredura de amostra fraturada retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons secundários.

Figura 5-21: Micrografia eletrônica de varredura de amostra fraturada retirada da seção transversal do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-22: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície polida do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 5-23: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície polida do porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.

A apreciação das micrografias permite as seguintes observações:

- Ocorrência de poucos poros distribuídos homogeneamente no tardo.
- As micrografias obtidas por feixe de elétrons secundários evidenciam o relevo pouco acentuado do tardo, mas que caracteriza certo grau de rugosidade.
- A saliência existente no tardo apresenta morfologia diferente pois possivelmente passa por processo diferente de aquecimento e resfriamento, além do engobe (pintura de proteção da saliência).
- A amostra polida da secção transversal do porcelanato demonstra maior quantidade de poros no interior da peça, quando em comparação com o tardo e a superfície.
- A observação de amostra fraturada da secção transversal mostra a distribuição não homogênea dos poros.
- A análise da superfície polida mostra a existência de poros de tamanhos variados, distribuídos não homogeneamente.
- A realização da microanálise por espectroscopia EDS identificou a presença de silicato de alumínio, silicato de zircônia, sílica e titânio, entre outros minerais.

Conforme os resultados do espectro de difração de raios X, as fases cristalinas presentes no porcelanato são constituídas basicamente por quartzo e mulita, conforme demonstra a figura abaixo:

Figura 5-24: Espectro de difração de raios X obtido da amostra de porcelanato.

5.1.4.2 Cerâmica BIIa

Foram realizados ensaios de resistência de aderência empregando-se a cerâmica pertencente ao grupo BIIa, pois é a faixa de absorção recomendada por norma. Foram requeridas as suas características técnicas ao fabricante, aguardando-se resposta, a fim poupar gastos financeiros. Foram obtidas algumas micrografias conforme se observa na figura seguinte.

Figura 5-25: Micrografia do tardo da placa cerâmica pertencente ao grupo BIIa.

5.2 COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS EM ESTUDO

Inicialmente foram estudados 14 traços de argamassas, além da argamassa comercial disponível no mercado, conforme descritos abaixo. Os materiais foram pesados e misturados em argamassadeira planetária.

Tabela 5-9: Proporção dos materiais constituintes.

Argamassa	% sílica	% Látex¹	% polímero (sólidos)²	a/c
A5SA	5	0	0	0,38
A1	5	5	2,6	0,38
A2	5	10	5,2	0,36
A3	5	15	7,8	0,33
A4	5	20	10,4	0,31
A4SS	0	20	10,4	0,25
A10SA	10	0	0	0,4
A6	10	5	2,6	0,37
A7	10	10	5,2	0,36
A8	10	15	7,8	0,33
A9	10	20	10,4	0,31
A10	15	5	2,6	0,64
A11	15	10	5,2	0,51
A12	15	15	7,8	0,58
A13	15	20	10,4	0,52

¹ látex em emulsão em relação à massa de cimento

² teor de sólidos de polímero em relação à massa de cimento

a - água adicionada

c - cimento

Tabela 5-10: Relação água/cimento dos traços em estudo.

Argamassa	% polímero (sólidos)*	at/c	at/(c+s+p)
A1	2,6	0,4	0,38
A2	5,2	0,4	0,37
A3	7,8	0,4	0,36
A4	10,4	0,4	0,36
A6	2,6	0,4	0,35
A7	5,2	0,4	0,35
A8	7,8	0,4	0,34
A9	10,4	0,4	0,34
A10	2,6	0,67	0,57
A11	5,2	0,56	0,47
A12	7,8	0,65	0,53
A13	10,4	0,62	0,49

* em relação à massa de cimento

a - água adicionada

c - cimento

s – sílica ativa

p - sólidos do polímero

at – água total, incluindo a água proveniente do látex polimérico

(c+s+p) – materiais sólidos

A proporção cimento:areia foi fixada igual a 1:1,5 em massa, assim como a adição de superplastificante (1% em relação a massa do cimento). A fim de garantir a plasticidade para a aplicação das argamassas, a água adicionada à mistura apresentou uma pequena variação. A água total, isto é, água adicionada mais água proveniente do látex foi mantida constante, obtendo-se a relação $\text{água}_{\text{total}}/\text{cimento}$ aproximadamente igual a 0,4 para todas as argamassas. A relação $\text{água}_{\text{total}}/\text{materiais sólidos}$ diminuiu da A1 à A9, pois além de haver variação da quantidade de sólidos do polímero, o teor de sílica ativa também foi variado.

Para as argamassas com 15% de sílica ativa, foi necessário aumentar a quantidade de água adicionada para garantir a consistência adequada à aplicação, pois a finura da sílica ativa requer maior quantidade de água para a plasticidade e o teor de aditivo plastificante foi mantido 1%.

Os procedimentos de preparo da argamassa comercial seguiram as recomendações constantes na embalagem, que especifica a relação entre a massa de material seco e água igual a 1:0,22. Considerando-se que o teor de cimento dessas argamassas é de 35%, conforme informações fornecidas pelo fabricante, a relação água/cimento é aproximadamente igual a 0,62%, bastante superior às argamassas em estudo.

A execução do substrato padrão seguiu os procedimentos da NBR 14082, que especifica o emprego de cimento Portland, areia e pedrisco, com relação água cimento de 0,45 a 0,50, consumo mínimo de cimento de 400 kg/m³ e traço indicativo em massa: 1:2,58:1,26, caracterizado quanto à absorção capilar segundo o Anexo A constante na NBR 14082.

5.3 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA

A avaliação da resistência de aderência das argamassas foi em conformidade com a NBR 14084 (1998), que especifica um método de ensaio para a determinação da resistência de aderência para argamassas colante industrializadas. As seguintes etapas foram desenvolvidas:

- Confecção do substrato padrão (Ver anexo A)
- Corte do porcelanato em discos de 50 e 35 mm de diâmetro (Ver anexo A)
- Preparo e aplicação das argamassas
- Determinação da resistência de aderência ao arrancamento por tração.

A aplicação das argamassas à superfície do substrato seguiu os procedimentos descritos na NBR 14082 (1998):

- a. O substrato padrão deve estar seco, livre de qualquer partícula solta e isento de manchas de óleo, tintas, gordura ou outras condições que prejudiquem a aderência;
- b. O substrato padrão foi colocado em posição horizontal e estável sobre a bancada de trabalho, aplicou-se uma porção de argamassa sobre a face regularizada com régua. Com o lado reto da desempenadeira metálica estendeu-se a argamassa apenas sobre a área a ser ensaiada.
- c. O lado denteado da desempenadeira foi passado ao longo da superfície, firmemente apoiado sobre o substrato e com a lâmina ligeiramente inclinada na direção do movimento.
- d. A argamassa acumulada no final da operação foi novamente repassada na direção contrária, da mesma forma que na passada inicial.
- e. Repetiu-se todo o procedimento.
- f. Adicionou-se argamassa fresca para o setor imprimado, estendendo o material de maneira uniforme.
- g. Imediatamente a seguir, o lado denteado da desempenadeira foi passado na direção longitudinal da superfície, com a lâmina inclinada de 60° no sentido do movimento.
- h. O deslocamento da desempenadeira foi realizado com cuidado para a formação de cordões contínuos, de seção uniforme.

Figura 5-26: Argamassa A1 aplicada ao substrato padrão para ensaio de resistência de aderência à tração.

Figura 5-27: Detalhe dos cordões da argamassa A4 formados pela desempenadeira

Todas as argamassas descritas na tabela 5.10 foram mantidas em condições normais especificadas na norma (temperatura de 23°C e umidade relativa do ar de 65%). Para a avaliação da cura em imersão e estufa foram selecionadas as argamassas A2, A4, A7 e A9, além das argamassas com adição de sílica ativa nos teores de 5%, 10% e 15% sem polímero.

A cura com imersão em água consiste em submeter o conjunto substrato padrão-argamassa e placas cerâmicas durante sete dias às condições normais. A seguir o conjunto foi submerso em água durante 20 dias. Quando curado em estufa, o conjunto deve ser submetido durante 14 dias em condições normais, e a seguir, é colocado em estufa sob 70°C. Decorridos 13 dias, segue-se com os procedimentos de arrancamento.

Após o endurecimento da cola base epóxi aplicada entre a placa metálica e o porcelanato, prosseguiu-se o ensaio de arrancamento à tração aos 28 dias, seguindo os procedimentos descritos na NBR 14084. O equipamento para o arrancamento por tração é demonstrado na figura seguinte. Este é dotado de manivela manual que regula a velocidade de carregamento. Também é mostrado o detalhe de conexão entre a pastilha metálica e o aparelho.

Figura 5-28: Equipamento utilizado no ensaio de resistência de aderência à tração.

Figura 5-29: Detalhe da conexão entre a pastilha metálica colada ao porcelanato e o equipamento de tração.

5.4 PROCEDIMENTOS PARA ANÁLISE

MICROESTRUTURAL

Os conceitos gerais sobre as técnicas de análise da microestrutura das pastas foram abordados na revisão da literatura. Esses ensaios foram realizados em laboratórios específicos do Instituto de Química de São Carlos e Instituto de Física de São Carlos, aos cuidados de profissionais especializados. Foram preparadas pastas com as composições das argamassas em estudo, e curadas em condições ambientais normais. As denominações e composição das pastas avaliadas são descritas abaixo.

Tabela 5-11: Composição das pastas em estudo.

Pasta	% sílica ativa	% sólidos de polímero
A pura	0	0
5% SA	5	0
10% SA	10	0
15% SA	15	0
A2	5	5,2
A4	5	10,4
A7	10	5,2
A9	10	10,4
A4SS	0	10,4

O preparo das amostras foi igual para os ensaios de termogravimetria, espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e difração de raio-X. Para a porosimetria por

intrusão de mercúrio as amostras não foram trituradas, e sim cortadas em dimensões apropriadas ao porta amostra.

Aos 28 dias, os corpos de prova cilíndricos foram quebrados e fragmentados. Após, os fragmentos foram triturados utilizando-se o conjunto almofariz/pistilo de cerâmica. O pó resultante foi peneirado em peneira com abertura $63\mu\text{m}$ e o material passante foi empregado nas análises.

As condições adotadas nos ensaios são de extrema importância para a obtenção de resultados confiáveis. Assim, as condições adotadas peculiares a cada técnica são descritas a seguir.

- Termogravimetria: Instrument 2050 TGA; Module TGA 1000 °C.

Taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, contínua;

Composição do cadinho: alumina

Atmosfera do forno: gás nitrogênio

Granulometria: $\phi < 63\mu\text{m}$

- Difração de raio-X:

Radiação $\text{CuK}\alpha$

Passo: $0,05^\circ$

Tempo de passo: 1 segundo

Intervalo de leitura: $2\theta = 5^\circ$ a 70°

- Porosimetria por intrusão de mercúrio: Porosizer 9320

Aos 28 dias, as pastas foram serradas com disco diamantado nas dimensões adequadas ao tamanho do porta-amostra. Após, as amostras passaram por um processo de limpeza em ultrassom, imersas em álcool isopropílico, e secagem em estufa sob 50°C por 24 horas.

A tensão superficial do mercúrio foi igual a $0,485 \text{ N}/\text{mm}^2$, densidade do mercúrio $13,54 \text{ g}/\text{cm}^3$ e ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido igual a 130°C .

5.4.1 Estudo dos compostos cristalinos formados na interface pasta/porcelanato

Foi realizado o estudo dos compostos cristalinos formados na interface pasta e porcelanato, com base em trabalhos sobre a microestrutura da zona de transição entre pasta de cimento e agregados (PAULON, 1991). Foi feita a moldagem da pasta aderida ao porcelanato e moldagem da pasta não aderida, conforme mostra a figura abaixo.

Figura 5-30 : Moldagem das pastas aderidas e não aderidas ao porcelanato.

Após 28 dias, o porcelanato foi descolado da pasta endurecida. Utilizando-se serra metálica manual, foi obtida a amostragem do pó proveniente da superfície em contato com o porcelanato e da superfície não contactada retirada internamente após a quebra do material. As amostras foram analisadas por DRX, assim como a superfície do porcelanato após aplicação. A figura abaixo ilustra as superfícies estudadas.

Figura 5-31: Desenho esquemático do descolamento das superfícies para extração do pó para análise de DRX.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nos procedimentos experimentais realizados e as discussões relacionadas.

6.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Figura 6-1: Resistência à compressão das argamassas em estudo.

O efeito da adição de polímero está relacionado com a quantidade de sílica ativa adicionada. Em se tratando de 5% SA, menor teor de polímero resultou em menor valor de resistência à compressão, quando comparado com maiores teores de polímero. Isso é devido ao fato de que a água adicionada variou em função da quantidade de látex. Para maiores quantidades de látex, foi adicionada quantidade inferior de água para garantir a trabalhabilidade, o que ocasionou aumento da resistência à compressão. Esses resultados estão de acordo com a literatura que relaciona as propriedades mecânicas das

argamassas e concreto modificadas com polímero com a porosidade, ou seja, pode também estar relacionada com a quantidade de água adicionada.

Para adições de 10% de SA, percebe-se que a adição de polímero reduziu a resistência à compressão. Conforme a revisão de literatura, o polímero tem influência sobre o mecanismo de hidratação do cimento portland, e portanto, é capaz de alterar a velocidade das reações pozolânicas que ocorrem quando a sílica ativa é adicionada, principalmente em altos teores (10%) os quais são mais susceptíveis a formar aglomerações.

A argamassa com 10,4% de sólidos de polímero sem adição de sílica apresentou menor resistência à compressão em relação às argamassas com o mesmo teor de polímero com adições de 5% e 10% de sílica ativa, pois o polímero pode ter incorporado ar durante a mistura, além de que os polímeros não apresentam boas resistências à compressão.

Figura 6-2: Resistência à tração por compressão diametral para as argamassas em estudo.

A influência das adições na resistência à tração das argamassas também varia com o teor de sílica ativa. Para 5% de adição de sílica ativa, percebe-se incremento na resistência à tração das argamassas com o aumento de polímero. Para 10% de SA ocorreu redução da propriedade mecânica, devido a capacidade do polímero de ocasionar o retardo das reações de hidratação do cimento, comprometendo as reações pozolânicas em idades iniciais, além de que altos teores de sílica ativa podem ocasionar aglomerações de partículas de sílica.

As argamassas com 10,4% de sólidos de polímero sem sílica ativa apresentou menor resistência à tração em comparação com argamassas com o mesmo teor de polímero e 5% de sílica ativa, o que evidencia a vantagem da adição de sílica ativa.

6.2 RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA À TRAÇÃO

O gráfico abaixo mostra a influência da porosidade das placas cerâmicas na resistência de aderência, quando assentadas com argamassas tipo ACI e ACII. É importante lembrar que o porcelanato tem absorção de água próximo de 0,2 % e cerâmicas classificadas em BIIa apresentam absorção de água entre 3% e 6%.

Figura 6-3: Resistência de aderência à tração de revestimentos cerâmicos BIIa e porcelanato, empregando-se argamassas ACI e ACII.

Após ensaio de aderência ao arrancamento das argamassas em estudo, foram obtidos os valores de resistência conforme os próximos gráficos demonstram:

Figura 6-4: Resistência de aderência à tração de argamassas em estudo, sob cura normal, empregando-se porcelanato.

O gráfico acima demonstra que para os teores de 5% e 10% de sílica ativa, o acréscimo de polímero resulta no acréscimo da aderência. A diminuição da aderência quando a menor quantidade de polímero foi adicionada é explicada pois a quantidade de água adicionada foi maior quando a quantidade de látex foi menor, a fim de proporcionar adequada consistência da argamassa.

Para o teor de adição de 15%, o acréscimo de polímero não significa acréscimo na aderência. Esse fato pode ser explicado pela falta de homogeneização da mistura durante o preparo, pois a sílica ativa em altos teores pode formar aglomerados, o que é intensificado pela adição de polímero. Pode-se observar ainda que a adição de polímero

(2,6%; 7,8% e 10,4%) diminuiu a aderência quando comparada com a argamassa com 15% de sílica ativa sem polímero.

As argamassas com adição de sílica ativa sem polímero também apresentam resistência de aderência superior a 1 MPa, entretanto, essas argamassas apresentaram fissuras ocasionadas por retração logo após iniciado o mecanismo de pega. O aparecimento das fissuras pode prejudicar o desempenho do revestimento cerâmico.

