

Caracterização microestrutural de pastas de cimento aditivadas com polímeros HEC e EVA

Denise Antunes da Silva

Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC
denise@ecv.ufsc.br

Humberto Ramos Roman

Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC
humberto@evc.ufsc.br

Recebido em 21/08/01; aceito em 22/12/01

Os polímeros HEC e EVA são empregados pela indústria nacional na produção de argamassas colantes destinadas ao assentamento de revestimentos cerâmicos. Apesar da larga utilização dessas argamassas nos canteiros de obras, as formas de interação dos polímeros com cimento e agregados são pouco conhecidas. Buscando ampliar as bases do conhecimento, desenvolveu-se uma pesquisa para caracterização de pastas de cimento Portland aditivadas com os polímeros HEC e EVA. O objetivo do presente trabalho é apresentar e discutir parte dos resultados obtidos. Técnicas usuais de caracterização de materiais, como análise térmica diferencial e termogravimétrica, difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura foram empregadas. Os efeitos do tipo e teor de cada polímero, idade de hidratação do cimento e tipo de cura foram avaliados. Os resultados indicaram que, independentemente da idade e do tipo de cura, o EVA modifica substancialmente a microestrutura das pastas, pois interage química e fisicamente com o cimento. O HEC minimiza os efeitos do EVA, sugerindo que os polímeros interagem na fase aquosa das pastas.

Palavras-chave: argamassa colante, polímero, HEC, EVA, microestrutura de pasta de cimento.

HEC and EVA polymers are currently used in Brazil for the production of dry-set mortars, which are used for the fitting of ceramic tiles. Despite the widespread application in construction sites, the knowledge about physical or chemical interactions between the polymers, cement and aggregates is poor. The purpose of this paper is to present the results obtained in microstructure characterization tests on HEC and/or EVA modified pastes. Current techniques for characterization of materials were applied, such as differential and gravimetric thermal analysis, X-ray diffraction, Fourier transformed - infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. The effects of polymer type and content, cement hydration time and curing method were evaluated. The results have shown that EVA is the most important factor affecting the microstructure of cement pastes, regardless of the hydration time and curing method, since it physically and chemically interacts with cement, giving rise to the formation of new phases. HEC polymer reduces the effects of EVA polymer, suggesting that some interaction between both polymers can occur in the paste's aqueous phase.

Keywords: dry-set mortars, polymer, HEC, EVA, cement paste microstructure.

Introdução

Nas argamassas colantes são adicionados polímeros que têm a função básica de conferir maior capacidade de retenção de água, melhor trabalhabilidade, maior adesividade e maior elasticidade às mesmas. Os éteres de celulose solúveis em água são os polímeros orgânicos mais usados para esse fim, destacando-se o hidroxietil celulose (HEC) como um dos mais comuns. Além dos éteres de celulose, alguns látices (dispersões de partículas poliméricas orgânicas em água) e pós redispersíveis em água também são comumente adicionados às argamassas. Dentro dessa classe, o copolímero EVA (acetato de vinila/etileno) é um dos aditivos mais empregados pela indústria brasileira de argamassas colantes.

Apesar da grande utilização dessas argamassas poliméricas nas obras brasileiras para o assentamento de revestimentos cerâmicos, fabricantes e meio técnico têm pouco ou nenhum conhecimento sobre mecanismos e produtos de interação dos aditivos poliméricos com os demais materiais, especialmente o cimento.

Existe um grande número de trabalhos publicados a respeito da influência de látices poliméricos nas características e propriedades de misturas à base de cimento. Entretanto, o mecanismo de interação química ainda não foi totalmente compreendido, havendo muitas discrepâncias entre as conclusões das diversas pesquisas. Existem poucos dados na literatura sobre o efeito da adição de látices poliméricos nas características dos produtos de hidratação do cimento, como composição, morfologia, cristalinidade, etc. Entretanto, há consenso de

que os polímeros causam variações microestruturais significativas (LARBI, BIJEN, 1990; AFRIDI et al., 1994; CHANDRA, OHAMA, 1994; CHU et al., 1995). As tentativas de estudos mais aprofundados, feitas para a ação do copolímero EVA na microestrutura de argamassas e concretos, foram lideradas por M.U.K. Afridi e Y. Ohama, mas o planejamento experimental das pesquisas não permite avaliar o efeito isolado do aditivo. Não se pode afirmar, até o momento, se existe interação química do cimento com o EVA e, se existir, os produtos dessa interação são desconhecidos. Isso impossibilita o estabelecimento de relações entre a estrutura e as propriedades de materiais à base de cimento na presença de EVA.

São poucas, também, as fontes de literatura que tratam do efeito de éteres de celulose em materiais à base de cimento, seja nas características e propriedades das misturas nos estados fresco e endurecido, seja na microestrutura dos materiais.

Quando se trata da ação simultânea de látices poliméricos e éteres de celulose, a situação é ainda mais crítica. As tentativas mais aprofundadas no sentido de esclarecer esse efeito foram recentemente realizadas por pesquisadores brasileiros (PÓVOAS, JOHN, 2000; SILVA et al., 2000), mas, até o momento, pouco pôde ser elucidado.

Mehta (1986) lembra que grande parte do desenvolvimento de materiais estruturais partiu do reconhecimento de que as propriedades de um sólido são derivadas da sua microestrutura. O autor salienta, também, que a caracterização e o controle da microestrutura da pasta de cimento fornece embasamento para o desenvolvimento de materiais (argamassas e concretos) com características previsíveis ou desejáveis.

Sendo assim, no caso de argamassas colantes, não existem ferramentas que permitam interferir de forma adequada no processo produtivo, no sentido de atender aos critérios de desempenho pré-estabelecidos ou de estimar a durabilidade de revestimentos cerâmicos fixados com esse material.

Com objetivo de contribuir para o preenchimento dessas lacunas, foi desenvolvido um extenso programa experimental, em nível de doutorado, para caracterização de pastas de cimento Portland contendo os polímeros HEC e EVA. O presente trabalho tem por objetivo apresentar e discutir parte dos resultados obtidos nessa pesquisa (SILVA, 2001), após breve exposição do estado da arte no assunto.

O copolímero EVA

O EVA é um copolímero termoplástico formado pelos monômeros *acetato de vinila* e *etileno*. Nas indústrias de argamassas colantes nacionais, o EVA é adicionado e misturado com os demais materiais anidros (cimento e agregados) na forma de pó redispersível.

O EVA em pó é obtido a partir da emulsão e polimerização dos componentes (álcool polivinílico, etileno líquido, acetato de vinila e catalisadores) sob pressão e temperatura

controladas, sendo obtido, assim, o látex. Após a adição de produtos para correção de pH e viscosidade e, eventualmente, outros produtos, como bactericidas, agentes de secagem, superplastificantes e antiespumantes, o látex é submetido à secagem em um atomizador de partículas, onde passa por um aquecimento entre 170 e 200°C. A água do sistema evapora, deixando o copolímero na forma de um pó muito fino. Na etapa de atomização e secagem, podem ser adicionados agentes (argila, sílica ou carbonato de cálcio) que impedem o empelotamento do pó após a embalagem durante o estoque (WALTERS, 1992).

Devido à ação do surfactante (álcool polivinílico, na maioria dos casos), o EVA em pó redispersa quando adicionado à água. Nessa redispersão, de acordo com Walters (1992), as partículas poliméricas se fragmentam e tomam dimensões bem menores, passando de um diâmetro médio de 80 µm, no estado de pó redispersível, a dimensões entre 1 e 5 µm, na dispersão aquosa. A posterior saída da água do sistema resulta na coalescência das partículas poliméricas e formação de filme, processo que ocorre gradativamente e que pode levar de 8 a 72 horas para acontecer, dependendo da quantidade de água presente no sistema (WAGNER, 1973).

Interação física em sistemas à base de cimento

Quando o EVA é adicionado em misturas à base de cimento, as partículas de ambos os materiais tornam-se uniformemente dispersas (SAKAI, SUGITA, 1995). Gradativamente, forma-se um gel hidratado e a fase aquosa fica saturada com hidróxido de cálcio formado durante a hidratação. As partículas poliméricas se depositam parcialmente sobre os agregados, sobre os grãos de cimento anidros e sobre as novas superfícies formadas. Devido à cobertura polimérica formada sobre os grãos de cimento em hidratação, a taxa de dissolução das fases anidras é reduzida.