Figura 6-5: Resistência de aderência à tração de argamassas em estudo, sob cura normal, empregando-se porcelanato.

A influência das adições nas propriedades de aderência das argamassas pode ser observada no gráfico acima. Os traços que proporcionam resistência de aderência superior a 1 MPa são:

- 0%SA + 10,4% polímero (A4SS)
- 5% SA + 7,8% polímero (A3); 5% SA + 10,4% polímero (A4)
- 10% SA + 5,2% polímero (A7); 10%SA + 7,8% polímero (A8); 10% SA + 10,4% polímero (A9)
- 15% SA + 2,6% pol (A10); 15% SA + 5,2% polímero (A11); 15%SA + 7,8% polímero (A12); 15% SA + 10,4% polímero (A13)

A figura expõe que para altos teores de polímero (7,8% e 10,4%), o incremento na quantidade de sílica ativa não favorece a aderência, sendo que para 15% de sílica ativa, os valores são menores. Assim, conclui-se que altos teores de polímero podem alterar as reações pozolânicas e de hidratação em idades iniciais devido a formação de aglomerações entre os materiais constituintes das argamassas, além de restringir a interação com a água.

A maior resistência de aderência da argamassa A4SS é justificada pela sua baixa relação água/cimento.

O tipo de ruptura é um parâmetro importante para o estudo das argamassas, e são divididos em:

- ruptura do substrato (S);
- ruptura na interface argamassa e substrato (AS);
- ruptura da camada de argamassa colante (CA);
- ruptura na interface argamassa e placa cerâmica (AP);
- ruptura da placa cerâmica (PC);
- ruptura na interface placa cerâmica e peça metálica (PM).

A normalização brasileira atual que visa a determinação da resistência de aderência (NBR 14084) especifica que devem ser desconsiderados os resultados obtidos com rupturas dos tipos S, PC e PM, descritos acima. Desse modo, a resistência de aderência da argamassa é determinada pelos valores resultantes da ruptura entre placa e argamassa, argamassa e substrato e camada de argamassa. Os tipos de ruptura encontrados são apresentados nos próximos gráficos.

Figura 6-6: Frequência do tipo de ruptura para as argamassas A1, A2, A3, A4, AQ, A4SS; A/S (interface argamassa/substrato) e T/A (interface tardoz/argamassa).

Figura 6-7: Frequência do tipo de ruptura para as argamassas A6, A7, A8, A9; A/S (interface argamassa/substrato), T/A (interface tardoz/argamassa) e CA (camada de argamassa).

As argamassas designadas A10, A11, A12 e A13 tiveram a ruptura na interface argamassa e porcelanato, pois é provável que a resistência mecânica da argamassa e aderência entre a argamassa e substrato mais poroso (substrato padrão) sejam superiores à resistência de aderência entre a argamassa e porcelanato.

Com base na direção da força de tração atuante no ensaio de resistência de aderência pode-se dizer que quando a ruptura ocorre na interface argamassa/substrato, a aderência entre a camada de argamassa e porcelanato é maior, mas a norma considera ambas para a determinação da resistência de aderência.

Foi realizada a análise de variância para os níveis de 5%, 10% e 15% de sílica ativa e os teores de polímero em estudo (5%, 10, 15, 20% de látex). Na análise da combinação entre os três níveis de sílica ativa e os cinco níveis de polímero utilizados na composição da argamassa constatou-se que há interação entre os níveis da sílica e do polímero, conforme está explicitado no anexo B.

Foram realizados ensaios de aderência sob cura imersa e cura em estufa, segundo as recomendações da norma NBR 14084. Os tipos de cura especificados na normalização brasileira não reproduzem as condições reais de aplicação, mas apontam para situações semelhantes. Assim, a cura em estufa pode retratar uma situação de envelhecimento acelerado, mostrando o efeito da temperatura nas fachadas. A cura imersa pode se aproximar de situações de chuva intensa após aplicação (sem aplicação de rejunte), ou de aplicação em piscinas. Os resultados obtidos encontram-se nos gráficos que seguem.

Figura 6-8: Resistência de aderência à tração das argamassas sob diferentes tipos de cura, conforme as adições de sílica ativa (SA) e teor de sólidos de polímero (P).

O gráfico acima denota que os procedimentos de cura e as condições de exposição do sistema de revestimento cerâmico influenciam as propriedades de aderência das argamassas. É importante lembrar que para a cura submersa, o conjunto substrato padrão e argamassa foi mantido por sete dias iniciais em condições normais e posteriormente foi imerso em água. Para a cura em estufa, o conjunto foi mantido por 14 dias em condições normais e após, mantido em estufa sob 70°C por 14 dias.

As argamassas sob estufa apresentaram incremento na resistência de aderência. Esses resultados podem ser justificados, pois o conjunto substrato padrão e argamassa foi mantido inicialmente sob condições normais, assim, as reações de hidratação ocorreram normalmente nesses 14 dias. Quando foram colocados em estufa, a temperatura de 70°C pode ter favorecido a dispersão e coalescência do polímero entre os compostos hidratados para a formação de um filme polimérico. A presença de polímero em forma de filme pode ter impedido a perda de água para o ambiente em

estufa sem ocorrer prejuízo na hidratação. Sabe-se ainda que a cura térmica favorece as reações pozolânicas em idades iniciais (MELO, 1999).

A cura imersa melhorou a aderência das argamassas com menores teores de sílica ativa (5% SA), mas não alterou significativamente os valores para 10% de SA. Assim, conclui-se que a cura imersa está relacionada com o teor de cimento das argamassas. As argamassas com 10% SA possuem menor teor de cimento, e portanto, não obteve incremento na aderência.

Na análise variância (ANOVA) dos dados, descrita no anexo C, foi verificada a presença de interação entre os fatores percentual de sílica, percentual de polímero e tipo de cura ($p\text{-valor}=0,001$). Assim a análise da resistência de aderência à tração sob diferentes tipos de cura não pode considerar os efeitos do percentual de sílica, do percentual de polímero e condição de cura isoladamente. Para buscar a melhor combinação entre os fatores foi realizado o teste de Tukey para comparações múltiplas de médias.

Na análise da combinação estatística entre os dois níveis de sílica ativa e os dois níveis de polímero, utilizados na composição das argamassas, em três diferentes tipos de cura, constatou-se que há interação entre os fatores % sílica, % polímero e tipo de cura. A argamassa com 5% sílica e 5,2% polímero em cura normal apresenta resistência de aderência a tração média inferior as demais.

Foi verificada a influência da cura na resistência de aderência das argamassas sem adições poliméricas, conforme se observa no gráfico abaixo.

Figura 6-9: Resistência de aderência à tração das argamassas sem adição polimérica, sob diferentes tipos de cura.

As argamassas sob cura em estufa sofreram redução na resistência de aderência para todos os teores de sílica ativa (5%, 10% e 15%), em comparação com as argamassas sob cura normal. Provavelmente deve-se ao fato de a argamassa ter perdido a água necessária para completar a hidratação em idades finais, pois essas argamassas não apresentavam polímero em sua composição.

Para os teores de 5% e 10% de sílica ativa, a cura imersa favoreceu a aderência. Para 15% de adição, a cura imersa diminuiu a aderência, quando comparada com a cura normal. Esses resultados podem estar relacionados com a quantidade de cimento presente nas argamassas.

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) nos dados obtidos, explicitada no anexo D. Através da análise de variância, verifica-se a existência de interação entre os fatores: percentual de sílica e condição de cura ($p=0,017$). Assim a análise da resistência de aderência à tração não pode considerar os efeitos do percentual de sílica e da condição de cura separadamente. Para buscar a melhor combinação entre os fatores foi realizado o teste de Tukey para comparações múltiplas de médias.

Considerando os três níveis de sílica ativa utilizados na composição da argamassa e dos três diferentes tipos de cura, constatou-se que há interação entre os fatores % sílica e tipo de cura. A resistência de aderência à tração média da argamassa 10% com cura imersa é superior a das argamassas:

- 10% sílica e cura normal;
- 10% sílica e cura em estufa;
- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

A resistência de aderência à tração média da argamassa com 15% sílica e cura normal é superior a das argamassas:

- 10% sílica e cura em estufa;
- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

A resistência de aderência à tração média da argamassa 10% sílica com cura em estufa é superior a das argamassas:

- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

6.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO EM ABERTO

Figura 6-10: Determinação do tempo em aberto.

As argamassas A5% SA e A10% SA apresentaram resistência de aderência inferior a 1 MPa após 10 minutos de aplicação, sendo que a secagem e início de pega da argamassa foi visualmente evidente nos primeiros 10 minutos de aplicação.

Comparando-se as argamassas A4 e A4SS, é observado que a adição de sílica ativa favorece o tempo em aberto das argamassas devido a sua capacidade de retenção de água que impede a perda rápida da água para o ambiente, como ocorre para a A4SS que não possui sílica ativa em sua composição. Assim, as argamassas que contêm sílica ativa mantiveram a plasticidade por um maior tempo, além de prolongar o tempo de formação de filme pelo polímero, o que favorece a aderência que está relacionada com a capacidade de esmagamento dos cordões.

Conclui-se que a adição conjunta de sílica ativa e polímero é favorável à extensão do tempo em aberto, principalmente para os teores de 5% de sílica ativa e 10,4% de sólidos de polímero (A4). Para maiores porcentagens de sílica ativa (10%), a velocidade das reações pozolânicas reduz a aderência para tempos de espera próximos

de 10 minutos (conforme A7), o que pode ser revertido através da adição de maior quantidade de polímero (A9).

6.4 DETERMINAÇÃO DA DEFORMAÇÃO TRANSVERSAL E RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A determinação da deformação transversal seguiu os procedimentos da normalização internacional ISO 13007-2 (International Organization for Standardization). Os dispositivos foram elaborados com as dimensões especificadas na referida norma e acoplados à máquina de ensaio universal EMIC existente no Laboratório de Construção Civil da Escola de Engenharia de São Carlos/USP. O sistema completo pode ser observado na figura abaixo:

Figura 6-11: Dispositivo para ensaio de determinação de deformação transversal.

Os corpos de prova foram moldados nas dimensões 280 x 45 mm e espessura de 3 mm, conforme especificações de norma, sendo avaliados os seguintes traços após 30 e 60 dias de moldagem:

- A5SA: argamassa com 5% de sílica ativa sem polímero; A5SAII (após 60 dias de moldagem),
- A10SA: argamassa com 10% de sílica ativa sem polímero; A10SAII (após 60 dias de moldagem),
- A4: argamassa com 5% de sílica ativa e 10,4% de sólidos de polímero; A4II (após 60 dias de moldagem),
- A9: argamassa com 10% de sílica ativa e 10,4% de sólidos de polímero; A9II (após 60 dias de moldagem),
- A4SS: argamassa sem adição de sílica ativa e 10,4% de sólidos de polímero; A4SSII (após 60 dias de moldagem).

A norma ASTM C 580 (ASTM, 1993) apresenta uma expressão para o cálculo da resistência à flexão:

$$F = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad \text{sendo que,}$$

F= resistência à flexão (MPa),

P= carga máxima no momento da ruptura (N),

L= distância entre os apoios (mm),

b = largura do corpo de prova (mm),

d= espessura do corpo de prova (mm).

Tabela 6-1: Valores obtidos no ensaio de flexibilidade (ISO 13007-2).

	d (mm)			P (N)			F (MPa)			F.d (N.mm)		
	M	DP	CV %	M	DP	CV %	M	DP	CV %	M	DP	CV %
A4	1,33	0,16	12	17,7	3,7	21	7,2	1,5	21	23,2	3,7	42
A4II	1,4	0,16	11	24,4	1,8	7,3	11,5	3,7	32	35	5,14	15
A4SS	1,71	0,09	5	22,2	2,1	9	12,07	1,14	9	37,86	4,17	11
A4SSII	1,5	0,14	10	22,4	3,64	16	10,3	0,61	6	33,15	4,41	13
A9	1,3	0,1	7,6	19	1,74	9,2	7,71	0,7	9,2	24,75	3,3	13,2
A9II	1,11	0,12	11	18,67	1,52	8	10,16	0,83	8	20,7	2,8	14
A5SA	0,63	0,09	14	13,41	2,3	17	7,3	1,25	17	8,51	2	23
A5SAII	0,76	0,04	6	16,71	3,6	21	9,09	1,95	21	12,66	2,76	22
A10SA	0,7	0,07	9	14,77	1,12	8	7,86	0,6	8	10,16	0,93	9,2
A10SAII	0,66	0,06	9	16,8	0,47	3	9,2	0,26	3	11,05	0,8	7

M: média

DP: desvio padrão

CV: coeficiente de variação

Figura 6-12: Deformação transversal das argamassas após 30 e 60 dias.

Figura 6-13: Resistência à flexão das argamassas.

Figura 6-14: Fator F resultante do produto entre a força e deslocamento transversal.

As adições influenciam significativamente o desempenho de argamassas quanto a deformação e resistência à flexão e também variam com o tempo de hidratação. As seguintes análises são explicitadas abaixo, conforme a propriedade:

- Deformação transversal: as argamassas apresentaram redução na deformação após 60 dias, com exceção para as argamassas A4 e A5SA que apresentaram incremento da capacidade de deformação.
- Resistência à flexão: todas as argamassas apresentaram incremento desta propriedade após 60 dias de moldagem, com exceção da argamassa A4SS que teve redução da resistência à flexão.
- Fator F: as argamassas apresentaram redução deste fator após 60 dias, com exceção para as argamassas A4 e A5SA que apresentaram incremento desta propriedade, a qual está relacionada com a deformação transversal.

A argamassa que apresentou melhor desempenho, considerando-se 60 dias de moldagem, foi a A4, pois com 60 dias apresentou boa deformação e superior resistência à flexão e fator F. Comparando-se com trabalhos que avaliam a mesma propriedade para argamassas comerciais, todas as argamassas em estudo apresentaram resistência à flexão superior às argamassas de mercado, que apresentam valores próximos de 3MPa, conforme o referido trabalho (SILVA, 2003).

6.5 PROPRIEDADES DE DESLIZAMENTO

O ensaio de deslizamento seguiu os procedimentos da NBR 14085, utilizando o porcelanato, conforme são descritos a seguir:

- *Fixação da régua metálica rígida contra a borda longitudinal do substrato-padrão, mediante dispositivo de fixação, de modo que os lados da régua e do substrato fiquem coincidentes. Deve ser garantida a condição de horizontalidade da borda inferior da régua quando o substrato-padrão for colocado na posição vertical. Colar a fita adesiva sobre o substrato-padrão de modo que a sua aresta fique rente à régua.*
- *Preparar e estender a argamassa sobre o substrato-padrão limpo, na posição horizontal seguindo as prescrições indicadas na seção 8 da NBR 14082, tomando as precauções para que a argamassa se sobreponha*

ligeiramente à fita adesiva e que os cordões fiquem perpendiculares à régua metálica.

- *Retirar a fita adesiva e imediatamente posicionar dois espaçadores para cada placa cerâmica, separados aproximadamente 25 mm entre si, encostados contra a régua metálica.*
- *Após 2 min. da aplicação da argamassa, posicionar três placas cerâmicas, com lado tardo em contato com a argamassa, de modo que uma de suas arestas fique encostada, contra os espaçadores. Posicionar cuidadosamente as massas-padrão sobre as placas cerâmicas, aguardar 30s e retirá-las.*
- *Retirar cuidadosamente os espaçadores e medir, com o paquímetro, em dois pontos de cada placa cerâmica, a distância (L_i) entre a borda da placa cerâmica e a régua metálica.*
- *Mover suavemente o substrato-padrão, deixando-o na posição vertical, com a régua metálica e as placas cerâmicas assentadas na parte superior. Realizar esta operação sem golpes ou vibração. Decorridos 20 min da leitura inicial, medir novamente a separação (L_f) nos mesmos pares de pontos. Registrar os valores com aproximação mínima de 0,1 mm. Calcular a média dos valores.*

Figura 6-15: Conjunto utilizado na determinação do deslizamento das argamassas, empregando-se porcelanato.

Tabela 6-2: Resultados obtidos no ensaio de deslizamento (NBR 14085).