Com o consumo de água pelo cimento e com o desenvolvimento da estrutura hidratada, as partículas poliméricas vão sendo confinadas nos vazios capilares e, em determinado momento, coalescem, formando filme com a secagem da mistura. O filme polimérico forma uma rede tridimensional e normalmente é encontrado no interior de poros capilares, em torno dos grãos de cimento e envolvendo agregados. Sakai e Sugita (1995) observaram a formação de filme polimérico apenas na interface da pasta com outros materiais e na superfície de evaporação de argamassas poliméricas. Para os autores, as partículas do polímero permanecem intocadas e dispersas na matriz de cimento hidratado, exercendo efeitos distintos nas propriedades das argamassas.

Interação química em sistemas à base de cimento

Existem duas teorias sobre a forma de interação de látices ou dispersões poliméricas com cimento. Parte dos pesquisadores (SAKAI, SUGITA, 1995; SU, 1995; RILEY, RAZL, 1974; LAVELLE, 1988; JUSTNESS, OYE, 1990) postula que não ocorre interação química. Argamassas e concretos contendo látices poliméricos, segundo essa teoria, apresentam uma co-matriz

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

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

Existe consenso de que os polímeros podem obstruir a nucleação e o crescimento de cristais de hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento, alterando a morfologia, a cristalinidade e a quantidade da fase (CHANDRA, OHAMA, 1994; BEN-DOR et al., 1985; SU et al., 1991; AFRIDI et al., 1989). Dingley apud Su (1995) afirma que a morfologia do C-S-H¹ também sofre alteração, mas não específica de que maneira. As poucas pesquisas realizadas sobre a influência de polímeros na formação do aluminatos hidratados foram desenvolvidas por Afridi e seus colaboradores (AFRIDI et al., 1994; AFRIDI et al., 1995), mas existem controvérsias sobre suas conclusões.

O éter de celulose HEC

Os éteres de celulose são polímeros semi-sintéticos solúveis em água (KHAYAT, 1998), comumente empregados em misturas à base de cimento com intuito de modificar suas propriedades no estado fresco. O HEC (hidroxietil celulose) faz parte dessa categoria. O HEC é um polímero termoplástico, de alta massa molecular, obtido a partir de uma modificação da estrutura da celulose pela substituição de um ou mais dos três grupos hidroxila por grupos hidroxietil, por meio da reação entre álcali-celulose e óxido de etileno (ALGER, 1989). Apesar de ser altamente hidrofílica, a celulose não é solúvel nem expansível em água. Assim, o objetivo dessa modificação é a redução da cristalinidade da celulose, a fim de torná-la solúvel em água. Segundo Sarkar e Walker (1995), os grupos hidroxietil introduzidos conferem ao polímero atividade superficial e características únicas de hidratação-desidratação.

O HEC, assim como outros éteres de celulose, apresentam características peculiares, como solubilidade inversa com a temperatura, gelificação de soluções aquosas e comportamento expansível (SARKAR, WALKER, 1995). O HEC pode se apresentar na forma de solução aquosa, gel ou sólido, em função da temperatura e do grau de substituição dos grupos hidroxila pelos grupos hidroxietil. A desidratação parcial de uma solução aquosa de HEC dá origem a um gel (ou hidrogel) que tem estrutura em forma

de rede, com ligações cruzadas. O hidrogel pode absorver uma grande quantidade de água, mantendo sua estrutura tridimensional (EDMEADES, HEWLETT, 1998). Com a sua formação, ocorre um aumento de viscosidade da fase aquosa. Devido a isso, polímeros como o HEC são chamados de agentes espessantes ou modificadores de viscosidade, e seu efeito é diretamente proporcional a sua massa molecular (O'CONNOR, GEHRKE, 2001).

Em sistemas à base de cimento, a água permanece fisicamente ligada ao HEC devido a sua natureza hidrofílica, o que resulta em aumento da viscosidade da fase aquosa. Com isso, a mobilidade da água e o transporte dos íons são inibidos, tornando todas as reações de hidratação mais lentas e causando, com isso, retardo nos tempos de pega e endurecimento (EDEN, BAILEY, 1986). Além disso, as moléculas do polímero podem ser adsorvidas na superfície dos grãos de cimento, dificultando sua dissolução (KHAYAT, 1998).

Para Edmeades e Hewlett (1998), os polímeros retardam as reações de hidratação também por interagirem com os íons Ca²⁺. A interação entre os polímeros celulósicos e o cimento em hidratação pode gerar um gel complexo, formado por polímero e produtos hidratados, ou mesmo um polímero com ligações químicas cruzadas (EDEN, BAILEY, 1986). Entretanto, até o momento, não há evidências de interação química dos éteres de celulose com o cimento em hidratação. Se ocorrer alguma interação dessa ordem, os baixos teores de polímero empregados – normalmente até 3% – não geram quantidade detectável de produto. Provavelmente, os polímeros permanecem na fração da água que não é consumida nas reações de hidratação e não fazem parte da estrutura hidratada do cimento (WAGNER, 1973). Da mesma forma, não há informações na literatura consultada sobre alterações morfológicas das fases hidratadas do cimento na presença de éteres de celulose.

Procedimento experimental

Com objetivo de avaliar a influência dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de misturas à base de cimento Portland, foram moldadas pastas de cimento contendo diferentes teores dos polímeros e submetidas a ensaios de caracterização microestrutural. Os efeitos de diferentes idades de hidratação do cimento e tipos de cura também foram avaliados. A seguir, o procedimento experimental é descrito e são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos.

Caracterização dos materiais

Os materiais empregados na confecção das pastas foram: cimento CPI-S 32 com adição de filer calcário, copolímero acetato de vinila/etileno (EVA), polímero hidroxietil-celulose (HEC) e água de-ionizada. As características químicas e físicas dos materiais são apresentadas nas Tabelas 1 a 3, e os espectros de infravermelho dos polímeros são apresentados nas Figuras 1 e 2.

¹Notação usada em química do cimento: C = CaO; S = SiO₂; H = H₂O; A = Al₂O₃

O cimento e os polímeros foram misturados a seco, previamente à adição de água. Após 2 minutos de mistura com água, as pastas foram deixadas em repouso por 15 minutos, sendo então remisturadas e aplicadas em moldes de polietileno cilíndricos, com diâmetro de 31mm e altura de 50mm. Para evitar a ocorrência de exsudação, após a moldagem as pastas foram imediatamente submetidas a uma rotação de 20 r.p.m. até o início da pega.

Nas idades especificadas, a hidratação do cimento foi interrompida por congelamento das amostras por imersão em nitrogênio líquido ($T \cong -200^{\circ}\text{C}$). Para a realização dos ensaios, o descongelamento foi feito por sublimação do gelo através de aplicação de vácuo (-750 mmHg). Essa técnica é uma adaptação da técnica *freeze-drying* (CROS, 1997), já que não foi feita liofilização (aplicação de alto vácuo em temperaturas em torno de -50°C), ou seja, foi mantida a temperatura ambiente no interior do dessecador durante a aplicação de vácuo nas amostras congeladas.

Variáveis de estudo

As variáveis independentes do estudo foram o teor de HEC (0%, 0,5% e 1,0% em relação à massa de cimento), o teor de EVA (0%, 10% e 20% em relação à massa de cimento), o tipo de cura (cura seca, cura mista) e a idade de hidratação do cimento (3, 28 e 90 dias), exceto quando afirmação em contrário. Convencionou-se chamar de *cura seca* (*cs*) a cura realizada a partir do momento do desmolde (realizado 24 horas após a moldagem) até a data do ensaio, em ambiente isento de CO_2 a 75% UR e 23°C . Os corpos-de-prova que passaram por *cura mista* (*cm*) foram mantidos selados nos moldes durante os primeiros sete dias de idade, sendo então desmoldados e mantidos no mesmo ambiente até a data do ensaio. A relação água/cimento foi mantida constante (0,4 em massa).

Ensaio de caracterização micro-estrutural

As pastas foram submetidas às análises térmicas em equipamento Netzsch STA 409EP, que permite a realização simultânea da análise térmica diferencial e termogravimétrica. Para a moagem das pastas foi empregado um conjunto almofariz/pistilo de ágata e partículas com diâmetro inferior a $65\ \mu\text{m}$ foram submetidas ao ensaio. As seguintes condições experimentais foram adotadas:

- aquecimento contínuo a uma taxa de $10\ ^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, de 25 a $1100\ ^{\circ}\text{C}$;
- atmosfera dinâmica de gás N_2 com fluxo de $40\ \text{ml}/\text{min.}$;
- cadinho aberto de alumina;
- material de referência: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coríndon);

(e) massa da amostra: aproximadamente 30 mg.

Foram obtidas curvas termodiferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) a partir dos ensaios.

As análises por difratometria de raios-X (DRX) foram realizadas em equipamento Philips X Pert, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\ \text{\AA}$), filtro de níquel instalado na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA, fenda de divergência de 1° e fenda de recebimento de 0,1 mm. As pastas foram moídas a úmido (com etanol) em moinhos de bolas e de pastilhas até que todas as partículas atingissem $\phi < 10\ \mu\text{m}$, totalizando cerca de duas horas de moagem. Após a secagem, as pastas foram misturadas com coríndon para quantificação de fases pelo método de Chung (CHUNG, 1974). As leituras foram realizadas no intervalo espectral de 5 a 70° (2θ), com passo de $0,05^{\circ}$ e 1 segundo em cada passo. Para a análise quantitativa empregou-se um passo de $0,02^{\circ}$ e 5 segundos em cada passo, no intervalo de $24,5^{\circ}$ a $36,5^{\circ}$ (2θ).

Um equipamento Perkin Elmer, modelo 16PC, por transformada de Fourier (FT-IR), foi empregado nas análises por infravermelho. As amostras foram pulverizadas por moagem manual com auxílio do conjunto almofariz/pistilo de ágata. Partículas das pastas de cimento com $\phi < 38\ \mu\text{m}$, 28 dias de idade e submetidas à cura mista foram preparadas e analisadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram traçados dentro do intervalo de número de onda de 4000 a $400\ \text{cm}^{-1}$, e a intensidade das bandas foi expressa em transmitância (%T).

Realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio da marca Philips, modelo XL-30, equipado com micro-sonda de energia dispersiva de raios-X para análise elementar (EDAX). Para as análises foram moldados corpos de prova prismáticos das pastas de cimento. Após o desmolde, realizado cerca de 40 horas depois da moldagem, os corpos de prova permaneceram em ambiente livre de CO_2 a 75% de umidade relativa e $23\ ^{\circ}\text{C}$ de temperatura, até a idade de 21 dias, quando foram então rompidos à flexão e submetidos à secagem sob vácuo. A superfície de ruptura transversal dos corpos de prova foi recoberta com ouro e analisada.

Os resultados das análises DRX e DTA/TG foram submetidos à análise de variâncias (ANOVA) em programa computacional *Statgraphics plus for Windows*, com o objetivo de avaliar os efeitos das variáveis independentes (estabelecidas no item *Variáveis de estudo*) em algumas características micro-estruturais das pastas de cimento. Os ensaios foram rodados em réplicas, ou seja, duas amostras, oriundas do mesmo pó, foram ensaiadas para cada tratamento. Já os resultados obtidos por FT-IR e MEV foram analisados de forma qualitativa.

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

Tabela 1 - Caracterização química e física do cimento Portland CPI-S-32

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

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

^b característica determinada por granulometria a laser em etanol.

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

^d características informadas pelo fabricante

Tabela 2 - Características do EVA

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

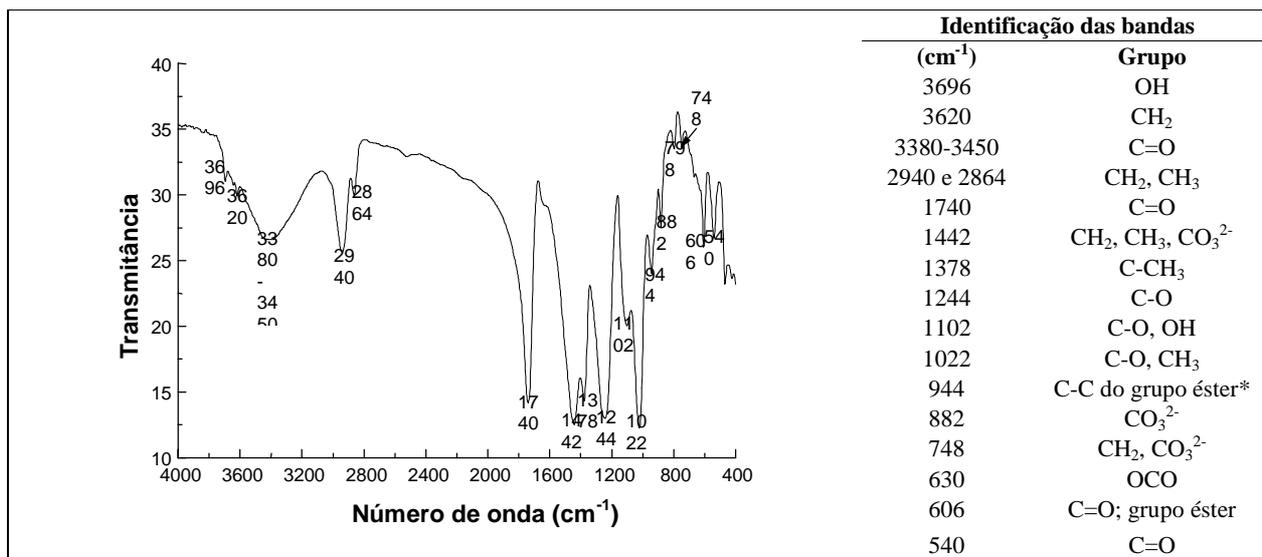
^a características determinadas por porosimetria por intrusão de mercúrio para: ângulo de contato: 130°; tensão superficial Hg: 485 dyn/cm²; densidade Hg: 13,5389 g/ml; último ponto de baixa pressão: 0,2027 MPa; último ponto de alta pressão: 201,3177 MPa; tempo de equilíbrio: 300 segundos.

^b característica determinada por granulometria a laser em etanol.

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

^d características informadas pelo fabricante

Tabela 3 - Características do HEC



* grupo éster: (CH₃COO)⁻

Figura 1 - Espectro de infravermelho do pó de EVA (em pastilha de KBr)

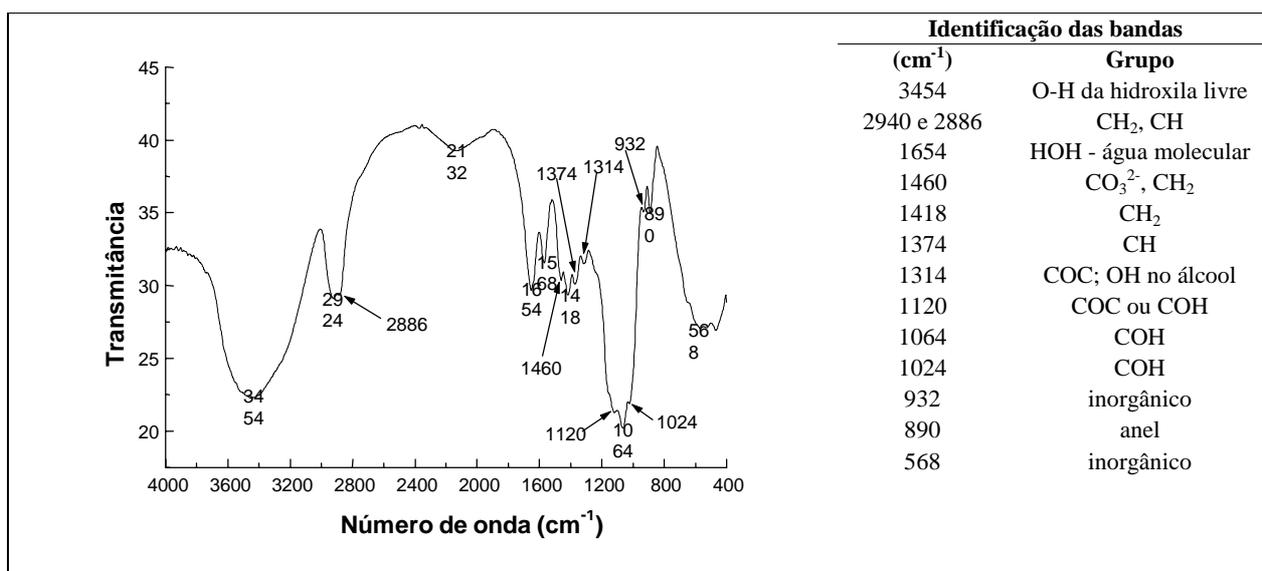


Figura 2 - Espectro de infravermelho do HEC em pó (em pastilha de KBr)

Resultados

DTA/TG

As curvas geradas nos ensaios são típicas de pastas de cimento hidratadas contendo fases carbonáticas. Foi possível a pronta identificação de três principais reações endotérmicas ocorridas durante o aquecimento das amostras:

(a) liberação da água evaporável e parte da água interlamelar das fases hidratadas em temperaturas na faixa de 110 a 120°C;

(b) decomposição do Ca(OH)₂ no intervalo de temperatura de 420 a 500°C;

(c) decomposição de fases carbonáticas na faixa de temperatura entre 550 e 850°C.