Argamassa	Deslizamento (mm)								
	Placa de porcelanato						Média (mm)	Desvio padrão (mm)	CV (%)
	1		2		3				
A4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,03	25
	0,15		0,1		0,1				
A4SS	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,25	0,08	35
	0,25		0,2		0,3				
A5%SA	0,06	0,1 6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
	0,1		0,1		0,1				

Os resultados de deslizamento atenderam as especificações da norma ($\leq 0,5\text{mm}$), sendo verificado que a adição de sílica ativa resulta em menores valores de deslizamento.

6.6 RETENÇÃO DE ÁGUA

A determinação da retenção de água foi realizada para as argamassas A5%SA, A4 e A4SS, conforme especificações da NBR 13277 (1995).

Figura 6-16: Preenchimento do molde para ensaio de retenção de água. Conjunto de molde, argamassa, filtro e peso para a obtenção dos resultados.

Os resultados obtidos para os traços estudados foram: A4: 98,2%; A4SS: 97% e A5%SA: 96,5%

6.7 TERMOGRAVIMETRIA

Os resultados obtidos para o ensaio termogravimétrico são apresentados a seguir. A tabela X apresenta um resumo dos valores de perda de massa ocorridas no intervalo de temperatura determinado pela derivada da análise termogravimétrica (DTG).

Figura 6-17: Análise térmica para pasta A2 (5% de sílica ativa e 10% látex de polímero).

Figura 6-18: Análise térmica para pasta A4 (5% de sílica ativa e 20% de látex de polímero).

Figura 6-19: Análise térmica para pasta A7 (10% de sílica ativa e 10% de látex de polímero).

Figura 6-20: Análise térmica para pasta A9 (10% de sílica ativa e 20% de látex de polímero).

Figura 6-21: Análise térmica para pasta sem adições.

Figura 6-22: Análise térmica para pasta com 20% de látex de polímero sem adição de sílica ativa.

Figura 6-23: Análise térmica para pastas com adições de 5% SA, 10% SA e 15% SA, sem adição polimérica.

Tabela 6-3 - Resumo de resultados obtidos por análises termogravimétricas aplicadas às pastas em estudo.

Pasta	Intervalo de temperatura (°C)	Variação de massa (%)
Ref 5% SA	28,3 a 123,3 123,3 a 416,2 <u>416,7 a 472,1</u> 472,1 a 702,3 Resíduo em 850°C	7,487 5,75 <u>2,056</u> 5,258 78,9
Ref 10% SA	25,2 a 123,3 123,3 a 420,6 <u>420,6 a 478,8</u> 478,8 a 729,2 Resíduo em 850°C	8,43 5,238 <u>1,876</u> 8,436 75,23
A2	25,9 a 123,3 123,3 a 337,9 337,9 a 429,6 <u>429,6 a 481</u> 481 a 711,3 Resíduo em 850°C	5,922 5,037 2,665 <u>2,095</u> 7,412 75,04
A4	26,1 a 123,3 123,3 a 333,4 333,4 a 422,9 <u>422,9 a 478,8</u> 478,8 a 713,5 Resíduo em 850°C	5,236 4,767 5,175 <u>2,301</u> 7,357 74,12
A7	25,2 a 123,3 123,3 a 344,6 344,6 a 427,3 <u>427,3 a 474,3</u> 474,3 a 711,3 Resíduo em 850°C	5,695 4,949 2,53 <u>1,912</u> 6,308 77,89
A9	24,6 a 123,3 123,3 a 344,6 344,6 a 429,6 <u>429,6 a 476,5</u> 476,5 a 713,5 Resíduo em 850°C	6,544 5,175 4,663 <u>1,707</u> 6,289 74,88
A4 SS	29,4 a 123,3 123,3 a 306,6 306,6 a 427,3 427,3 a 476,5 476,5 a 711,3 Resíduo a 890 °C	7,4 4,23 6,44 2,8 7,12 79,4
A pura	25,3 a 125,5 125,5 a 405 405 a 478,8 478,8 a 713,5 Resíduo a 887,9 °C	6,84 4,54 2,43 6,1 78,03

Os valores de perda de massa para cada faixa de temperatura obtida pela DTG podem ser visualizados nos gráficos seguintes.

Figura 6-24: Perda de massa no intervalo de temperatura correspondente a perda da água de evaporação.

Figura 6-25: Perda de massa no intervalos de temperatura correspondente a perda de massa dos compostos hidratados (C-S-H) e outros.

Figura 6-26: Perda de massa no intervalos de temperatura relacionado com a pirólise do polímero.

Figura 6-27: Perda de massa no intervalo de temperatura relacionado com a decomposição do hidróxido de cálcio.

Figura 6-28: Perda de massa no intervalo de temperatura referente a decomposição do carbonato de cálcio.

Figura 6-29: Perda de massa referente ao resíduo.

As pastas com adições de 5% e 10% de sílica ativa e pasta pura apresentaram perda de massa correspondentes às faixas de temperatura encontradas na literatura.

- 25,2 a 123,3°C => perda da água de evaporação
- 123,3 a 420,6°C => desidratação de compostos hidratados (C-S-H e outros)
- 420,6 a 478,8°C => decomposição do hidróxido de cálcio
- 478,8 a 729,2°C => decomposição do carbonato de cálcio
- Resíduo em 850°C

As pastas com adições poliméricas apresentaram um patamar adicional de perda de massa, aproximadamente entre 330 e 420°C, relacionado com a perda de polímero, visto que as pastas com maiores adições de polímero (A4, A9, A4SS) apresentam maiores porcentagem de perda de massa nesta faixa de temperatura. Conforme estudos realizados por OLLITRAULT-FICHET (1998), também foi constatado um pico endotérmico sob 430°C, atribuído a pirólise do polímero.

- 25,2 a 123,3 °C => perda da água de evaporação
- 123,3 a 344,6 °C => desidratação de compostos hidratados (C-S-H e outros)
- 344,6 a 427,3 °C => perda de massa relacionada com polímero
- 427,3 a 474,3 °C => decomposição do hidróxido de cálcio
- 474,3 a 711,3 °C => decomposição do carbonato de cálcio
- Resíduo em 850°C

Analisando os gráficos, são descritas as seguintes comparações:

- Perda da água de evaporação: a adição de polímero e sílica ativa resulta na diminuição da água livre. A argamassa A4SS apresentou maior teor de água evaporável, pois o polímero tem efeito de retardar a hidratação, assim, quando há sílica, as reações são iniciadas rapidamente consumindo a água e hidróxido de cálcio formados, como ocorre para a argamassa A4.
- Desidratação de compostos hidratados (C-S-H e outros): os valores para as argamassas com as adições de sílica ativa e polímero estão próximos de 5%. A argamassa A4SS apresentou menor perda para este intervalo, pois não possui sílica ativa em sua composição.
- Perda de massa relacionada com a pirólise do polímero: As argamassas com maiores teores de polímero (A4, A9, A4SS) apresentaram maiores valores de

perda de massa, porém, percebe-se que a adição de sílica ativa resulta na diminuição da perda de massa neste intervalo.

- Decomposição do hidróxido de cálcio: A argamassa A4SS apresentou maior valor de perda de massa, o que indica maior quantidade desse composto para esta argamassa.

A pasta que apresentou menor porcentagem de perda de água na faixa correspondente à desidratação do hidróxido de cálcio foi a A9 (10% de sílica ativa, 10,4% de sólidos de polímero), além de apresentar a maior perda de água na faixa correspondente à desidratação de outros compostos hidratados.

A menor perda de massa na desidratação do hidróxido de cálcio representa menor quantidade deste composto, e com base nos resultados da figura 6.27, é influenciada pelo teor de sílica ativa, pois as pastas com 10% de sílica ativa são as que apresentaram menor perda de massa nesse intervalo de temperatura. Esses resultados são decorrentes das reações pozolânicas entre a sílica e hidróxido de cálcio para a formação do silicato de cálcio hidratado.

6.8 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Os resultados obtidos por análise térmica diferencial são observados na figura abaixo. Observa-se que as adições de polímero e sílica ativa influenciam significativamente nas reações exotérmicas e endotérmicas durante a realização do ensaio.

Figura 6-30: Análise térmica diferencial exploratória para pastas em estudo.

Conforme é observado no gráfico acima, a pasta A4SS (pasta com 20% de látex de polímero sem sílica ativa) apresenta maior intensidade e área em relação ao pico endotérmico na faixa de temperatura entre 50°C e 120°C, a qual corresponde a água evaporável, pois a adição de polímero ocasiona a retenção de água pela formação de película polimérica que evita a evaporação de água além de retardar o processo de hidratação. Neste mesmo intervalo de temperatura, é observado que a pasta pura apresentou a segunda maior intensidade de pico endotérmico. Não foi observado pico endotérmico nesta faixa de temperatura para as pastas com adição de sílica ativa e polímero, o que é justificado pela presença de sílica ativa que devido a sua alta área específica apresenta alta reatividade com a água e cimento, diminuindo a quantidade de água evaporável.

As pastas com adição sílica ativa sem polímero (5%SA, 10%SA) apresentaram pico endotérmico no intervalo de temperatura compreendido entre 125°C e 160°C que está relacionado com a perda de água em compostos hidratados como o C-S-H,

indicando a presença deste composto em maior quantidade para estas pastas. Este comportamento também foi verificado para as pastas com adições de sílica ativa e polímero (A4 e A9).

Figura 6-31: Análise térmica diferencial exploratória para as pastas em estudo.

O pico endotérmico referente à faixa de temperatura entre 450°C e 500°C está relacionado com a quantidade de hidróxido de cálcio. Assim, é evidenciado no gráfico acima que as pastas A4 SS (pasta com adição de polímero sem sílica) e Arg pura (pasta pura) apresentaram maior intensidade e área de pico endotérmico, o que representa a presença deste composto, em relação as outras pastas com adições. As pastas com adições de 5%SA e 10%SA não apresentaram picos endotérmicos nesse intervalo de temperatura. As pastas A4 e A9 apresentaram relativamente pouca alteração na curva nesse intervalo.

6.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As figuras seguintes apresentam os resultados obtidos na forma de espectros de transmitância de infravermelho para as pastas em estudo: argamassa sem adições (Arg. pura), A2, A4, A7, A9, A4SS (pasta com 10,4% de sólidos de polímero sem sílica) e pastas com adição de sílica ativa sem polímero (5% SA, 10% SA e 15% SA). Os espectros estão apresentados conforme os teores de adições de sílica ativa e polímero.

Figura 6-32: Espectros de transmitância de infravermelho das pastas com 5%, 10% e 15% de sílica ativa, sem adição de polímero.

Figura 6-33: Espectro de transmitância no infravermelho das pastas com 5% de sílica e 5,2% de polímero (A2), 5% de sílica ativa e 10,4% de polímero (A4) e pasta com 5% de sílica ativa sem polímero.

Figura 6-34: Espectro de transmitância no infravermelho das pastas com adição de 10% de sílica 5,2 % de sólidos de polímero (A7), 10% de sílica ativa e 10,2% de sólidos de polímero (A9) e pasta com 10% de adição de sílica ativa sem polímero.

Figura 6-35: Espectro de transmitância no infravermelho das pastas sem adições (Arg. Pura), pasta com 10,4% de sólidos de polímero sem sílica ativa (A4SS) e pasta com 10% de sílica ativa e 10,4% de sólidos de polímero (A4).

Figura 6-36: Espectros de transmitância no infravermelho para todas as pastas em estudo.

Para a análise dos espectros resultantes, foi feita uma revisão da literatura pertinente a fim de relacionar as bandas com os compostos orgânicos e inorgânicos encontrados.

As bandas encontradas em todos os espectros são descritas abaixo:

- 3639-3644 cm^{-1} : banda que indica a presença de hidróxido de cálcio nas amostras. A intensidade dessa banda varia com o teor de adições, sendo menor para maiores teores de adições.
- 3440-3446 cm^{-1} : está relacionada com vibrações simétricas e assimétricas de estiramento das ligações -OH das moléculas de água (GAO et al., 1999), é maior para o espectro com 15% SA que foi elaborado com maior quantidade de água.
- 1641-1654 cm^{-1} : banda que indica a vibração das ligações -OH da água molecular (TAYLOR, 1990; JANOTKA et al., 1996). Para pastas com adições poliméricas, a intensidade dessa banda é menor. A pasta pura é a que apresenta maior intensidade dessa banda.
- 1422-1436 cm^{-1} : essa banda representa a presença de carbonato na amostra (JANOTKA et al., 1996). O número de onda varia conforme as adições, assim como as intensidades dessas bandas. Entretanto, todas as pastas apresentaram esta banda indicando carbonatação.
- 1116-1120 cm^{-1} : essa banda indica a presença de etringita e monossulfoaluminato de cálcio pois está relacionada com a vibração da ligação S-O do grupo SO_4^{2-} (TAYLOR, 1990).
- 970-960 cm^{-1} : vibração de estiramento das ligações Si-O do SiO_4^{4-} constituinte do C-S-H (LILKOV et al., 1997; STEVULA et al., 1994; TAYLOR, 1990). Os teores de adições afetam consideravelmente a intensidade dessas bandas, sendo que a menor intensidade é encontrada para a amostra A4SS (10,4% de polímero sem sílica).
- 874-880 cm^{-1} e 711 cm^{-1} : bandas relacionadas com a presença do ânion CO_3^{2-} (JANOTKA et al., 1996).
- 530-532 cm^{-1} : banda devida à vibração da ligação Si-O no tetraedro SiO_4^{4-} das fases anidras, sendo mais intensa na pasta pura.

- 458-464 cm^{-1} : banda decorrente da vibração da ligação Si-O. Representa a parcela não hidratada da alita e belita (LILKOV, 1997). Sua intensidade varia com o teor de adições, sendo mais intensa nas pastas com adições de polímero.

Observa-se nos espectros que algumas bandas são exclusivas para pastas com adições poliméricas. Entre essas bandas destacam-se:

- A2, A4, A4SS:
 - 2857 – 2937 cm^{-1} : deformações axiais de C-H alifático;
 - 1731 cm^{-1} : deformação axial de -C=O de carbonila.
- A7, A9:
 - 1730 cm^{-1} : deformação axial de -C=O de carbonila.
 - 2958 cm^{-1} : deformações axiais de C-H alifático.

Essas bandas estão relacionadas com o polímero e podem ser observadas na tabela 5.6 que explicita as bandas encontradas para a caracterização do látex utilizado. Grupos carbonila de éster absorvem entre 1750-1715 cm^{-1} e estão presentes nos compostos com adições do polímero.

Não foram encontradas bandas que representem o ânion carboxilato (1550-1568 cm^{-1}) as quais evidenciam interação os compostos de cimento e polímero (SILVA, 2001; GAO et al. 2002).

6.10 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

(PIM)

A pasta de cimento apresenta poros em sua microestrutura e contém vazios de várias formas e tamanhos. A relação água cimento é um fator determinante do grau de hidratação das argamassas, além de influenciar a distribuição do tamanho dos poros. A distribuição do diâmetro dos poros é condicionada pelo tempo de hidratação que tende a diminuir a porosidade capilar, portanto, também está relacionada com a adição de polímero.

Figura 6-37: Distribuição do tamanho de poros para as pastas em estudo, obtido por porosimetria por intrusão de mercúrio.

A figura acima evidencia que a adição de polímero (A2, A4, A7 e A9) reduz consideravelmente o diâmetro médio dos poros para valores inferiores a 0,1 μm . A amostra com 15% de sílica ativa foi a que mais dispersou das outras curvas, provavelmente por apresentar maiores valores da relação água/cimento.

Com base nos resultados obtidos por PIM, diversas características podem ser avaliadas para comparar os efeitos das adições. Os resultados são apresentados em tabela e nas figuras seguintes.

Tabela 6-4: Características relacionadas com a porosidade das pastas em estudo, obtidas por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Amostra	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade real (g/cm ³)	Diâmetro médio do poro (μm)	Porosidade total (%)
A pura	2,06	2,13	0,0189	3,14
Ref 5% SA	1,72	1,82	0,0407	5,79
Ref 10% SA	1,72	1,83	0,0291	6,3
Ref 15% SA	1,48	1,67	0,0415	11,08
A4 SS	1,71	1,82	0,021	6,55
A2	1,67	1,80	0,0213	6,78
A4	1,66	1,76	0,0178	5,94
A7	1,70	1,83	0,0223	6,96
A9	1,63	1,77	0,0186	7,93

Figura 6-38: Porosidade total para as amostras em estudo.