O copolímero EVA é o causador das mais importantes alterações. Seus principais efeitos foram (Figura 3):

(a) alargamento do evento exotérmico entre 200 e 400°C;

(b) redução da intensidade do pico endotérmico e da perda de massa na decomposição do Ca(OH)₂, efeito que é mais intenso com maiores teores de EVA;

(c) mudança expressiva nas curvas em temperaturas superiores a 500°C, comparativamente às pastas puras: na

maioria dos casos aparecem eventos endotérmicos em torno de 550°C e exotérmicos com pico entre 630 e 660°C;

(d) alargamento da faixa de temperatura de decomposição das fases carbonáticas (de 680-760°C para 580-850°C), elevação da temperatura do pico de decomposição (de aproximadamente 730°C para 790°C) e aumento da perda de massa nesse intervalo de temperatura.

Na presença de 10% de EVA, independentemente dos outros fatores, foi detectado um leve aumento de massa no intervalo de temperatura de 480 a 570°C (imediatamente após a decomposição do hidróxido de cálcio). Nas pastas com 20% de EVA observa-se um patamar na curva TG nesse intervalo, ou seja, se houver ganho de massa, há também perda em igual intensidade.

Os valores das seguintes variáveis dependentes foram determinados para análise de variâncias:

- (a) Temperatura de pico de decomposição (TCH) e teor de hidróxido de cálcio (CH);
- (b) Perda de massa ($PMCC$) ocorrida na reação de decomposição das fases carbonáticas;
- (c) Teor de água liberada a partir de 170°C (A_{170}), descontadas as contribuições da decomposição dos polímeros. Essa variável pode ser associada ao grau de hidratação do cimento.

A quantidade de hidróxido de cálcio (CH) foi calculada a partir da perda de massa que ocorre durante sua decomposição (PM_{CH}), pelo emprego da equação:

$$CH(\%) = PMCH(\%) \times MMCa(OH)_2 / MMH_2O \quad (1)$$

Onde:

$PMCH(\%)$ = massa de água liberada na decomposição da fase, relativamente à massa de resíduo calcinado do cimento.

$MMCa(OH)_2 / MMH_2O$ = relação entre massas molares, igual a 4,11.

Para as fases carbonáticas, os resultados foram expressos em termos de massa de CO_2 liberado na sua decomposição (% em relação à massa de resíduo calcinado da amostra) e não em termos de quantidade das fases, pelo fato de não se conhecer a estequiometria exata das reações de decomposição.

Segundo Taylor (1984), a perda de água de uma amostra com teor de umidade não conhecido, que ocorre a partir de 170 °C em ensaio de termogravimetria (atmosfera dinâmica de N_2 e aquecimento de 10 °C/min), equivale à perda de água de uma amostra seca, a partir de 110 °C.

Os dados de perda de massa, parciais ou totais, são expressos em relação à massa de cimento calcinado. As temperaturas de pico das reações foram obtidas das curvas DTA.

A análise de variâncias mostrou que o teor de EVA, a idade de hidratação e a interação entre eles foram os fatores que tiveram influência mais significativa na quantidade de hidróxido de cálcio e na sua temperatura de decomposição. O método de cura também exerce influência sobre a TCH . Já a interação entre os teores de EVA e HEC tem efeito significativo sobre a quantidade da fase nas pastas, mas não sobre sua temperatura de decomposição.

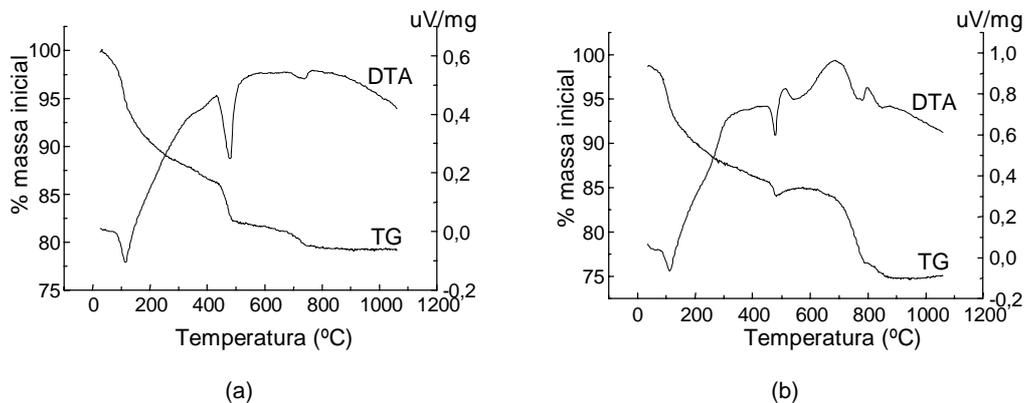


Figura 3 - Curvas DTA/TG de pasta pura (a) e com 10% de EVA (b) aos 28 dias

As Figuras 4 e 5 apresentam os gráficos dos efeitos de um e dois fatores na TCH e CH, respectivamente. Observa-se que, na presença de EVA, há redução de até cerca de 50% na quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas, e que a decomposição da fase acontece em temperaturas mais baixas. Como seria de se esperar, nas pastas submetidas à cura mista, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocorre em maior quantidade e decompõe em temperaturas levemente superiores, se comparadas às pastas que passaram por cura seca. Maiores idades de hidratação do cimento resultam em aumento da quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas e aumento da temperatura de decomposição da fase. Entretanto, o efeito na temperatura parece depender da presença do copolímero na pasta (Figura 4b). Na presença de EVA há redução da temperatura de decomposição entre 28 e 90 dias de hidratação, ocorrendo o contrário nas pastas sem o copolímero.

Os resultados das análises de variâncias indicaram que o teor de HEC exerce influência pouco significativa sobre a temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio. Entretanto, como pode ser visto na Figura 5b, seu efeito na quantidade da fase depende do teor do copolímero adicionado à mistura. O HEC provoca redução do teor da fase quando o EVA não está presente no sistema, invertendo seu efeito na presença de altos teores do copolímero.

A Figura 6 mostra os efeitos dos principais fatores na perda de massa que ocorre na decomposição das fases carbonáticas. Os dois polímeros exercem influência no processo, mas é o teor de EVA que o faz de forma mais significativa. A presença de EVA nas pastas causa um grande aumento na quantidade de fases carbonáticas. A idade de hidratação do cimento exerce alguma influência sobre as variáveis, pois pastas com maior idade apresentam maior quantidade de fases carbonáticas.

Entretanto, a Figura 6b parece indicar que esse efeito está ligado à presença de EVA nas pastas. O método de cura, por sua vez, não é um fator significativo na decomposição das fases carbonáticas.

Os resultados da análise de variâncias dos dados de água liberada a partir de 170 °C (A_{170}) das pastas de cimento mostraram que a idade de hidratação é o fator de maior relevância estatística. Independentemente do tipo de cura, maiores idades resultam em maior teor de A_{170} , ou seja, maior grau de hidratação do cimento ou maturidade da pasta (Figura 7a). O teor de EVA também exerce influência significativa, mas em sentido contrário, ou seja, níveis mais elevados de EVA causam redução da maturidade da pasta.

Conforme o esperado, a cura mista aumenta a maturidade das pastas. Entretanto, esse efeito é leve e pouco significativo do ponto de vista estatístico, provavelmente devido ao efeito preponderante dos outros fatores principais. Por sua vez, o teor de HEC exerce pouca influência. Seu efeito geral é de aumento do grau de hidratação do cimento, mas somente até teores de 0,5%. Teores superiores geram tendência à redução da A_{170} , especialmente para menores idades de hidratação (Figura 7b).

O estudo de correlação entre as variáveis dependentes estudadas na análise térmica mostrou que é forte e significativa (valor de $p < 0,05$; $r = -0,80$) a correlação negativa entre CH e PMCC. Isso indica que o aumento da quantidade das fases carbonáticas nas pastas está ligado a uma redução no teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A correlação entre A_{170} e CH não é forte, contrariamente ao que ocorre com frequência em materiais à base de cimento.

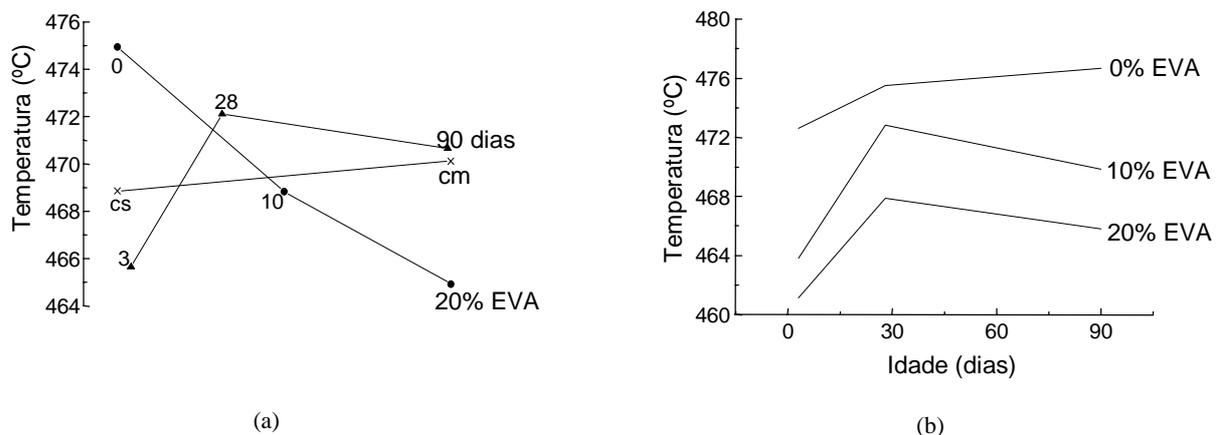


Figura 4 - Gráficos que mostram os efeitos do teor de EVA, idade de hidratação e tipo de cura (a) e interação entre EVA e idade (b) na T_{CH}

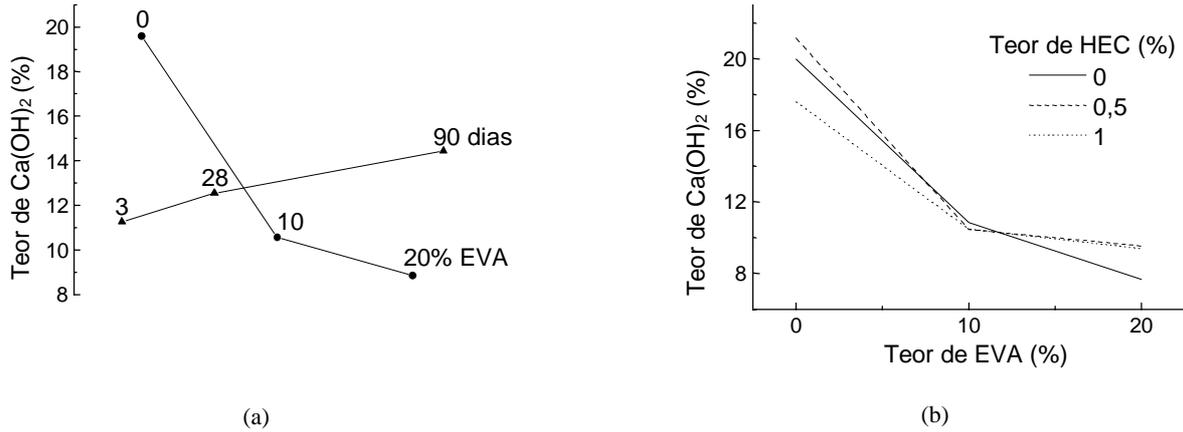


Figura 5 - Gráficos que mostram os efeitos do teor de EVA, idade de hidratação (a) e interação entre teor de EVA e HEC (b) na quantidade de hidróxido de cálcio

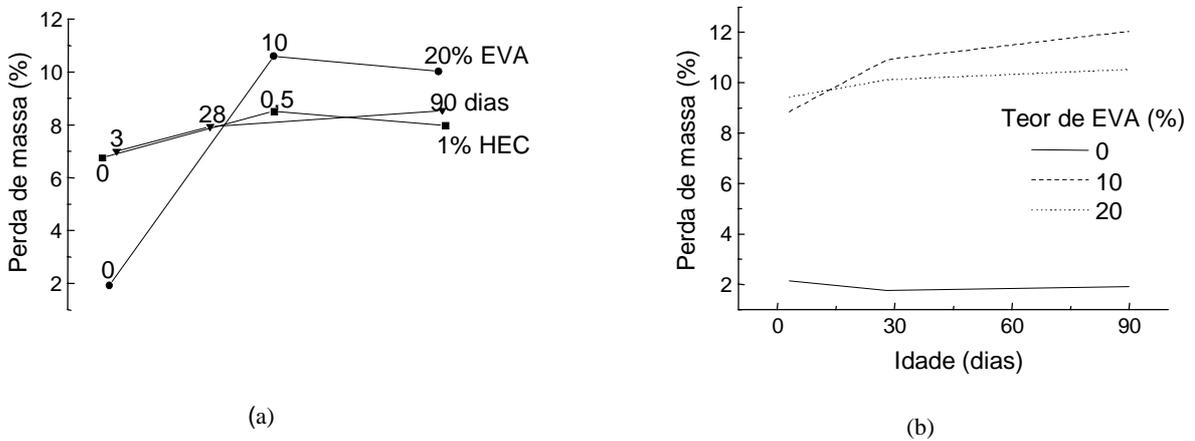


Figura 6 - Gráficos que mostram a influência do teor de EVA, teor de HEC e idade de hidratação (a), e da interação entre teor de EVA e idade (b) na PM_{CC}

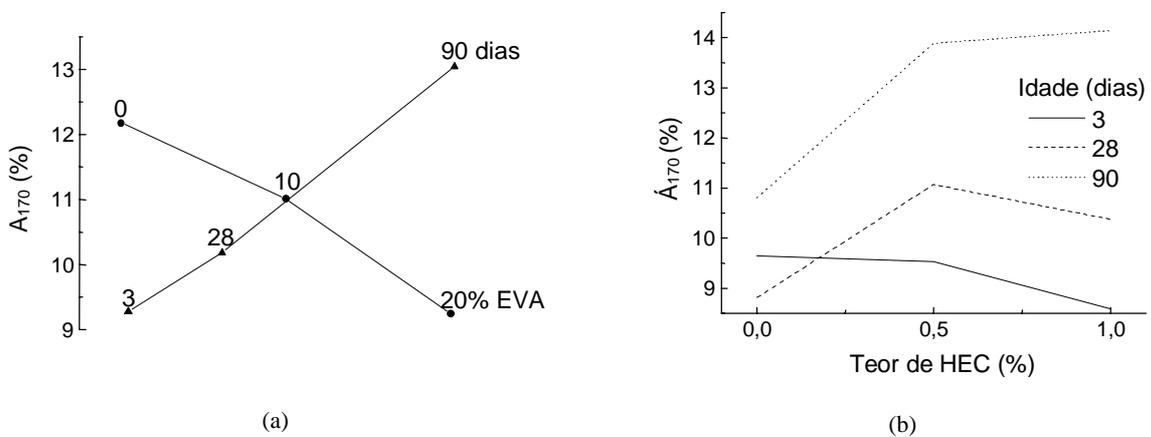


Figura 7 - Efeito da idade de hidratação, do teor de EVA (a) e da interação entre teor de HEC e idade (b) na quantidade de água liberada acima de 170 °C

DRX

A principal fase cristalina hidratada do cimento detectada por este método foi o hidróxido de cálcio, identificado por pelo menos sete picos nos espectros. A banda difusa do C-S-H foi detectada na forma de uma elevação da linha base entre 26° e 35° (2θ). Todas as pastas analisadas apresentaram picos pertencentes à etringita. O monossulfato de cálcio hidratado não pôde ser detectado, pois provavelmente se apresenta com baixo grau de cristalinidade, seja por suas próprias características estruturais ou por consequência da moagem. Picos de outras fases hidratadas do cimento não puderam ser identificados devido à pequena quantidade, baixa cristalinidade e/ou sobreposição com picos das fases anidras e hidratadas preponderantes.