Figura 6-39: Diâmetro médio dos poros para as argamassas em estudo.

Figura 6-40: Densidades real e aparente para as argamassas em estudo.

A Figura 6.39 evidencia que a adição de polímero (A2, A4, A7, A9, A4SS) resulta na diminuição do diâmetro médio dos poros. Observa-se que a porosidade total para essas argamassas é maior que para as argamassas sem adição de polímero, conclui-se que o polímero ocasionou aumento no número de poros de diâmetros menores, devido a capacidade de incorporação de ar durante a mistura.

Considerando o mesmo teor de polímero, é verificado que a pasta sem sílica (A4SS) apresentou maior porosidade total que a A4, além de apresentar poros com diâmetro médio maior. Assim, é verificada a eficiência da adição de sílica ativa no refinamento dos poros das argamassas através do efeito filler, no qual as partículas de sílica preenchem os espaços entre grãos de cimento e agregados; as partículas de sílica ativa reagem com o hidróxido de cálcio e forma o C-S-H em forma de gel que reduz a porosidade capilar durante a hidratação (BENTS & STUTZMAN, 1994; YAJUN, 2003):

A Figura 6.40 mostra que a adição conjunta de sílica ativa e polímero causa a redução da densidade real das pastas, quando comparadas com a pasta pura.

6.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com pastas de cimento elaboradas com as mesmas proporções de materiais empregados nas argamassas estudadas, especificamente as argamassas A2, A4, A7 e A9. Pela técnica de difração de raios-X, é possível identificar as fases presentes no cimento anidro, conforme Figura 6.41. As fases encontradas nos difratogramas de acordo com a condição anidra e hidratada, encontram-se descritas na tabela seguinte.

Tabela 6-5- Identificação das fases presentes no cimento anidro e na pasta hidratada.

Condição anidra		Condição hidratada	
Ali	Alita	P	Portlandita
Bel	Belita	A13	Aluminato de cálcio C_4AH_{13}
Fer	Ferrita	F	Ferrita anidra
Alu	Aluminato	A	Aluminato anidro
Gip	Gipsita	S	Silicato anidro
CC	Calcita	C	Calcita
Q	Quartzo	E	Etringita
D	Dolomita	M ₁₂	Monossulfato (12H ₂ O)
		CA	Carboaluminato (na presença de carbonato)
		C-S-H	O gel de C-S-H é representado pelo halo amorfo 28° e 34° 2θ

Figura 6-41: Difratoograma para o cimento CP V ARI Plus na condição anidro.

Os difratogramas apresentados nas figuras são referentes às pastas elaboradas com as proporções das argamassas A2, A4, A7 e A9, especificadas nos procedimentos experimentais.

Figura 6-42: Difratoograma para a pasta com adição de 5% de sílica ativa.

Figura 6-43: Difratoograma para a pasta com adição de 10% de sílica ativa.

Figura 6-44: Difratoograma para a pasta com adição de 15% de sílica ativa.

Figura 6-45: Difratoograma para pasta com adição de 5% de SA e 5,2% de adição de polímero (sólidos/cimento).

Figura 6-46: Difratoograma para pasta com adição de 5% de SA e 10,4% de adição de polímero (sólidos/cimento).

Figura 6-47: Difratograma para pasta com adição de 10% de SA e 5,2% de adição de polímero (sólidos/cimento).

Figura 6-48: Difratograma para pasta com adição de 10% de SA e 10,4% de adição de polímero (sólidos/cimento).

Comparando-se os difratogramas apresentados, observa-se que as raiais correspondentes às fases anidras tendem a reduzir, enquanto que surgem as raiais dos compostos hidratados.

Figura 6-49: Intensidade dos picos de portlandita para as pastas em estudo ($2\theta \sim 18^\circ$).

A Figura 6.48 demonstra que a intensidade dos picos de Ca(OH)_2 é diminuída com as adições em estudo. O incremento na adição de sílica ativa sem polímero, causou redução na intensidade do Ca(OH)_2 para os teores de 5 e 10%. O teor de 15% dispersou dos resultados pois a relação água/cimento difere das demais. A adição de polímero causou considerável redução nas intensidades dos picos de Ca(OH)_2 , entretanto, a adição de sílica ativa denota maior influência sobre esta diminuição.

6.12 ESTUDO DOS COMPOSTOS CRISTALINOS FORMADOS NA INTERFACE PASTA/PORCELANATO

As faces das pastas aderidas (denotadas com a letra i) e não aderidas foram lixadas e analisadas por difração de raios-X, sendo que os difratogramas obtidos são observados nas próximas figuras.

Figura 6-50: Difratoograma da pasta 5SA (5% de sílica ativa, sem polímero) retirado da região interna (A5SA) e da interface pasta porcelanato (A5SAi).

Figura 6-51: Difratoograma da pasta 10SA (10% de sílica ativa, sem polímero) retirado da região interna (A10SA) e da interface pasta porcelanato (A10SAi).

Figura 6-52: Difratoograma da pasta A4 (5% de silica ativa, 10,4% sólidos de polímero) retirado da região interna (A4) e da interface pasta porcelanato (A4i).

Figura 6-53: Difratoograma da pasta A9 (10% de silica ativa, 10,4% de sólidos de polímero) retirada da região interna (A9) e da interface pasta porcelanato (A9i).

Os difratogramas não indicaram a presença picos de compostos cristalinos distintos entre as superfícies. Entretanto, as intensidades de pico para os compostos são diferentes, indicando alterações na velocidade de hidratação. Observa-se que as amostras obtidas de pastas da interface com o porcelanato apresentaram o pico de hidróxido de cálcio com valor inferior (próximo a 18°) e aumento da intensidade de pico para o silicato-calcita (29°).

Figura 6-54: Difratogramas das superfícies do porcelanato descolado das pastas em estudo.

Figura 6-55: Difratoograma da superfície do tardo do porcelanato sem aplicação.

Os difratogramas acima obtidos das superfícies do porcelanato após descolagem da pasta não mostraram alterações nos produtos cristalinos (mulita e quartzo), apenas variações de intensidade.

6.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

(MEV)

A seguir são apresentadas as micrografias das amostras polidas, evidenciando a interface formada entre o porcelanato e as argamassas em estudo. Conforme mencionado na revisão da literatura, a detecção de sinais por elétrons retroespalhados é influenciada pelo número atômico dos elementos químicos, o que permite diferenciá-los pelas diferentes tonalidades apresentadas nas imagens. Assim, os grãos anidros são representados pelo tom mais claro (branco), os poros são representados pelo tom mais escuro (preto) e os compostos hidratados são identificados pelos tons de cinza.

A caracterização da interface foi feita pela análise semiquantitativa dos produtos de hidratação do cimento, como o hidróxido de cálcio (CH), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), etringita (AFt) e monosulaluminato de cálcio (AFm). Desse modo, foi realizada uma análise pontual por EDS em pontos distanciados a cada 5 μm , conforme referenciados nas figuras.

Figura 6-56: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2 (5% SA e 5,2% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

São identificados os poros, agregados, compostos anidros (cor branca) e compostos hidratados (cor cinza), homogeneamente distribuídos.

Figura 6-57: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A3 (5% SA e 7,8% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-58: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4 (5% SA e 10,4% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-59: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A9 (10% SA e 10,4% de sólidos de polímero), mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. Observa-se a presença de aglomerações de sílica ativa (ponto 1).

Figura 6-60: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa comercial, na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

A análise das micrografias evidencia que a adição de polímero (base estireno acrílico) melhora consideravelmente as propriedades microestruturais das argamassas, inclusive quanto à diminuição dos poros (comparando-se as imagens das amostras A2 e A4, além da comercial). As imagens das argamassas com teores de sólidos de polímero 7,8% e 10,4% (A3 e A4, respectivamente) caracterizam uma microestrutura densa e uniformidade entre compostos hidratados e grãos anidros distribuídos em toda a interface. Nota-se a formação de cristais de compostos hidratados de pequenas dimensões distribuídos homogeneamente.

A micrografia da argamassa A9 caracteriza uma microestrutura densa em compostos hidratados, com pouca presença de poros e grãos anidros. As regiões com grande quantidade de tons de cinza escuro sugerem a presença de aglomerados de sílica ativa que não reagiu, pois esta argamassa possui a porcentagem de 10%.

As análises por EDS das amostras polidas são apresentadas nas próximas micrografias. Nas figuras seqüentes às micrografias encontram-se os valores da relação Ca/Si, obtidos por EDS para os pontos referenciados e distanciados a cada 5 µm entre si.

Figura 6-61: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2 (5% de sílica ativa e 5,4% teor de sólidos de polímero). Análise ao EDS da interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-62: Valores da relação Ca/Si obtidos para a amostra 2.

Figura 6-63: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2 (5% de sílica ativa e 5,4% de sólidos de polímero), analisada ao EDS na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-64: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A2, mostrando a interface porcelanato e argamassa e os pontos analisados ao EDS, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-65: Valores da relação Ca/Si para a amostra 2, linha B.

Figura 6-66: Relação Ca/Si para a amostra 2, linha C.

Tabela 6-6: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A2.

A2Pi	Ca	Si	Al	Fe	(Al+Fe)/Ca	Ca/Si	composto
linha 1.1	0	95,62	0	0	0	0	agregado
Linha1.2	0,44	94,69	0	0	0,00	0,00	agregado
Linha1.3	44,53	41,74	2,1	0,5	0,06	1,07	C-S-H
Linha1.4	53,14	27,45	5,82	1,38	0,14	1,94	C-S-H
Linha1.5	0	71,15	18,47	0,44	0,00	0,00	agregado
linhaA.1	67,82	24,31	1,44	0,63	0,03	2,79	C-S-H
linhaA.2	65,63	23,72	1,68	0,75	0,04	2,77	C-S-H
linhaA.3	68,43	24,08	1,54	0,66	0,03	2,84	C-S-H
linhaA.4	53,64	32,71	0,26	0,74	0,02	1,64	C-S-H
linhaA.5	52,62	31,73	2,78	0,62	0,06	1,66	C-S-H
linhaA.6	0,27	55,36	26,44	3,2	109,78	0,00	porcelanato
linhaB.1	48,97	22,46	9,2	6,07	0,31	2,18	C-S-H
linhaB.2	53,3	19,47	10,21	6,88	0,32	2,74	C-S-H
linhaB.3	66,26	21,88	3,34	2,29	0,08	3,03	C-S-H
linhaB.4	53,16	14,61	9,77	3,63	0,25	3,64	C-S-H
linhaB.5	31,28	40,36	17,68	1,22	0,60	0,78	C-S-H
linhaB.6	0,33	62,06	26,42	1,07	83,30	0,01	porcelanato
linha C.1	71,39	24,35	0,85	0,33	0,02	2,93	C-S-H
linha C.2	66,75	23,4	0,97	0,41	0,02	2,85	C-S-H
linha C.3	68,56	7,09	10,96	1,49	0,18	9,67	CH
linha C.4	54,33	14,66	16,15	2,96	0,35	3,71	C-S-H
linha C.5	19,93	47,98	8,71	7,66	0,82	0,42	C-S-H
linha C.6	0,11	86,02	6,82	0,32	64,91	0,00	porcelanato

Figura 6-67: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A3, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-68: Relação Ca/Si para a amostra 3, linha A.

Figura 6-69: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A3, na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. As manchas mais claras sobre os grãos anídeos denotam a formação de compostos hidratados que se inicia das camadas mais externas para as mais internas.

Figura 6-70: Relação Ca/Si para a amostra A3, linha B.

Tabela 6-7: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A3.

A3Pi	Ca	Si	Al	Fe	Al+Fe	(Al+Fe)/Ca	Ca/Si	composto
linha A.1	44,96	34,01	5	3,1	8,1	0,18	1,32	C-S-H
linha A.2	41,65	31,83	2,66	1,04	3,7	0,09	1,31	C-S-H
linha A.3	46,53	27,94	4,67	3,28	7,95	0,17	1,67	C-S-H
linha A.4	67,63	24,96	1,46	0,56	2,02	0,03	2,71	C-S-H
linha A.5	44,07	37,05	6,19	1,09	7,28	0,17	1,19	C-S-H
linha A.6	0,1	73,92	16,76	0,52	17,28	172,80	0,00	porcelanato
linha B.1	63,7	32,54	0,68	0,41	1,09	0,02	1,96	C-S-H
linha B.2	53,27	28,17	2,85	0,66	3,51	0,07	1,89	C-S-H
linha B.3	2,84	56,23	27,51	1	28,51	10,04	0,05	C-S-H
linha B.4	1,23	63,73	21,79	0,76	22,55	18,33	0,02	C-S-H
linha B.5	1,47	70,77	15,84	1,14	16,98	11,55	0,02	C-S-H
linha B.6	0,36	68,38	19,47	1,04	20,51	56,97	0,01	porcelanato

Figura 6-71: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4. Destaca-se a região de interface rica em C-S-H denso, entre argamassa e porcelanato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-72: Relação Ca/Si para argamassa A4, linha A.

Figura 6-73: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados. Observa-se o início de formação de produto de hidratação sobre o grão anidro.

Figura 6-74: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface argamassa e pasta do substrato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-75: Relação Ca/Si para argamassa A4, linha B.

Figura 6-76: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados

Figura 6-77: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, detector de elétrons retroespalhados. As manchas mais claras sobre os grãos anidros denotam a formação de compostos hidratados que se inicia das camadas mais externas para as mais internas.

Figura 6-78: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface porcelanato e substrato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-79: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4, mostrando a interface argamassa e pasta do substrato. As manchas mais claras sobre os grãos anidros denotam a formação de compostos hidratados que se inicia das camadas mais externas para as mais internas.

Tabela 6-8: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra

A4.

A4Pi	Ca	Si	Al	Fe	Al+Fe	(Al+Fe)/Ca	Ca/Si	composto
linha A.1	18,21	16,3	49,22	0,52	49,74	2,73	1,12	C-S-H
linha A.2	0,87	48,53	38,81	0,42	39,23	45,09	0,02	C-S-H
linha A.3	0,76	45,83	38,12	0,39	38,51	50,67	0,02	C-S-H
linha A.4	1,49	4,23	86,28	0,19	86,47	58,03	0,35	C-S-H
linha A.5	1,48	12,45	69,69	0,85	70,54	47,66	0,12	C-S-H
linha A.6	0,61	34,78	50,43	0,85	51,28	84,07	0,02	C-S-H
linha B.1	58,81	5,46	20,77	11,46	32,23	0,55	10,77	CH
linha B.2	56,66	13,66	2,86	0,44	3,3	0,06	4,15	C-S-H
linha B.3	75,23	13,59	1,57	0,87	2,44	0,03	5,54	C-S-H
linha B.4	63,95	23,12	1,31	0,55	1,86	0,03	2,77	C-S-H
linha B.5	48,69	36,74	6,6	0,5	7,1	0,15	1,33	C-S-H
linha B.6	0,25	74,75	15,07	0,62	15,69	62,76	0,00	Porcelanato
linha B.7	73,48	22,76	1,32	0,24	1,56	0,02	3,23	C-S-H
linha B.8	56,77	1,94	19,58	17,55	37,13	0,65	29,26	CH
linha B.9	80,89	8,48	1,27	0,34	1,61	0,02	9,54	CH
linha B.10	31,82	40,99	2,92	3,14	6,06	0,19	0,78	C-S-H
linha B.11	44,36	40,61	2,79	1,23	4,02	0,09	1,09	C-S-H

Figura 6-80: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A9, mostrando a interface porcelanato e substrato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-81: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A9, mostrando a interface porcelanato e substrato, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-82: Relação Ca/Si para argamassa A9.

Tabela 6-9: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A9.

ponto	C	Al	Si	Ca	Fe	Al+Fe/Ca	Ca/Si	Composto
1	36,87	5,23	34,54	7,2	2,07	1,01	0,2	porcelanato
2	7,09	2,59	39,81	41,18	0,91	0,08	1,0	C-S-H
3	0,42	1,33	23,26	72,32	0,81	0,03	3,1	C-S-H
4	2,06	4,52	31,98	51,26	1,97	0,13	1,6	C-S-H

Figura 6-83: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4SS, na região de interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-84: Imagem da microestrutura de amostra polida da argamassa A4SS, mostrando a interface porcelanato e argamassa, detector de elétrons retroespalhados.

Figura 6-85: Relação Ca/Si para argamassa A4 SS.

Tabela 6-10: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A4SS.

Ponto	C	Al	Si	Ca	Fe	Al+Fe/Ca	Ca/Si	Composto
1	1,49	3,85	77,35	10,59	1,4	0,50	0,1	AFm
2	8,15	4,53	18,39	65,92	2,15	0,10	3,6	C-S-H
3	0,45	14,18	4,56	61,39	17,25	0,51	13,5	CH
4	1,17	1,59	7,69	66,8	19,68	0,32	8,7	CH

Os resultados obtidos por EDS aplicada a amostras polidas da argamassa A4SS evidenciam a formação do hidróxido de cálcio e de monossulfatos, os quais não foram encontrados para as argamassas com adição de sílica ativa. Observa-se também a existência de vazios de grandes dimensões.

Figura 6-86: Imagem de amostra fraturada da argamassa A1 (5% SA, 2,6% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Nota-se os vazios distribuídos aleatoriamente e superfície irregular.

Figura 6-87: Imagem de amostra fraturada da argamassa A2 (5% SA, 5,2% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Observa-se a existência de bolhas de ar de pequenas dimensões incorporadas na mistura, pela adição de polímero.

Figura 6-88: Imagem de amostra fratura da argamassa A3 (5% SA, 7,8% de sólidos de polímero), detector de elétrons retroespalhados.

Nota-se a maior densificação da argamassa, mas a existência de vazios é considerável.

Figura 6-89: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (5% SA, 10,4% de sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. A densificação da argamassa é notável, assim como a redução de vazios.

Figura 6-90: Imagem de amostra fraturada da argamassa A1 (5% SA, 2,6% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários.

Figura 6-91: Imagem de amostra fraturada da argamassa A2 (5% SA, 5,2% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. O ponto 1 representa filme polimérica sobre o qual forma-se composto hidratado C-S-H.

Tabela 6-11: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A2.

A2	C	Ca	Si	Al	Fe	(Al+Fe)/Ca	Ca/Si	composto
Ponto 1	43,68	31,95	16,78	2,55	0,89	0,10	1,9	C-S-H
Ponto 2	1,62	65,62	19,89	5,36	4,98	0,15	3,3	C-S-H
Ponto 3	0,87	83,11	11,96	1,09	1,28	0,03	7	C-S-H

Figura 6-92: Imagem de amostra fraturada da argamassa A2 (5% SA, 5,2% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Observa-se formação do C-S-H sobre filme de polímero.

Figura 6-93: Imagem de amostra fraturada da argamassa A3 (5%SA, 7,8% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. A amostra apresenta região rica em C-S-H, que se apresenta em porções compactas e massivas.

Tabela 6-12: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A4.

A3	C	Ca	Si	Al	Fe	(Al+Fe)/Ca	Ca/Si	composto
Ponto 1	1,84	22,2	56,58	2,42	1,27	0,16	0,4	C-S-H
Ponto 2	1,25	46,47	17,98	17,65	13,93	1,52	2,58	C-S-H
Ponto 3	4,04	20,76	69,55	2,91	1,03	0,20	0,3	C-S-H
Ponto 4	0,62	0,64	95,28	0,19	-	0,3	0,006	agregado

Figura 6-94: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (5% SA, 10,4% sólidos de polímero), detector de elétrons secundários. Nota-se diferentes morfologia do C-S-H, e no ponto 1 ocorre a formação do C-S-H sobre filme de polímero.

Tabela 6-13: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A4.

A4	C	Ca	Si	Al	Fe	(Al+Fe)/Ca	Ca/Si	composto
Ponto 1	64,36	16,31	10,60	1,81	0,79	0,16	1,53	C-S-H
Ponto 2	2,97	69,83	23,30	1,23	0,56	0,025	3	C-S-H
Ponto 3	1,52	77,32	16,60	1,96	1,74	0,05	4,65	C-S-H

As micrografias de amostras fraturadas das argamassas com adições de sílica ativa e polímero mostram que o composto predominante na microestrutura das argamassas é o C-S-H, principalmente o tipo III que é formado em regiões com pouco espaço disponível, circundados por grãos anidros e outros produtos hidratados.

Figura 6-95: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.

Figura 6-96: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.

Figura 6-97: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.

Figura 6-98: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.

Figura 6-99: Imagem de amostra fraturada da argamassa A4 (esquerda) e A3 (direita), mostrando a interface formada com o porcelanato.

As micrografias acima demonstram a interface formada entre o porcelanato e a argamassa, evidenciando que em escala microestrutural, o tardo do porcelanato possui rugosidades em sua superfície, a qual é aderida e preenchida pelas argamassas em estudo. Acredita-se que a capacidade de preenchimento desta rugosidade é favorecida pela adição de sílica ativa que aumenta a área superficial de contato da argamassa pela nucleação de cristais de pequenas dimensões, além do polímero que forma pontes de ligamento entre as superfícies aderidas. A observação dos agregados salientes nas amostras fraturadas denota que a fratura ocorreu mais facilmente na interface pasta e agregado.

A seguir são apresentadas micrografias de amostras fraturadas da argamassa A9, com adições de 10% de sílica ativa e 20% de látex polimérico.

Figura 6-100: Imagem da amostra fraturada da argamassa A9, evidenciando a microestrutura densa e vazios de ar de pequenas dimensões.

Figura 6-101: Imagem da amostra fraturada da argamassa A9.

Figura 6-102: Imagem da amostra fraturada da argamassa A9 evidenciando sua compactidade e microestrutura massiva.

Figura 6-103: Imagem de amostra fraturada da argamassa A9. Observa-se a distribuição do C-S-H nos pontos 1, 2, 3 e 4.

Tabela 6-14: Proporção entre os elementos analisados por EDS nos pontos referenciados da amostra A9.

A4	C	Ca	Si	Al	Fe	(Al+Fe)/Ca	Ca/Si	composto
Ponto 1	8,55	26,26	11,97	0,48	0,31	0,003	2,2	C-S-H
Ponto 2	22,73	13,63	9,8	0	0,11	-	1,4	C-S-H
Ponto 3	18,78	13,53	13,28	0	0,13	-	1	C-S-H
Ponto 4	14,58	21,81	13,89	0	0,22	-	1,6	C-S-H

6.13.1 Microscopia eletrônica de varredura da interface argamassa e vidro

Foi feita a análise ao MEV para amostras de argamassas (A4, A4SS e A5SA) após 28 dias de moldagem, especificamente a superfície de contato descolada do vidro, para verificar a influência das adições na retenção de água das argamassas quando aplicadas a superfícies não porosas e a formação do efeito parede entre as superfícies contactadas. As imagens obtidas são observadas a seguir.

Figura 6-104: Micrografias da argamassa A5SA aderida ao vidro em diferentes magnificações.

As micrografias acima evidenciam que a argamassa A5SA apresenta a microestrutura massiva em sua maior porção, principalmente para a magnificação 100X que apresenta poucos poros de maiores diâmetros, conforme se observa na escala representando 100 µm.

Figura 6-105: Micrografias da argamassa A4 aderida ao vidro em diferentes magnificações.

As micrografias da argamassa A4 apresentam a microestrutura massiva com considerável número de poros de pequenas dimensões para a magnificação 100X, conforme se observa para a escala de 100 µm. Para as outras magnificações, a microestrutura torna-se mais massiva, principalmente para a escala de 3 µm.

Figura 6-106: Micrografia da argamassa A4SS aderida ao vidro em diferentes magnificações.

A argamassa A4SS apresenta a microestrutura com maior quantidade de poros, principalmente para poros de maior diâmetro (magnificação 100X), evidenciando que na interface entre A4SS e vidro ocorreu maior acúmulo de água, a qual após a cura e evaporação resultou na presença de poros de maior diâmetro, conforme se observa para escala (100 µm). Para as outras magnificações, a microestrutura torna-se pouco massiva, mas a presença de poros ainda é notável.

Os resultados expostos comprovam a capacidade da sílica ativa em diminuir o efeito parede entre as superfícies pela sua capacidade de evitar a exsudação de água, o que está de acordo com os resultados obtidos por MEV para o estudo das interfaces formadas, que evidenciaram a presença de C-S-H e baixa porosidade.

6.14 CONSIDERAÇÕES FINAIS DOS RESULTADOS

O objetivo dos ensaios de microanálise é de proporcionar o melhor entendimento das propriedades macroscópicas dos materiais. Desse modo, a partir dos resultados de DRX, PIM, TG, DSC, FT-IR e MEV associado ao EDS são expostas as seguintes considerações quanto ao estudo da influência das adições nas propriedades das argamassas:

- Redução da quantidade de hidróxido de cálcio resultante da adição conjunta de polímero e sílica ativa, comprovados pelas técnicas de DRX, TG, FT-IR e DSC.
- Aumento da quantidade de silicato de cálcio hidratado, verificado nos ensaios de TG, FT-IR e DSC, quando a sílica e polímero são adicionados às pastas.
- Aumento da porosidade total para pastas com as adições, e redução do diâmetro médio das partículas devido a ação do polímero, conforme se conclui dos resultados obtidos por PIM.

As modificações explicitadas justificam a melhora da microestrutura na região de interface entre o porcelanato e argamassa, conforme observa-se nas micrografias obtidas por MEV associado por EDS. Os resultados obtidos no desenvolvimento experimental corroboraram com a literatura sobre melhora da zona de transição entre agregados e pasta de cimento portland (KIM et al., 1999; KJELSEN et al., 1998; LI et al., 1996; MONTEIRO, 1993; PAULON, 1991; ROBERTS, 1989; SARKAR et al., 1990; SHI & XIE, 1998; TAZONG et al., 1998).

7 CONCLUSÕES

O desenvolvimento experimental realizado possibilitou resultados importantes para consolidar os objetivos inicialmente propostos. Assim, as conclusões obtidas para as condições específicas do presente trabalho são apresentadas a seguir:

- O estudo resultou em compósitos a base de cimento Portland com capacidade de aderir superfícies com baixa porosidade e com propriedades superiores às argamassas colantes encontradas no mercado. A alta aderência e resistência à flexão são importantes para que possam resistir aos esforços atuantes no sistema.
- A resistência de aderência ao arrancamento está proporcionalmente relacionada com as quantidades de adições poliméricas para as argamassas com 5% e 10%SA, ou seja, quanto maiores os teores de polímero, melhores são os resultados. Para 15% de SA, o incremento na quantidade de polímero reduziu a aderência, o que sugere a formação de aglomerados entre polímero, sílica ativa e cimento, que prejudicaram o mecanismo de hidratação e reações pozolânicas nos primeiros 30 dias.
- As condições de cura influenciam consideravelmente as propriedades finais das argamassas em estudo, o que evidencia a importância das condições ambientais no momento da aplicação das argamassas e no decorrer da cura. A adição de polímero melhorou as propriedades de aderência sob cura em estufa e cura imersa.
- O tempo em aberto das argamassas com adições de 10% de sílica ativa é diminuído, pois essa adição tem efeito acelerador do mecanismo de pega dos compostos de cimento. Conforme estudos realizados, sabe-se que a sílica ativa reage com o hidróxido de cálcio para a formação do silicato de cálcio hidratado, dependendo das quantidades de água (íons OH^-) e quantidade de hidróxido de cálcio disponível (YOGENDRAN et al., 1991). O incremento nos teores de sílica ativa e polímero deve ser criterioso, pois a adição de polímero pode reduzir a quantidade de hidróxido de cálcio formado devido ao seu efeito

retardante no processo de hidratação, e assim, diminuir a velocidade das reações pozolânicas.

- Através do ensaio de termogravimetria conclui-se que a adição conjunta de sílica ativa e polímero reduz a quantidade de hidróxido de cálcio e aumenta a quantidade de silicato de cálcio hidratado, quando comparadas com a pasta com adição de polímero sem sílica ativa. Os mesmos resultados foram encontrados pela análise térmica diferencial.
- A análise dos espectros de infravermelho evidenciou a influência das adições no mecanismo de hidratação do cimento portland pela identificação das bandas correspondentes aos diversos compostos, comparando-se as intensidades e número de onda. A formação de silicato de cálcio hidratado foi observada para as pastas com adições de sílica ativa. Não foram identificadas bandas que denotasse interação entre o copolímero estireno acrílico e compostos do cimento.
- Resultados da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio evidenciaram o refinamento do diâmetro médio dos poros causado pela adição de polímero sendo que as pastas com maior adição de polímero apresentaram menor diâmetro médio dos poros.
- Quanto às metodologias empregadas, verificou-se a importância da análise microestrutural por MEV associado ao EDS para a visualização do tamanho das fases constituintes, distribuição dos poros, compostos hidratados e anidros. As observações das micrografias evidenciaram que as adições em estudo promovem o refinamento dos poros e densificação das argamassas. Deve-se ao efeito do polímero que preenche os vazios entre os grãos de cimento, além de que a sílica ativa funciona como novos pontos de nucleação do C-S-H, tornando a microestrutura mais densa. Não foram encontrados cristais de etringita, provavelmente devido à baixa relação água/aglomerante e pela introdução de polímero que impede a perda de água e melhora a hidratação. As análises por EDS evidenciaram que a interface entre o porcelanato e argamassa é constituída por uma região de alta densidade e maior proporção de C-S-H de elevada densidade (baixa relação Ca/Si), observados ao MEV.

- Análise de variância para a combinação entre os três níveis de sílica ativa e os cinco níveis de polímero utilizados na composição da argamassa (0, 5, 10, 15 e 20%), conclui-se que há interação entre os níveis da sílica e do polímero. Quanto a análise da combinação entre os dois níveis de sílica ativa (5% e 10%) e os dois níveis de polímero utilizados na composição da argamassa, em três diferentes tipos de cura, constatou-se que há interação entre os fatores % sílica, % polímero e tipo de cura. A adição de polímero mostrou-se benéfica para os tipos de cura em estudo.

Finalmente, conclui-se que a adição conjunta da sílica ativa e polímero resulta em propriedades que não são alcançadas quando adicionadas separadamente, entretanto, a proporção entre estas deve ser criteriosa.

7.1 SOBRE A COMPOSIÇÃO DO TRAÇO DE ARGAMASSA IDEAL AO ASSENTAMENTO DE PORCELANATO E MECANISMO DE ADERÊNCIA

Após as análises dos resultados conclui-se que a composição A4, ou seja, 5% de sílica ativa e 20% de látex de polímero foi a que melhor atendeu aos requisitos considerados imprescindíveis para o objetivo proposto: resistência de aderência, tempo em aberto, deslizamento, deformação transversal e resistência à flexão.

A viabilidade econômica deste traço é justificada devido ao seu bom desempenho que representa uma boa relação custo/benefício. A adição de 10% de sílica encarece a argamassa e não apresenta resultados satisfatórios.

Considerando a mesma quantidade de sílica ativa (5%SA), o teor de 20% de látex apresentou maior resultado de resistência de aderência, além de todos os valores obtidos de aderência estarem acima de 1MPa, conforme se observa no gráfico elaborado para a análise estatística (ANOVA) explicitado no Anexo B. Foi verificada a resistência de aderência para este traço após 90 e 180 dias obtendo-se os valores de 3MPa e 4,6MPa, respectivamente.

O tempo em aberto foi uma propriedade importante para a seleção do traço, pois embora as argamassas com 10% de sílica ativa apresentassem altas resistências de

aderência, o tempo em aberto é diminuído principalmente após 30 minutos, o que não ocorre para a argamassa com 5% de sílica ativa e 20% látex de polímero.

Observa-se o efeito retentor de água causado pela sílica, conforme são observadas nas micrografias de argamassas com interface formada com o vidro. Esse efeito melhora a propriedade de aderência, pois impede a formação de filme de água, comumente encontrado nas interfaces entre matrizes cimentícias e superfícies de baixa porosidade, o que ocasiona deficiência na aderência pelo aumento da relação água/cimento. As propriedades de deformação transversal e resistência à flexão da argamassa A4 são incrementadas após 60 dias, o que não ocorre para as outras argamassas em estudo.