Nas pastas hidratadas foram encontrados diversos picos pertencentes às principais fases do clínquer (alita, belita, e C_4AF), o que indica que a hidratação do cimento não se deu de forma completa, conforme o esperado. Apenas a pasta pura, aos três dias de idade, apresentou traços de C_3A e gesso. Picos referentes aos óxidos de cálcio e magnésio, se existentes em quantidades detectáveis, ocorrem sobrepostos com picos de fases mais importantes, como alita, belita, calcita ou coríndon.

Com a adição dos polímeros HEC e EVA, não houve o surgimento de outros picos além dos característicos de pastas de cimento, indicando que, se houver a formação de algum produto de interação do cimento com os polímeros, o mesmo é mal cristalizado ou amorfo ou teve a cristalinidade reduzida pelas operações de moagem.

Os teores de fases anidras foram determinados de forma semiquantitativa pela aplicação do método de Chung (1974), e são expressos em %/k, onde k é uma constante existente na equação de Chung que correlaciona as intensidades dos picos de referência da fase anidra pura e do coríndon. Os resultados foram obtidos pela medida da intensidade do pico em $2\theta = 32,6^\circ C$ ($d=2,74 \text{ \AA}$), difratado pela alita e belita (pico com intensidade de 90 e 100% da alita e belita, respectivamente). Os teores referem-se à massa de resíduo calcinado do cimento de cada amostra.

Todos os fatores e interações de dois fatores exercem influência importante no teor de alita/belita, mas como seria de se esperar, a idade de hidratação do cimento exerce o efeito mais significativo. A taxa de dissolução das fases anidras é alta até o terceiro dia de idade e, a partir de 28 dias, ocorre pouca variação nos teores. Esse perfil é o mesmo para os dois tipos de cura. O próximo fator em importância é o teor de EVA, que causa redução do grau de hidratação do cimento, efeito que é mais intenso nas primeiras idades de hidratação, mas que independe do teor de polímero adicionado, como mostra a Figura 8a.

Na Figura 8b é mostrado graficamente o efeito da interação entre o teor de HEC e a idade na quantidade de fases anidras. Até três dias de idade o HEC causa sensível

redução do grau de hidratação do cimento. Entretanto, em idades mais avançadas há uma inversão do efeito, e os teores de fases anidras são menores nas pastas que contêm o polímero, independentemente do seu teor. O tipo de cura também é um fator estatisticamente significativo. Pastas submetidas à cura mista apresentam menores teores de fases anidras, ou seja, um maior grau de hidratação do cimento em todas as idades, conforme o esperado.

No estudo de correlação entre os resultados obtidos por análises térmicas e por difratometria de raios-X não foram encontradas correlações fortes ($r > 0,70$), mas se forem desconsiderados os resultados referentes às pastas que contêm EVA, os coeficientes de correlação aumentam, o que indica que este é o principal fator a gerar dispersão dos resultados.

FT-IR

As pastas que contêm unicamente o HEC, e também a pasta pura, apresentam espectros praticamente idênticos. Entretanto, a presença de EVA causa alterações substanciais. Em todas as pastas, independentemente do teor e tipo de polímero adicionado, foram constatadas as bandas referentes ao hidróxido de cálcio (3642 cm^{-1}), à água combinada e adsorvida nas fases C-S-H, AFm e Aft ($3440 - 3446 \text{ cm}^{-1}$), à água molecular ($3440 - 3446 \text{ cm}^{-1}$ e $1640 - 1654 \text{ cm}^{-1}$), às fases carbonáticas ($1424 - 1436 \text{ cm}^{-1}$, $874 - 880 \text{ cm}^{-1}$ e $704 - 712 \text{ cm}^{-1}$), às fases sulfáticas ($1116 - 1118 \text{ cm}^{-1}$) e aos silicatos de cálcio anidros (920 cm^{-1} , $526 - 536 \text{ cm}^{-1}$ e $458 - 464 \text{ cm}^{-1}$) e hidratados ($970 - 986 \text{ cm}^{-1}$).

Nas pastas que contêm EVA foram observadas bandas pertencentes às fases anidras e hidratadas do cimento e também dos grupos etil e acetato do EVA. Além disso, foi constatado o surgimento de uma banda ($1558 - 1568 \text{ cm}^{-1}$) que não aparece no espectro do EVA puro (Figura 1), nem nos espectros das pastas de cimento sem EVA.

MEV

A pasta pura apresenta regiões que acusam razoável maturidade, onde há a presença de densos depósitos de hidróxido de cálcio encapsulando concentrações de C-S-H de estrutura densa, e também regiões em que o espaço intergranular é relativamente grande, onde os contornos dos grãos de cimento em hidratação aparecem definidos e onde são encontrados grãos de Hadley, C-S-H dos tipos I e II e muitos cristais de etringita.

As pastas que contêm EVA apresentam-se mais homogêneas. Comparativamente às pastas puras, o aspecto é de menor grau de hidratação dos grãos de cimento, ou seja, o espaço intergranular é grande. Foram detectados inúmeros grãos de Hadley e cristais de etringita no interior dos mesmos. Não foram detectados depósitos massivos compactos de C-S-H ou hidróxido de cálcio. Nitidamente, a quantidade desta fase é bem menor do que nas pastas que não contêm o copolímero. Entretanto, foi detectada uma fase rica em cálcio que se apresenta com aspecto

hexagonal, semelhante ao hidróxido de cálcio, mas que possui estrutura porosa, como mostram as Figuras 9 e 10. Foi observada também a presença de filme polimérico recobrendo parcialmente os produtos de hidratação em todas as pastas com EVA.

As pastas que contêm HEC como único aditivo, por sua vez, apresentaram muitas regiões com grandes depósitos massivos de hidróxido de cálcio, e o C-S-H detectado é dos tipos III (pequenos discos ou esferas) e IV (denso), o que caracteriza pastas mais maduras. Por outro lado, a quantidade de cristais de etringita é grande ao longo de toda a pasta. Os grãos de Hadley são de difícil visualização, pois aparecem com preenchimento de grande quantidade de finas agulhas de etringita e outros produtos hidratados, e apresentam capas bastante espessas (até 3,6 μm) que se confundem com os densos produtos de hidratação que os circundam.

As pastas que contêm ambos os polímeros apresentam características intermediárias. O HEC resulta em uma maior compactidade das pastas que contêm EVA, reduzindo

o espaço intergranular e tornando indefinidos os contornos. A presença de pequenos cristais de fases etringita também é comum nessas pastas, da mesma forma que nas pastas que contêm unicamente o HEC. É menor a quantidade de grãos de Hadley detectada, comparativamente às pastas que contêm apenas EVA. Por outro lado, na presença desse aditivo as placas de hidróxido de cálcio se apresentam por vezes alteradas na sua morfologia e em menor quantidade comparativamente às pastas que não contêm EVA.

Existe variação das dimensões dos cristais de etringita em função do tipo de polímero adicionado. A pasta pura e as pastas que contêm HEC apresentam agulhas de etringita de pequena seção transversal, comparativamente ao comprimento (Figura 11a). Por sua vez, as pastas que contêm apenas o copolímero EVA apresentam grande quantidade de agulhas de etringita com seção transversal muito bem definida (hexagonal). Esses cristais ocorrem no interior de grãos de Hadley, como mostra a Figura 11b.