Como a aderência aumenta consideravelmente com o aumento da quantidade de polímero para 5% de sílica ativa, acredita-se que esta é garantida também pelo polímero que forma pontes de ligamento entre as superfícies aderidas. Quanto ao estudo do mecanismo de aderência entre argamassa e porcelanato, conclui-se que a aderência é promovida por forças entre moléculas (ligações secundárias de van der Waals) entre filme polimérico e compostos hidratados. Além disso, ocorre o mecanismo de aderência por interação física promovida pela rugosidade do tardo que está em contato com a argamassa altamente densificada, melhorando assim a área de contato superficial. Através da metodologia desenvolvida, não foi possível identificar ligações químicas entre a argamassa e porcelanato.

A sílica ativa melhora consideravelmente as propriedades da argamassa, principalmente quanto a resistência mecânica, que favorece a durabilidade da aderência e evita a ruptura na camada de argamassa, o que de fato ocorreu. Desse modo conclui-se que a aderência é favorecida pelos seguintes fatores:

- 1) O grande número de partículas de sílica ativa funciona como pontos de nucleação de compostos hidratados na forma de cristais menores e em maior quantidade, deixando a microestrutura mais compacta e homogênea.
- 2) Redução de hidróxido de cálcio e aumento de C-S-H.
- 3) Restrição da formação de filme de água entre argamassa e porcelanato através da adição de sílica ativa.

- 4) Diminuição da porosidade e refinamento do tamanho dos poros, os quais aumentam a superfície de contato entre argamassa e porcelanato, ocasionados pela adição polimérica.

É importante lembrar que apenas a obtenção de argamassas com bons resultados não garante o bom desempenho do sistema de revestimento cerâmico. Entre outros fatores, a elaboração do projeto que prevê as juntas e cuidados da mão de obra merecem especial atenção. Desde que a argamassa colante não esteja em contato com agentes agressivos (UVA-UVB, ácidos, água), espera-se que sua durabilidade seja condicionada principalmente por suas propriedades mecânicas.

7.2 PROSSEGUIMENTO DA PESQUISA

O estudo sobre revestimento cerâmico de fachada é complexo, pois envolve todas as partes deste sistema, desde o estudo sobre a aderência entre as camadas, os fatores externos atuantes no sentido de danificá-lo, até o estudo sobre as propriedades dos materiais, que também podem ser estudados a nível macroscópico das propriedades mecânicas e aprofundados a nível microestrutural. Considerando as propriedades da argamassa para assentamento de porcelanato, são apresentadas as seguintes sugestões quanto ao prosseguimento da pesquisa:

- Estudo da aplicação das argamassas com as adições estudadas a diferentes substratos, a fim de verificar a influência da absorção do substrato na resistência de aderência.
- Estudo da influência de fatores do meio ambiente (temperatura, umidade, etc.) no desempenho das argamassas.
- Estudo da influência das mesmas adições, sílica ativa e polímero acrílico, mas com diferentes proporções, ou seja, menor quantidade de sílica ativa e polímero, a fim de diminuir o custo sem haver prejuízo no desempenho.
- Estudo da possibilidade de aplicação da argamassa diretamente a elementos de concreto com baixa porosidade.
- Estudo das propriedades reológicas das argamassas em função das adições.

- Estudo da durabilidade das argamassas e sua atuação nas ligações químicas presentes.
- Fazer uma análise crítica da normalização existente sobre argamassas colantes quanto a aplicação específica para o porcelanato.

O estudo da influência das adições no mecanismo de hidratação do cimento ainda é muito discutido no meio científico, o que evidencia a necessidade de continuar o estudo, desse modo, são colocadas as seguintes sugestões:

- Estudo da influência da relação água/cimento na microestrutura das argamassas;
- Aplicar as técnicas de microanálises para estudar o efeito das adições às fases constituintes do cimento separadamente.
- Estudo mais aprofundado da composição e morfologia do silicato de cálcio hidratado por técnicas diferentes, tais como a ressonância magnética nuclear e microscopia eletrônica de transmissão.
- Análise química da água presente nos poros a fim de obter as concentrações dos íons presentes.
- Realização dos ensaios de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho para os resíduos resultantes em cada intervalo de temperatura obtido por termogravimetria.
- Realização de ensaios microscópicos com caráter qualitativo e quantitativo;
- Obtenção das propriedades microestruturais desde idades iniciais, após algumas horas de mistura, até 90 dias para o estudo do mecanismo de hidratação.

Anexo A

ANEXO A: Confeção do substrato padrão e corte do porcelanato

1 CONFECÇÃO DO SUBSTRATO PADRÃO

O substrato padrão foi moldado conforme os procedimentos prescritos na NBR 14082/1998, empregando-se os seguintes materiais: areia, pedrisco (brita 0), cimento CP II E 32, telas de aço eletrossoldado.

Os moldes metálicos foram empregados para a obtenção de dimensões exatas e acabamento regular da superfície do substrato. As telas foram cortadas e fixadas no interior dos moldes utilizando-se espaçadores de plástico, que também garantiram o recobrimento da tela.

Características do substrato padrão:

Dimensões: 40cm x 45 cm x 2,5 cm

Relação entre materiais secos 1:2,58:1,26 (em massa)

Absorção de água (NBR 14082/1998, anexo A) inferior a 0,5 cm³

As etapas procedidas para a confecção do substrato padrão foram:

1. Pesagem dos materiais, conforme as proporções mencionadas pela norma;
2. Montagem e limpeza das formas metálicas, para a aplicação de óleo nas superfícies, para facilitar a desforma;
3. Colocação das telas de aço eletrossoldado com os espaçadores fixados;
4. Preparo do concreto em betoneira de eixo inclinado;
5. Colocação do concreto no molde metálico até que a tela esteja totalmente recoberta e que o concreto esteja nivelado com as cantoneiras da forma;
6. Adensamento em mesa vibratória;
7. Cura do substrato no molde por 24 horas, seguindo-se então com a desmoldagem, seguindo-se com a cura em imersão, até que fossem completados 7 dias;
8. Após, os substratos padrões foram retirados do tanque e colocados em ambiente climatizado até 28 dias, para a realização dos ensaios.

Figura A-1: Molde metálico após aplicação de óleo, colocação da tela de aço e espaçadores plásticos.

Figura A-2: Colocação de concreto no molde metálico.

Figura A-3: Vibração do conjunto molde, tela e concreto em mesa vibratória.

Figura A-4: Cura do substrato padrão no molde, por 24 horas.

Figura A-5: Desmoldagem do substrato padrão após 24 horas da confecção.

2 CORTE DO PORCELANATO

O corte do porcelanato foi realizado utilizando-se furadeira de coluna da marca HILT, onde foi acoplada a serra copo diamantada produzida especificamente para a pesquisa por fabricante de produtos diamantados. A furadeira de coluna foi a mais adequada, pois permite que a broca (tipo serra-copo) incida perpendicularmente à superfície do porcelanato, além de possuir o jato de água que atua no interior da broca para refrigerá-la.

Sendo o porcelanato um material com alta dureza, atentou-se para que o tardo não fosse danificado no momento do corte, pois é a área que estará em contato com a argamassa. Assim, a seleção da broca apropriada e da furadeira adequada foram de extrema importância. A seguir encontram-se descritas as instruções para utilização de brocas diamantadas para pétrees, conforme especificações do fabricante disponíveis na homepage da empresa (<http://www.dinser.com.br/dinser/brocap/brocap.htm>).

Tabela A-1: Como eliminar defeitos das brocas diamantadas para pétrees.

DEFEITOS	MOTIVOS	SOLUÇÕES
Aquecimento excessivo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ perda de corte. ▪ liga dura. ▪ a máquina gira a mais ou menos R.P.M. que as indicadas. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ afiar a broca com abrasivo. ▪ trocar a broca. ▪ regular as R.P.M. da máquina.
Vibração	<ul style="list-style-type: none"> ▪ broca empenada. ▪ eixo da máquina excêntrico. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ trocar a broca. ▪ consertar a máquina.
Lasca ou quebra do material a ser cortado	<ul style="list-style-type: none"> ▪ broca com liga dura. ▪ máquina gira com mais R.P.M. que a indicada. ▪ material a ser cortado diferente da broca indicada. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ afiar a broca com abrasivo. ▪ baixar as R.P.M. da máquina. ▪ escolher o tipo de broca correta.

Continuação da tabela anterior.

Trincas produzidas no corpo da broca	<ul style="list-style-type: none"> ▪ aquecimento excessivo. ▪ Corpo fatigado. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ aumentar a refrigeração. ▪ trocar a broca.
Baixo rendimento	<ul style="list-style-type: none"> ▪ broca com liga muito mole para o tipo de material cortado. ▪ falta refrigeração. ▪ máquina com baixa velocidade. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ trocar a broca por uma liga mais dura. ▪ refrigerar a broca. ▪ aumentar as R.P.M. da máquina.
Broca faz muito barulho	<ul style="list-style-type: none"> ▪ quebra da camada diamantada. ▪ término do diamante. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ consertar a broca quando segmentada. ▪ Trocar a broca.
Broca solta faísca	<ul style="list-style-type: none"> ▪ liga muito dura. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Usar broca de liga indicada para o material a ser cortado.

Fonte: <http://www.dinser.com.br/dinser/brocap/brocap.htm>; 18/03/03; 16:45.

Anexo B

ANEXO B: Análise de Variância para o estudo da influência das adições de sílica ativa e polímero na resistência de aderência das argamassas.

1. OBJETIVOS

A análise presente visa comparar estatisticamente a combinação entre três níveis de sílica ativa e cinco níveis de polímero utilizados na composição de argamassa com o objetivo final de determinar, caso exista interação entre os níveis de sílica ativa e os níveis de polímero, qual resulta em uma maior aderência, caso não exista interação, determinar quais fatores isoladamente são importantes e em quais níveis obtêm-se as melhores respostas. Também se deseja comparar esses resultados com a argamassa comercial.

2. DELINEAMENTO

O delineamento resultou em experimento fatorial com medidas repetidas, não balanceado e de efeitos fixos.

Níveis de sílica ativa testados:

- 1 – 5%;
- 2 – 10%;
- 3 – 15% .

Níveis de polímero testados:

- 1 – 0%;
- 2 – 5%;
- 3 – 10% ;
- 4 – 15%;
- 5 – 20%.

Argamassa comercial testada:

3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Figura B-1: Valores de resistência de aderência para as argamassas conforme as adições de sílica ativa (S) e polímero (P).

Figura B-2: Valores de resistência de aderência para as argamassas conforme as adições de sílica ativa (S) e polímero (P).

Tabela B-1: Estatística descritiva dos dados.

silica	polimero	aderência média	desvio-padrão	N
5%	0%	1,28	0,25	7
5%	5%	0,40	0,23	9
5%	10%	0,83	0,14	10
5%	15%	1,45	0,23	11
5%	20%	1,70	0,24	11
10%	0%	1,03	0,25	6
10%	5%	0,91	0,11	7
10%	10%	1,52	0,36	10
10%	15%	1,71	0,35	9
10%	20%	1,83	0,42	7
15%	0%	1,44	0,42	8
15%	5%	1,27	0,28	7
15%	10%	1,76	0,32	6
15%	15%	1,12	0,23	6
15%	20%	1,39	0,35	6
argamassa comercial		média	desvio-padrão	N
		1,24	0,14	10

Tabela B-2: Análise de variância dos resultados.

Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Sílica	2	1,99	0,98	11,86	<,0001
Polímero	4	7,55	1,89	22,73	<,0001
Sílica*Polímero	8	7,12	0,89	10,72	<,0001

O gráfico acima indica a presença de interação, que foi confirmada pela Análise de Variância (p-valor<0.0001). Assim a análise não pode considerar os efeitos sílica e polímero separadamente. Para buscar a melhor combinação entre os fatores foi realizado o teste de Duncan para comparações múltiplas de médias.

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.							
Agrupamento de Duncan				Média	N	Sílica	Polímero
		A		1,83	7	10%	20%
		A					
B		A		1,76	6	15%	10%
B		A					
B		A	C	1,71	9	10%	15%
B		A	C				
B		A	C	1,70	11	5%	20%
B		A	C				
B	D	A	C	1,52	10	10%	10%
B	D		C				
B	D	E	C	1,45	11	5%	15%
B	D	E	C				
B	D	E	C	1,44	8	15%	0%
	D	E	C				
	D	E	C	1,40	6	15%	20%
	D	E					
F	D	E		1,28	7	5%	0%
F	D	E					
F	D	E		1,27	7	15%	5%
F		E					
F		E	G	1,12	6	15%	15%
F			G				
F			G	1,03	6	10%	0%
			G				
			G	0,91	7	10%	5%
			G				
			G	0,83	10	5%	10%
		H		0,40	9	5%	5%

Na tabela de comparações múltiplas de Duncan observa-se que a aderência média da argamassa 10% sílica e 20% polímero não é diferente das aderências médias das argamassas 15% sílica e 10% polímero, 10% sílica e 15% polímero, 5% sílica e 20% polímero e 10% sílica e 10% polímero, mas a aderência média da argamassa 10% sílica e 20% polímero é diferente das aderências médias das demais argamassas testadas.

Determinada a melhor combinação dos níveis de sílica e polímero que resulta na maior aderência média, verificou-se qual o seu desempenho em relação à argamassa comercial.

Teste t para igualdade de médias – comparação entre as argamassas comercial e 10% sílica/20% polímero		
GL	T	Pr > T
6,922	3,673	0,008

Pelo teste t acima verifica-se que as aderências médias não são iguais (p-valor=0,008) e portanto a aderência média da argamassa 10% sílica e 20% polímero é superior a aderência média da argamassa comercial.

4. CONCLUSÃO

Na análise da combinação entre os três níveis de sílica ativa e os cinco níveis de polímero utilizados na composição da argamassa constatou-se que há interação entre os níveis da sílica e do polímero.

A argamassa de composição 5% sílica e 5% polímero apresenta aderência média inferior as demais combinações de sílica e polímero testadas.

A argamassa de composição 10% sílica e 20% polímero apresenta aderência média superior a aderência média da argamassa comercial.

5. APÊNDICE

● Transformações na Escala de Resposta

Transformações na escala de resposta para verificar se a interação permanece significativa:

- $y' = \sqrt{y}$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Sílica	2	0,54	0,27	16,90	<,0001
Polímero	4	1,79	0,45	28,21	<,0001
Sílica*Polímero	8	1,69	0,21	13,35	<,0001

- $y' = y^2$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Sílica	2	10,12	5,06	6,76	0,002
Polímero	4	45,32	11,33	15,13	<,0001
Sílica*Polímero	8	44,91	5,61	7,50	<,0001

- $y' = \log(y)$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Sílica	2	0,52	0,26	22,93	<,0001
Polímero	4	1,47	0,37	32,74	<,0001
Sílica*Polímero	8	1,47	0,18	16,38	<,0001

- $y' = \frac{1}{y}$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Sílica	2	7,14	3,57	24,14	<,0001
Polímero	4	15,52	3,88	26,23	<,0001
Sílica*Polímero	8	20,69	2,59	17,49	<,0001

Através das tabelas apresentadas acima, verifica-se que a interação permanece significativa, pois em todas as transformações realizadas na escala de resposta o p-valor $< 0,0001$. Assim foi utilizada a escala de resposta original.

● Adequabilidade do Modelo

P-valor = 0.765, portanto os resíduos apresentam distribuição normal.

Pelos testes de Bartlett e Levene, com p-valores iguais a 0.096 e 0.294 existe homogeneidade nas variâncias.

Pode-se observar pelos gráficos acima que o modelo é adequado, já que atende às suposições de normalidade, homocedasticidade e independência nos resíduos.

Anexo C

ANEXO C: Análise de Variância para o estudo da influência do percentual de sílica ativa, percentual de polímero e tipo de cura na resistência de aderência de argamassas.

1. OBJETIVOS

Comparar estatisticamente a combinação entre dois níveis de sílica ativa (5% e 10%), dois níveis de polímero (5,2% e 10,4%), utilizados na composição de argamassa, em diferentes condições de cura (normal, em estufa e imersa). O objetivo é determinar, caso exista interação entre os níveis de sílica ativa, os níveis de polímero e as condições de cura, qual resulta em uma maior aderência, caso não exista interação, determinar quais fatores isoladamente são importantes e em quais níveis obtêm-se as melhores respostas de aderência.

2. DELINEAMENTO

O delineamento caracteriza-se por se tratar de experimento fatorial com medidas repetidas, não balanceado e de efeitos fixos.

Níveis de sílica ativa testados:

- 1 – 5%;
- 2 – 10%.

Níveis de polímero testados:

- 1 – 5,2%;
- 2 – 10,4%.

Condições de cura testadas:

- 1 – Normal;
- 2 – Imersa;
- 3 – Em estufa.

3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Figura C-1: Valores de resistência de aderência para as argamassas com adição de sílica ativa (SA) e polímero (P), sob diferentes tipos de cura.

Na análise do gráfico observa-se que o comportamento da resistência de aderência à tração nas três combinações de sílica e polímero não é o mesmo para os três tipos de cura testados, o que indica que há presença de interação entre os fatores sílica, polímero e cura.

Tabela C-1: Estatística descritiva dos dados

Silica - %	Polímero - %	Cura	N	Média	Desvio-padrão
5	5,2	Estufa	6	1,930	0,220
5	5,2	Imersa	6	1,490	0,251
5	5,2	Normal	10	0,831	0,141
5	10,4	Estufa	6	2,005	0,392
5	10,4	Imersa	6	2,096	0,222
5	10,4	Normal	10	1,743	0,214
10	5,2	Estufa	6	1,703	0,451
10	5,2	Imersa	6	1,592	0,207
10	5,2	Normal	10	1,518	0,359
10	10,4	Estufa	6	2,313	0,286
10	10,4	Imersa	6	1,585	0,325
10	10,4	Normal	7	1,834	0,415

Tabela C-2: Análise de variância dos resultados

Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	1	0,115	0,115	1,280	0,261
polimero	1	3,554	3,554	39,740	<,0001
silica*polimero	1	0,256	0,256	2,860	0,095
cura	2	3,697	1,848	20,670	<,0001
silica*cura	2	1,324	0,662	7,400	0,001
polimero*cura	2	0,449	0,224	2,510	0,089
silica*polimero*cura	2	1,388	0,694	7,760	0,001
R ² = 0,66					

Através da análise de variância, verifica-se a presença de interação entre os fatores percentual de sílica, percentual de polímero e tipo de cura (p-valor=0.001). Assim a análise da resistência de aderência à tração não pode considerar os efeitos do percentual de sílica, do percentual de polímero e condição de cura isoladamente. Para buscar a melhor combinação entre os fatores foi realizado o teste de Tukey para comparações múltiplas de médias. A variabilidade explicada pelo modelo foi de 66%.

Comparações Múltiplas – significância de 5%							
Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.							
Agrupamento de Tukey			Média	N	Sílica - %	Polímero - %	Cura
	A		2,313	6	10	10,4	Estufa
	A						
B	A		2,096	6	5	10,4	Imersa
B	A						
B	A	C	2,005	6	5	10,4	Estufa
B	A	C					
B	A	C	1,930	6	5	5,2	Estufa
B	A	C					
B	A	C	1,834	7	10	10,4	Normal
B		C					
B		C	1,743	10	5	10,4	Normal
B		C					
B		C	1,703	6	10	5,2	Estufa
B		C					
B		C	1,592	6	10	5,2	Imersa
B		C					
B		C	1,585	6	10	10,4	Imersa
		C					
		C	1,518	10	10	5,2	Normal
		C					
		C	1,490	6	5	5,2	Imersa
	D		0,831	10	5	5,2	Normal

Na tabela de comparações múltiplas de Tukey observa-se que a resistência de aderência à tração média da argamassa 5% sílica e 5,2% polímero em cura normal é significativamente inferior as demais. Também se observa que a resistência de aderência à tração média da argamassas 10% sílica, 10,4% polímero em cura em estufa e 5% sílica, 10,4% polímero em cura imersa são significativamente superiores as argamassas com 10% sílica, 5,2% polímero e cura normal e com 5% sílica, 5,2% polímero e cura imersa.

4. CONCLUSÃO

Na análise da combinação entre os dois níveis de sílica ativa e os dois níveis de polímero, utilizados na composição da argamassa, em três diferentes tipos de cura, constatou-se que há interação entre os fatores % sílica, % polímero e tipo de cura.

A argamassa com 5% sílica e 5,2% polímero em cura normal apresenta resistência de aderência a tração média inferior as demais.

As argamassas 10% sílica, 10,4% polímero em cura em estufa e 5% sílica, 10,4% polímero em cura imersa apresentam resistências médias superiores as argamassas com 10% sílica, 5,2% polímero e cura normal e com 5% sílica, 5,2% polímero e cura imersa.

5. APÊNDICE

• Transformações na Escala de Resposta

Transformações na escala de resposta para verificar se a interação permanece significativa:

- $y' = \sqrt{y}$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	1	0.025	0.025	1.860	0.177
polimero	1	0.562	0.562	42.020	<.0001
silica*polimero	1	0.059	0.059	4.400	0.039
cura	2	0.604	0.302	22.560	<.0001
silica*cura	2	0.238	0.119	8.900	0.000
polimero*cura	2	0.115	0.058	4.300	0.017
silica*polimero*cura	2	0.234	0.117	8.750	0.000

- $y' = y^2$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	1	0.791	0.791	0.680	0.412
polimero	1	39.596	39.596	34.070	<.0001
silica*polimero	1	1.177	1.177	1.010	0.318
cura	2	40.485	20.242	17.420	<.0001
silica*cura	2	12.224	6.112	5.260	0.007
polimero*cura	2	1.508	0.754	0.650	0.526
silica*polimero*cura	2	14.437	7.219	6.210	0.003

- $y' = \log(y)$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Silica	1	0.017	0.017	2.690	0.105
Polimero	1	0.280	0.280	43.340	<.0001
silica*polimero	1	0.041	0.041	6.360	0.014
Cura	2	0.315	0.158	24.410	<.0001
silica*cura	2	0.137	0.069	10.620	<.0001
polimero*cura	2	0.087	0.043	6.730	0.002
silica*polimero*cura	2	0.128	0.064	9.870	0.000

- $y' = \frac{1}{y}$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Silica	1	0.091	0.091	4.960	0.029
Polimero	1	0.745	0.745	40.540	<.0001
silica*polimero	1	0.193	0.193	10.530	0.002
Cura	2	0.960	0.480	26.110	<.0001
silica*cura	2	0.502	0.251	13.660	<.0001
polimero*cura	2	0.454	0.227	12.360	<.0001
silica*polimero*cura	2	0.438	0.219	11.910	<.0001

Através das tabelas apresentadas acima, verifica-se que a interação permanece significativa, pois em todas as transformações realizadas na escala de resposta o p-valor < 0,05. Assim foi utilizada a escala de resposta original.

● Adequabilidade do Modelo

Pelo teste de Anderson-Darling para normalidade dos resíduos, p-valor = 0.132 e portanto os resíduos apresentam distribuição normal.

Pelo teste de Levene, com p-valor = 0.569, existe homogeneidade nas variâncias. Portanto, pelo gráfico acima e pelos testes realizados o modelo é adequado, já que atende às suposições de normalidade, homocedasticidade e independência nos resíduos.

Anexo D

ANEXO D: Análise de Variância para o estudo da influência do percentual de sílica ativa e tipo de cura na resistência de aderência de argamassas.

1. OBJETIVOS

Comparar estatisticamente a combinação entre três níveis de sílica ativa (5%, 10% e 15%), utilizados na composição de argamassa, em diferentes condições de cura (normal, em estufa e imersa). É importante determinar, caso exista interação entre os níveis de sílica ativa e as condições de cura, qual resulta em uma maior aderência; caso não exista interação, determinar quais fatores isoladamente são importantes e em quais níveis obtêm-se as melhores respostas de aderência.

2. DELINEAMENTO

Experimento fatorial com medidas repetidas, não balanceado e de efeitos fixos.

Níveis de sílica ativa testados:

- 1 – 5%;
- 2 – 10%;
- 3 – 15%.

Condições de cura testadas:

- 1 – Normal;
- 2 – Imersa;
- 3 – Em estufa.

3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Figura D-1: Valores de resistência de aderência para as argamassas conforme as adições de sílica ativa e tipo de cura.

Na análise do gráfico observa-se que o comportamento da resistência de aderência à tração nos três níveis de sílica não é o mesmo para os três tipos de cura testados, o que indica presença de interação entre os fatores sílica e cura.

Tabela D-1: Estatística descritiva dos dados.

Silica - %	Cura	N	Média	Desvio-padrão
5	Imersa	6	1,369	0,316
5	Estufa	6	0,723	0,153
5	Normal	7	1,285	0,249
10	Imersa	8	1,624	0,485
10	Estufa	6	0,823	0,229
10	Normal	6	1,031	0,253
15	Imersa	6	1,143	0,332
15	Estufa	6	0,707	0,188
15	Normal	8	1,438	0,417

Tabela D-2: Análise de variância dos resultados.-

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	2	0,039	0,020	0,190	0,827
cura	2	4,099	2,050	19,840	<,0001
silica*cura	4	1,374	0,343	3,330	0,017

$$R^2 = 0,53$$

Através da análise de variância, verifica-se a existência de interação entre os fatores: percentual de sílica e condição de cura ($p=0,017$). Assim a análise da resistência de aderência à tração não pode considerar os efeitos do percentual de sílica e da condição de cura separadamente. Para buscar a melhor combinação entre os fatores foi realizado o teste de Tukey para comparações múltiplas de médias.

A variabilidade explicada pelo modelo foi de 53%.

Comparações Múltiplas – significância de 5%							
Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.							
Agrupamento de Tukey				Média	N	Sílica - %	Cura
		A		1,624	8	10	Imersa
		A					
B		A		1,438	8	15	Normal
B		A					
B		A	C	1,369	6	5	Imersa
B		A	C				
B	D	A	C	1,285	7	5	Normal
B	D	A	C				
B	D	A	C	1,144	6	15	Imersa
B	D		C				
B	D		C	1,031	6	10	Normal
	D		C				
	D		C	0,823	6	10	Estufa
	D						
	D			0,723	6	5	Estufa
	D						
	D			0,707	6	15	Estufa

Na tabela de comparações múltiplas de Tukey observa-se que a resistência de aderência à tração média da argamassa 10% se sílica com cura imersa é significativamente superior a das argamassas:

- 10% sílica e cura normal;
- 10% sílica e cura em estufa;

- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

Também se observa que a resistência de aderência à tração média da argamassa com 15% sílica e cura normal é significativamente superior a das argamassas:

- 10% sílica e cura em estufa;
- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

E que a resistência de aderência à tração média da argamassa 10% sílica com cura em estufa é significativamente superior a das argamassas:

- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

4. CONCLUSÃO

Na análise dos dois níveis de sílica ativa utilizados na composição da argamassa e dos três diferentes tipos de cura, constatou-se que há interação entre os fatores % sílica e tipo de cura.

A resistência de aderência à tração média da argamassa 10% sílica com cura imersa é superior a das argamassas:

- 10% sílica e cura normal;
- 10% sílica e cura em estufa;
- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

A resistência de aderência à tração média da argamassa com 15% sílica e cura normal é superior a das argamassas:

- 10% sílica e cura em estufa;
- 5% sílica e cura em estufa;
- 15% sílica e cura em estufa.

A resistência de aderência à tração média da argamassa 10% sílica com cura em estufa é superior a das argamassas:

- 5% sílica e cura em estufa;

- 15% sílica e cura em estufa.

5. APÊNDICE

• Transformações na Escala de Resposta

Transformações na escala de resposta para verificar se a interação permanece significativa:

- $y' = \sqrt{y}$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	2	0.009	0.005	0.230	0.798
cura	2	0.965	0.483	24.020	<.0001
silica*cura	4	0.259	0.065	3.230	0.020

- $y' = y^2$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	2	0.374	0.187	0.210	0.810
cura	2	21.602	10.801	12.190	<.0001
silica*cura	4	11.224	2.806	3.170	0.021

- $y' = \log(y)$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	2	0.008	0.004	0.290	0.751
cura	2	0.721	0.361	27.430	<.0001
silica*cura	4	0.156	0.039	2.960	0.029

- $y' = \frac{1}{y}$:

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
silica	2	0.062	0.031	0.410	0.664
cura	2	4.348	2.174	28.970	<.0001
silica*cura	4	0.619	0.155	2.060	0.100

Através das tabelas apresentadas acima, verifica-se que a interação permanece significativa, pois em todas as transformações realizadas na escala de resposta o p-valor $\leq 0,10$. Assim foi utilizada a escala de resposta original.

● Adequabilidade do Modelo

Pelo teste de Anderson-Darling, para normalidade dos resíduos, p-valor = 0.605 e assim os resíduos apresentam distribuição normal.

Pelo teste de Levene, com p-valor = 0.245, existe homogeneidade nas variâncias.

Portanto, pelo gráfico acima e pelos testes realizados o modelo é adequado, já que atende às suposições de normalidade, homocedasticidade e independência nos resíduos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFRIDI, M. U. K.; DEMURA, K.; IQBAL, M. Z. A note on the formation of Ca(OH)_2 crystals in polymer-modified mortars. Cement and Concrete Research, vol. 23, p. 484-485, 1993.

AFRIDI, M. U. K.; OHAMA, Y.; IQBAL, M. Z.; DEMURA, K. Behavior of Ca(OH)_2 in polymer-modified mortars. The international Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, vol. 11, n. 4, p. 235-244, 1989.

AFRIDI, M. U. K.; OHAMA, Y.; IQBAL, M. Z.; DEMURA, K. Morfology of Ca(OH)_2 in polymer-modified mortars and effect of freezing and thawing action on its stability. Cement and Concrete Composites, vol. 12, p. 163-173, 1990.

AÏTCIN, PIERRE-CLAUDE *Concreto de Alto Desempenho*. São Paulo, PINI, 2000.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE State-of-the-Art Report on Polymer-Modified Concrete. ACI Committee 548.3R-95, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. 580-93. Standard Test Method for Flexural Strength and Modulus of Elasticity of Chemical-Resistant Mortars, Grouts, Monolithic Surfacing, and polymer Concretes.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7217 – Determinação da composição granulométrica dos agregados. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9776 – Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco Chapman. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 14081 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Especificação, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 14082 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Execução do substrato padrão e aplicação de argamassa para ensaios, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 14083 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Determinação do tempo em aberto, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 14084 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Determinação da resistência de aderência, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 14085 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas de cerâmica: Determinação do deslizamento, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 7222: Argamassa e concreto: determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.

_____. NBR 13277: Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos - determinação da retenção de água. Rio de Janeiro, 1995.

_____. NBR 13279: Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1995.

ATZENI, C.; MANTEGAZZA, G.; MASSIDDA, L.; SANNA, U. Combined effect of superplasticizer and acrylic latex in cement mortars with and without silica fume. Proc. 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE OTTAWA, Canada. ACI, Detroit, SP 119-24, p. 457-470, 1989.

BARROS, M. S. B.; SABBATINI, F. H. Produção de revestimentos cerâmicos para paredes de vedação em alvenaria: Diretrizes Básicas. São Paulo, 2001.

BAUER, R. Descolamentos em revestimentos cerâmicos, análises e recomendações. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS. Anais, Goiânia, UFG/ANTAC. p. 193-202, 1995.

BEELDENS, A.; GEMERT, D. V.; OHAMA, Y. Integrated model of structure formation in polymer modified concrete. In: PROCEEDINGS OF THE 11 INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), Durban, South Africa, May 11-16, 2003.

BENINGFIELD, N. Air entrainment of mortar. In: INTERNATIONAL BRICK AND BLOCK MASONRY CONFERENCE, 8TH, Dublin, Sept. 19-21, Proceedings. London, Elsevier, v.1, p. 119-129, 1988.

BENTS, D. P. & STUTZMAN, P. E. Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume. Cement and Concrete Research, vol. 24, N 6, p. 1044-1050, 1994.

BENTUR, A.; ALEXANDER, M. G. A review of the work of the RILEM TC 159-ETC: Engineering of the interfacial transition zone in cementitious composites. Materials and Structures, vol. 33, march, p. 82-87, 2000.

BIFFI, G. *Gres Porcellanato – Tecnologia, produzione, mercato* - Gruppo Editoriale Faenza. Faenza/Itália, 1994.