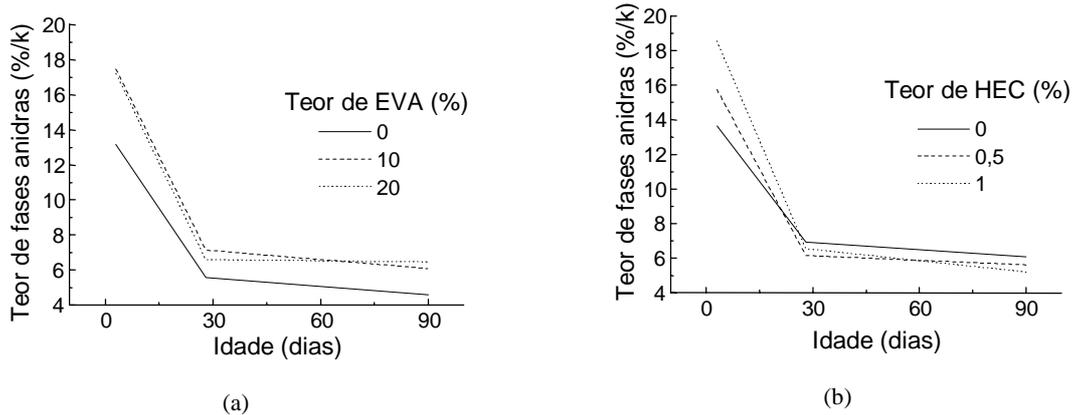


Figura 8 - Efeito das interações entre EVA e idade (a), e HEC e idade (b) no teor de fases anidras

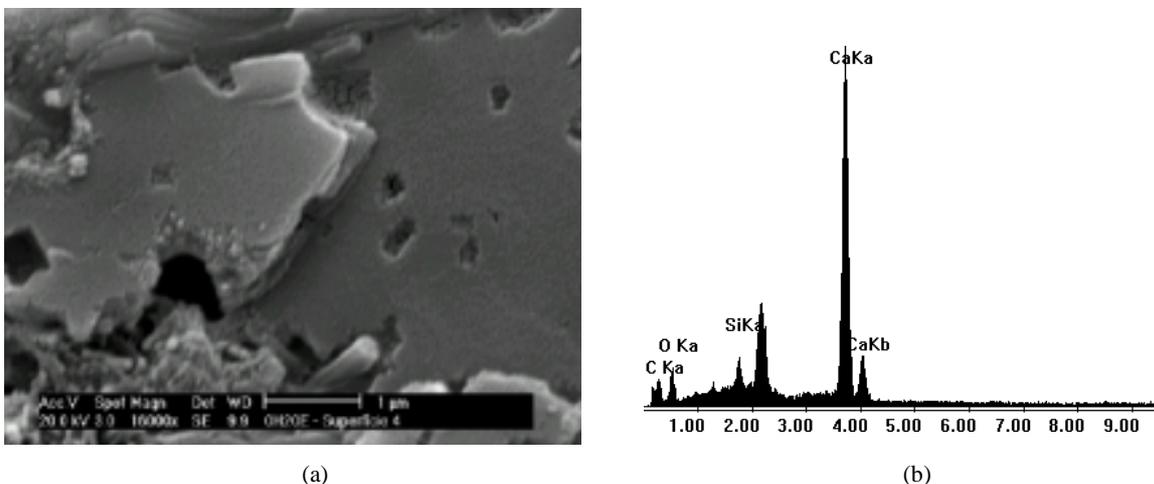


Figura 9 - Fase rica em cálcio em pasta com 20% de EVA (a) e espectro EDAX (b)

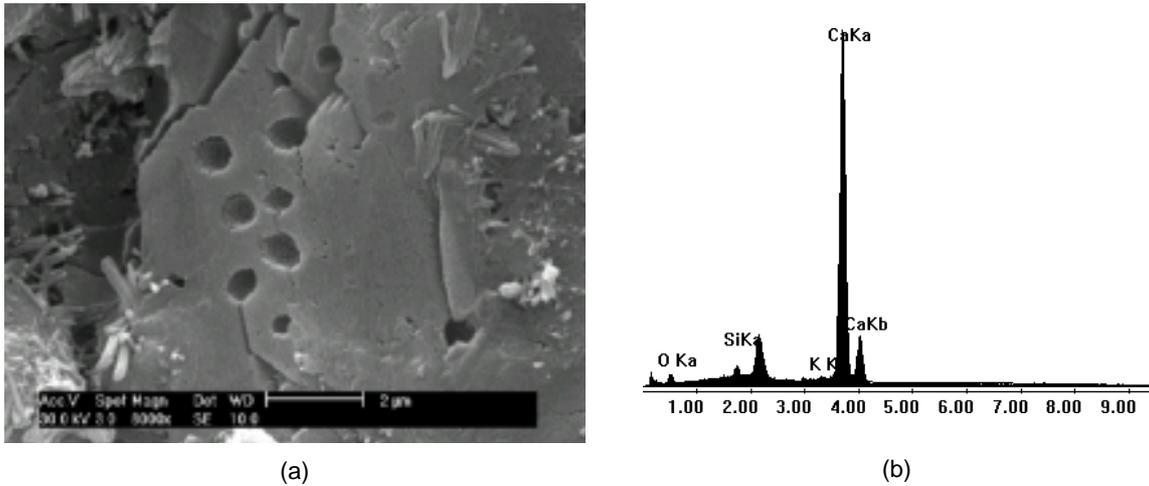


Figura 10 - Fase rica em cálcio em pasta com EVA (a) e espectro EDAX (b)

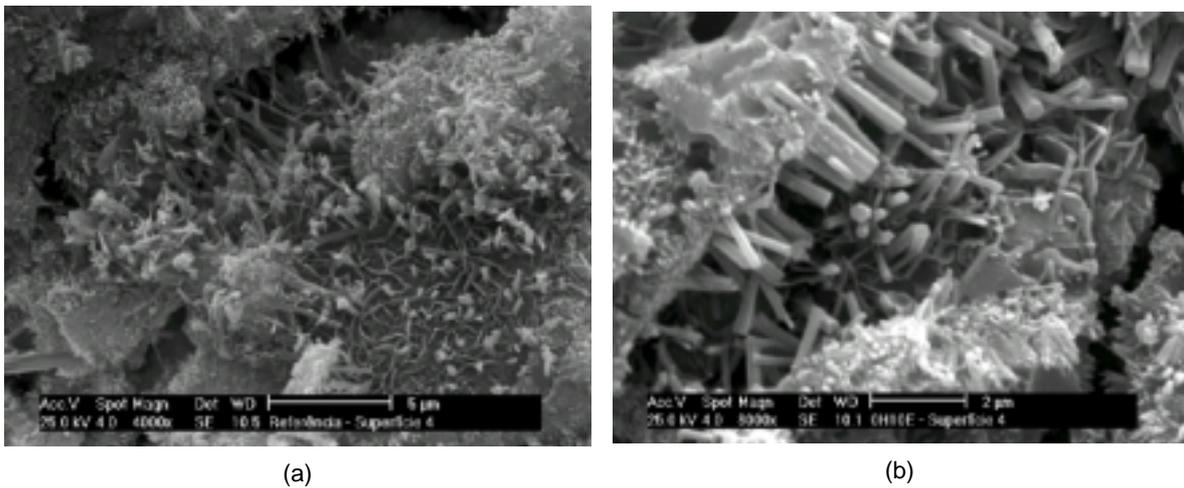


Figura 11 - Cristais de etringita na pasta pura (a) e na pasta com 10% de EVA (b)

Discussões

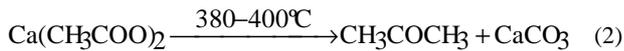
Dentre os fatores estudados, o copolímero EVA é o principal causador de alterações nas curvas de análises térmicas e espectros de infravermelho das pastas de cimento. Também na microscopia as alterações introduzidas pelo copolímero são notáveis. Entretanto, nos espectros de DRX são observadas apenas variações nas intensidades de alguns picos.