BRANDT E. The interrelation between performance and service life of building products. In: MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR SUSTAINABLE CONSTRUCTION - CONSTRUCTION AND THE ENVIRONMENT. CIB World Building Congress, 7-12 June, 1998.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. Glossary of building and civil engineering terms - general and miscellaneous - parts of construction works - walls and cladding - BS 6100, London, 1992.

CAMPANTE, E. F. *Metodologia de diagnóstico, recuperação e prevenção de manifestações patológicas em revestimentos cerâmicos de fachada*. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 407p, 2001.

CAMPANTE, E. F.; SABBATINI, F. H. Durabilidade de revestimentos cerâmicos de fachada. In: V CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DE LAS CONSTRUCCIONES. Montevideo, 1999.

CANDIA, M. C. *Contribuição ao estudo das técnicas de preparo da base no desempenho dos revestimentos de argamassa*. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 198p, 1998.

CARASEK, H. *Aderência de argamassas à base de cimento Portland a substratos porosos – Avaliação dos fatores intervenientes e contribuição ao estudo do mecanismo de ligação*. Tese (doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 285p, 1996.

CHAKRABORTY, A. K.; DUTTA, S. C.; SEN P.; RAY, I. Improved performance of silica fume modified mortar due to addition of polymer emulsions. Journal of Polymer Materials, 17(1), pp. 53-62, march, 2000.

CHANDRA, S.; FLODIN, P. Interactions of polymers and organic admixtures on Portland cement hydration. Cement and Concrete Research, vol 17, p. 875-890, 1987.

CHEW, M. Y. L. Factors affecting ceramic tile adhesion for external cladding. Construction and Building Materials 13, pp. 293-296, 1999.

COLLEPARDI, M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. Cement and Concrete Composites 20, pp. 103-112, 1998.

COMYN, J. Adhesion Science. The Royal Society of Chemistry, 1997.

CUNHA, E. C. Projeto e execução de fachadas com porcelanato. Relatório de Qualificação (mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, 2000.

DAL MOLIN, D. C. C. *Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssilica*. Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1995.

DWECK, J. et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. Thermochimica Acta 346, p. 105-113, 2000.

DONDI, M.; ERCOLANI, G.; MELANDRI, C.; MINGAZZINI, C.; MARSIGLI, M. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties - Interceram, vol 48, n2, p. 75-83, 1999.

FIORITO, A. J. S. I. *Manual de argamassas e revestimentos: estudos e procedimentos de execução*. Pini, 1994.

FORDHAM, C. J.; SMALLEY, I. J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. Cement and Concrete Research, vol. 15, p. 141-144, 1985.

FOWLER, D. W. Polymers in concrete: a vision for the 21st century. Cement and Concrete Composites 21, pp. 449-452, 1999.

GAO, X. F. et al. Analysis of the infrared spectrum and microstructure of hardened cement paste. Cement and Concrete Research 29, p. 805-812, 1999.

GAO J. M.; QIAN C. X.; WANG B.; MORINO, K. Experimental study on properties of polymer-modified cement mortars with silica fume. Cement and Concrete Research 32, pp. 41-45, 2002.

GOLDBERG, R. P. Architectural detailing of direct adhered ceramic tile façades. In: WORLD CONGRESS ON QUALITY OF CERAMIC TILES, Castellon. Qualicer 98. V2, p. GII – 201-222, 1998.

GOLDSTEIN, JOSEPH I, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists and geologists*: New York, Plenum, 1992.

GROOT, C. J. W. P. Aspects of mortar-brick bond. In: INTERNATIONAL BRICK AND BLOCK MASONRY CONFERENCE, 8TH, Dublin, sept. 19-21, Proceedings. London, Elsevier, v.1, p. 175-181, 1988.

HANEHARA, S.; YAMADA, K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. Cement and Concrete Research 29, p.1159–1165, 1999.

HECK, C. Gres porcelanato - Cerâmica Industrial, 01(04/05), ag/dez, p. 21-24, 1996.

JANOTKA, I.; MANDEJOVA, J.; STEVULA, L.; FRT'ALOVA, D. M. Behaviour of Ca(OH)₂ in the presence of the set styrene-acrylate dispersion. Cement and Concrete Research v.26, n. 11, p. 1727-1735, 1996.

JUNG, E. The binding between mortar and brick. In: INTERNATIONAL BRICK AND BLOCK MASONRY CONFERENCE, 8TH, Dublin, sept. 19-21, Proceedings. London, Elsevier, v.1, p. 182-193, 1988.

KHAYAT, K.H.; AİTCIN, P. C. Silica fume in concrete: an overview. In: FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. Proceedings Fourth International Conference, Istanbul, Turkey. Volume II. ACI, SP-132, 1992.

KIM, JAE-HO; ROBERTSON, R. E.; Effects of poly(vinyl alcohol) on aggregate-paste bond strength and the interfacial transition zone. Advanced Cement Based Materials 8, p. 66-76, 1998.

KIM, JAE-HO; ROBERTSON, R. E.; NAAMAN, A. E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)-modified mortar and concrete. Cement and Concrete Research 29, p. 407-415, 1999.

KINLOCH, A. J. *Adhesion and Adhesives Science and Technology*. London, New York, Chapman and Hall.

KJELSEN, K. O.; ATLASSI, E. H. Pore structure of cement silica fume systems – presence of hollow-shell pores. Cement and Concrete Research, vol 29, p.133-142, 1999.

KJELSEN, K.O.; WALLEVIK, O.H.; FJÄLLBERG, L. Microstructures and microchemistry of the paste-aggregate interfacial transition zone of highperformance concrete. Advances in Cement Research, v.10, n.1, p.33-40, 1998.

KUHLMANN, L. A.; WALTERS, D. G. Polymer-modified hydraulic-cement mixtures. STP 1176. ASTM Publication Code Number, 1993.

LARBI, J. A.; BIJEN, J. M.J.M. Interaction of polymers with Portland cement during hydration: A study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems. Cement and Concrete Research, vol. 20, p. 139-147, 1990.

LAVELLE, J. Acrylic latex-modified portland cement. ACI Materials Journal, vol 85, no1, jan/feb, 1988.

LAWRENCE, S. J.; CAO, H. T. Microstructure of the interface between brick and mortar. In: INTERNATIONAL BRICK AND BLOCK MASONRY CONFERENCE, 8TH, Dublin, sept. 19-21, Proceedings. London, Elsevier, v.1, p. 194-204, 1988.

LAWES, G. *Scanning E Microscopy and X-Ray Microanalysis*. John Wiley & Sons, 1987.

LI, Y., LANGAN, B. W., WARD, M. A. The strength and microstructure of high strength paste containing silica fume. Cement, Concrete and Aggregates, vol. 18, n. 2, p. 112-117, 1996.

LILKOV, V., DIMITROVA, E.; PETROV, O. Hydration process of cement containing fly-ash and silica fume: the first 24 hours. Cement and Concrete Research, vol. 27, n. 4, p. 577-588, 1997.

LORDSLEEM Jr., A. C.; SOUZA, J.C.; MEDEIROS, J. S.; SABBATINI, F. H. Resistência de aderência de revestimentos cerâmicos. In: II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, Salvador. p. 259-270, 1997.

MACIEL, L. L. *Revestimentos argamassados de base para pintura*. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1997.

MACIEL, L. L.; HIRONAKA, O. I.; MEDEIROS, J. S.; SABBATINI, F. H. Estudo das propriedades das argamassas colantes: deslizamento e tempo em aberto. In:

II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, Salvador. p. 246-257, 1997.

MALE, P. Properties of microsilica concrete. Concrete v.23, n. 8, p. 31-34, sept. 1989.

MALHOTRA, V. M. et al. Role of sílica fume in concrete. In: Advances in concrete technology. Proceedings: CANMET, p. 925-991, 1992.

MARUSIN, S. L. Sample preparation – the key to SEM studies of failed concrete. Cement & Concrete Composites 17, p. 311-318, 1995.

MEDEIROS, J. S.; SABBATINI, F. H. Designing ceramic tile building façades. In: WORLD CONGRESS ON QUALITY OF CERAMIC TILES, Castellon. Qualicer 98. V2, p. GII –83-100, 1998.

MEDEIROS, J. S.; SABBATINI, F. H.; AKIAMA, S. Y. Flexibility of adhesive mortars: an experimental study. In: WORLD CONGRESS ON QUALITY OF CERAMIC TILES, Castellon. Qualicer 98. V2, p. GII – 3-11, 1998.

MEDEIROS, J. S. *Tecnologia e projeto de revestimentos cerâmicos de fachadas de edifícios*. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 458p, 1999.

MEHTA, P. K. & MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo, Pini, 1994.

MELO, A. B de; (2000) – *Influência da cura térmica sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland*. Tese (doutorado), Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, São Carlos, 2000.

MENEGAZZO, A. P. M. *Estudo da correlação entre matérias-primas, processo de fabricação e propriedades de revestimentos cerâmicos do tipo grês-porcelanato*. Relatório de Qualificação (doutorado). Comissão Nacional de Energia Nuclear- IPEN – SP, 2000.

MONTEIRO, P. J. M. *Caracterização da microestrutura do concreto: fases e interfaces; aspectos de durabilidade e microfissuração*. Tese de livre docência, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1993.

Mundo Cerâmico Show Room (1996) - Revista, junho, p.16,ano 1, n 11, MENASCE.

NACHBAUR, L.; MUTIN, J. C.; NONAT, A.; CHOPLIN, L. (2001) - Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. Cement and Concrete Research, p. 183-192, 2001.

OHAMA, Y. Recent progress in concrete-polymer composites. Advanced Cement Based Materials, 5, p. 31-40, 1997.

OHAMA, Y. Polymer based admixtures. Cement and Concrete Composites 20, p. 189-212, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. Grês porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. Cerâmica Industrial 3, maio/junho, p 34-41, 1998.

OLLITRAULT-FICHET, R.; GAUTIER, C.; CLAMEN, G.; BOCH, P. Microstructural aspects in a polymer-modified cement. Cement and Concrete Research, vol 28, n12, pp. 1687-1693, 1998.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. *Técnicas de análise microestrutural*. Ed hemus, 1985.

PAULON, A, V. *Estudos da microestrutura da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado*. Tese (doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 190p, 1991.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy*, Saunders Golden Sunburst Series, 1996.

PINTO, R. C. A.; HOVER, K. Superplasticizer and Silica Fume Addition Effects on Heat of Hydration of Mortar Mixtures with Low Water-Cementitious Materials Ratio. American Concrete Institute. Materials Journal, vol. 96 no.5, sep-oct., 1999.

RADOMIR, J. F.; VLASTIMIR, S. R. Experimental Research on Polymer Modified Concrete. ACI Materials Journal, vol 95 no 4 july-aug, 1998.

RAY, I.; GUPTA A. P.; BISWAS, M. Physicochemical studies on single and combined effects of latex and superplasticiser on Portland cement mortar. Cement and Concrete Composites 18, p. 343-355, 1996.

RAYMOND, A. C.; HOVER K. Mercury Porosimetry of Cement-Based Materials and Associated. ACI Materials Journal, vol 90, n° 2, march-april, 1993.

RIUNNO, V.; MURELLI, P. Cuan flexibles son los morteros “flexibles”? In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERAMICO, 2, Castellón. Qualicer, p. 475-493, 1992.

ROMAN, L. M. F. et al. Análise da resistência de aderência em sistemas de revestimentos cerâmicos submetidos a ciclos higrotérmicos. In: VIII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, ENTAC, 2000.

ROSSIGNOLO, J. A. *Concreto leve de alto desempenho modificado com sb para pré-fabricados esbeltos – dosagem, produção, propriedades e microestrutura*. Tese (doutorado), Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 211 p, 2003.

SABBATINI, F. H.; BARROS M. M. S. B. Recomendações para execução de revestimentos de argamassas para paredes de vedação e tetos. São Paulo, convênio EPUSP/ – ENCOL (documento 1.F), 1988.

SABBATINI, F. H.; BARROS M. M. S. B. Recomendações para a produção de revestimentos cerâmicos para paredes de vedação em alvenaria. São Paulo, convênio EPUSP/CPQDCC – ENCOL (relatório técnico R6-06/90), 1990.

SAINZ, J. G.; RIPOLLÉS, R. R. Controles de laboratório para o grês porcelanato - Cerâmica e Informação - n.5, p.25-64, jul/ag, 1999.

SAKAI, E.; SUGITA, J. Composite mechanism of polymer modified cement. Cement and Concrete Research, vol. 25, n. 1, p. 127-135, 1995.

SARKAR, S., AITICIN, P. C.; DJELLOULI, H. Synergistic roles of slag and silica fume in very high strength concrete. Cement, concrete and aggregates, vol.12, n1, p. 800-808, 1990.

SCHULZE, J. Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars. Cement and Concrete Research 29, pp. 909–915, 1999.

SCRIVENER, K. L. The Microstructure of concrete. Materials Science of Concrete I. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.

SCRIVENER, K. L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. Cement and Concrete Composites, 26, pp. 935-945, 2004.

SELMO, S. M. S. *Dosagem de argamassas de cimento Portland e cal para revestimento externo de fachada de edificios*. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 206p, 1989.

SHI, C.; XIE, P. Interface between cement paste and quartz sand in alkali-activated slag mortars. Cement and Concrete Research, vol. 28, n.6, p. 887-896, 1998.

SILVA, D. A. *Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento portland*. Tese (Doutorado), UFSC, Florianópolis, SC. 209 p, 2001.

SILVA, D. A.; ROMAN, H. R.; GLEIZE, P. J. P. (2002) – Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating portland cement. Cement and Concrete Research, vol. 32, p. 1383-1390, 2002.

SILVA, I. J. *Contribuição ao estudo dos concretos de elevado desempenho com adição de sílica ativa: propriedades mecânicas, durabilidade e características da microestrutura*. Tese (Doutorado), Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos,. 266p, 2000.

SILVA, C. O. *Análise crítica dos requisitos e critérios de qualidade da argamassa colante*. Dissertação (mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.

STRUBLE, L. J., STUTZMAN, P. E., FULLER, E. R. Microstructural aspects of the fracture of hardened cement paste. Journal American Ceramic Society, 72, n. 12, pp. 2295-2299, 1989.

SU, Z. et al. (1991) (a) – Influence of polymer modification on the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, vol. 21, p. 242-250, 1991.

SU, Z. et al. (1991) (b) – Influence of polymer modification on the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, vol. 21, p. 535-544, 1991.

SU, Z. et al. (1991) (c) – The influence of polymer modification on the adhesion of cement pastes to aggregates. Cement and Concrete Research, vol. 21, p. 727-736, 1991.

TASONG, W. A.; CRIPPS, J. C.; LYNSDALE, C. J. Aggregate-cement chemical interactions. Cement and Concrete Research, vol 28, n7, p. 1037-1048, 1998.

TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry* (1997). Thomas Telford.

TISIVILIS, S. et al. A study on the hydration of Portland limestone cement by means of TG. Journal of thermal analysis, vol. 52, p. 863-870, 1998.

UCHIKAWA, H.; UCHIDA, S.; HANEHARA, S. Measuring method of pore structure in hardened cement paste, mortar and concrete. Journal II Cemento, p. 67-90, 1991.

UEAtc - UNION EUROPEEN POUR L'AGREMENT TECHNIQUE DANS LA CONSTRUCTION. (1990) - Technician guide for the assessment of ceramic tile adhesives. Paris.

ULRICH, H. *Introduction to industrial polymers*. 2 Ed. Hanser Publishers, 1993.

VEDALAKSHMI et al. Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. Thermochimica Acta 407, p. 49-60, 2003.

WALTERS, D. G. What are latexes? Concrete International: Design & Construction. Vol 9, n°12, dez, pp. 44-47, 1987.

YAJUN, J. H. CAHYADI Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes. Cement and Concrete Research, vol. 33, pp. 1543-1548, 2003.

YOGENDRAN, V. et al. Hydration of cement and silica fume paste. Cement and Concrete Research, vol. 21, p. 691-708, 1991..

YOSOMIYA, R. et al. *Adhesion and bonding in composites*. Marcel Dekker, Inc, 1990.

ZAYAT, K. & BAYASI, Z. Effect of Latex on the Mechanical Properties. American Concrete Institute. Materials Journal, vol. 93, n° 2, march-april, 1996.