Conforme comentado, o EVA apresenta na sua composição o grupo acetato de vinila, que segundo Ohama (1998), sofre hidrólise quando disperso em meio alcalino, formando álcool polivinílico. Em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como é o caso da água de poro de pastas de cimento, o ânion acetato liberado na hidrólise alcalina (CH_3COO^-) se

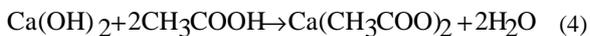
combina com os íons Ca^{2+} liberados na dissolução das fases anidras do cimento e o produto dessa interação é um acetato de cálcio - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. As bandas de infravermelho com frequências entre 1558 e 1568 cm^{-1} indicam a presença do ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$) nas amostras com EVA (TAYLOR, 1984), confirmando que houve a hidrólise alcalina do grupo acetato. Entretanto, a presença da banda em $1740\text{-}1742 \text{ cm}^{-1}$ (referente à ligação $\text{C}=\text{O}$) nas amostras indica que a hidrólise não foi total, ou seja, parte dos grupos acetato ainda permanece ligada à cadeia principal do EVA.

A região exotérmica constatada nas curvas DTA das pastas com EVA entre 200 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pode ser devida à decomposição do acetato de cálcio hemi ou di-hidratado (KASSELOURI et al., 1995), que resulta na formação de

carbonato de cálcio, de acordo com as seguintes reações (SASAOKA et al., 1998):



De acordo com Kasselouri et al. (1995), a decomposição de carbonato de cálcio formado a partir do acetato de cálcio ocorre a temperaturas menores que as normalmente observadas em carbonatos de cálcio de outras origens: em temperaturas inferiores a 550°C já é observada presença de CaO. Isso justifica o alargamento da faixa de decomposição das fases carbonáticas observado em pastas com EVA. O aumento desse efeito com a idade, detectado por termogravimetria, provavelmente indica que o processo de formação de acetato prossegue no estado endurecido das pastas por interações dos ânions acetato com íons Ca^{2+} presentes na água de poro ou por ataque de ácido acético (CH_3COOH) à fase sólida do hidróxido de cálcio, gerando as estruturas mostradas nas Figuras 9 e 10. A menor temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 28 e 90 dias nas pastas com EVA é um indício desse fenômeno, apontando para redução da cristalinidade da fase com o passar do tempo. De acordo com Sasaoka et al. (1998), há o inchamento de partículas de CaCO_3 e CaO por ataque vapor de ácido acético. As micrografias parecem indicar que esse mecanismo ocorre também com as partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formadas na hidratação do cimento. Nessa interação forma-se acetato de cálcio e água, como mostra a equação 4 (LARBI, BIJEN, 1990). Os poros observados nas micrografias podem ter sido gerados pela liberação de voláteis oriundos dessa interação.



Taylor e Turner (1987), por sua vez, atribuem a região exotérmica entre 200 e 400°C à formação gradual de fases carbonáticas pela interação entre a fase orgânica e as hidroxilas provenientes do hidróxido de cálcio e do C-S-H, a partir de reações da seguinte natureza:



onde o primeiro termo da equação é um álcool, o segundo é a hidroxila proveniente do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou C-S-H e o terceiro termo é o íon carboxilato. É possível, segundo os autores, que haja interação desse íon carboxilato com fases inorgânicas presentes na amostra, formando íons carbonato. No caso do EVA, o álcool polivinílico, empregado como surfactante das suas partículas e aquele formado pela saponificação dos grupos acetato em solução aquosa alcalina, pode vir a interagir, durante o aquecimento, com as hidroxilas provenientes da desidratação das fases hidratadas do cimento, dando origem a produtos carbonáticos, o que justificaria as maiores perdas de massa na faixa de decomposição de fases carbonáticas. O ganho de massa observado nas pastas com EVA em temperaturas imediatamente superiores à decomposição do hidróxido de cálcio, pode ser um indício dessa interação.

Assim, os resultados de análises térmicas e espectroscopia de infravermelho permitem concluir que pelo menos um dos seguintes fenômenos ocorre nas pastas de cimento com EVA:

- interação entre íons Ca^{2+} do cimento e ânions acetato (CH_3COO^-) do EVA à temperatura ambiente, em solução aquosa, formando acetato de cálcio, que se decompõe durante o aquecimento formando carbonato de cálcio;
- interação entre hidroxilas (OH^-) liberadas durante o aquecimento das fases hidratadas do cimento, com o álcool polivinílico presente como surfactante das partículas de EVA e como produto da hidrólise alcalina dos grupos acetato, formando fases carbonáticas.

Em ambos os casos, a redução na perda de massa por decomposição térmica do hidróxido de cálcio é justificável, pois:

- a formação de acetato de cálcio ocorre em detrimento à formação de hidróxido de cálcio, já que os íons Ca^{2+} são consumidos e retirados da fase aquosa; e
- a interação entre OH^- e álcool durante o aquecimento da amostra reduz a perda de massa na decomposição do hidróxido de cálcio, pois não permite sua liberação para a atmosfera. É possível que tenha havido, também, carbonatação do hidróxido de cálcio dissolvido na fase aquosa pelo ar incorporado durante o preparo das pastas, já que a mistura dos materiais foi feita em ambiente de laboratório. Além disso, segundo Janotka et al. (1996), a presença de polímeros formadores de filme nas pastas de cimento pode resultar em maior teor de fases carbonáticas, pois uma maior cristalização dessas fases pode ser promovida pela superfície do filme polimérico. Por conter um grande número de bolhas de ar, a superfície do filme fornece CO_2 para a carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na fase aquosa. Essa, inclusive, pode ser a explicação para o maior teor de fases carbonáticas presentes nas misturas contendo o polímero HEC, já que o mesmo é responsável por incorporação de ar nas pastas durante o seu preparo, o que foi constatado por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, análises a olho nu e por microscopia eletrônica indicaram que o filme formado a partir de dispersão/solução de EVA e HEC apresenta um aspecto extremamente aerado, diferentemente de filmes de EVA puros, que apresentam textura lisa.

Os maiores teores de fases anidras (detectados por DRX), o menor teor de água liberada em temperaturas superiores a 170°C e a menor temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio (detectados por DTA/TG) indicam que o EVA reduz o grau de hidratação do cimento pelo menos até 90 dias de idade, o que contribui para a redução da quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas.

Inicialmente, o EVA aumenta a taxa de dissolução das fases anidras, pois atua como plastificante da mistura, defloculando os grãos de cimento e aumentando a área específica de contato entre cimento e água. Entretanto, por consumir íons Ca^{2+} da fase aquosa, o EVA retarda a precipitação das fases hidratadas do cimento. Isso converge

com a afirmação de Taylor et al. (1984) de que os grãos de Hadley se formam quando o processo de precipitação das fases hidratadas for mais lento que o processo de dissolução das fases anidras. Pelo fato de consumir os íons Ca^{2+} , o EVA aprisiona os íons sulfato (SO_4^{2-}) na solução, o que causa retardo na nucleação e crescimento de cristais de etringita (LARBI, BIJEN, 1990). A presença de etringita bem cristalizada nas pastas que contêm apenas o copolímero, comparativamente às demais pastas, é um indício da sua lenta formação.

O polímero HEC tem efeitos bem menos intensos que o EVA na microestrutura das pastas e seu mecanismo de ação parece estar restrito à fase aquosa do sistema. Com maior idade de hidratação, há tendência a uma maior maturidade da pasta, como indicaram os resultados de teor de água liberada em temperaturas superiores a 170 °C e os teores de alita/belita. A presença de C-S-H tipos III e IV também indicam maior maturidade. Esses efeitos se devem à retenção de água que o polímero provoca no sistema, que assegura maior hidratação dos grãos de cimento.

Já a influência do HEC no teor de hidróxido de cálcio depende da presença de EVA. Em pastas que não contêm o copolímero, o HEC causa redução no teor da fase. Ao contrário, causa aumento em pastas com EVA. A redução pode estar ligada a um processo de carbonatação da amostra devido ao ar incorporado pelo polímero durante o preparo das pastas. O aumento do teor de fases carbonáticas por ação do HEC parece confirmar essa hipótese. Além disso, nas primeiras idades, o menor grau de hidratação do cimento resulta em formação de menor quantidade de hidróxido de cálcio.

Por outro lado, o HEC pode dificultar a interação entre os íons Ca^{2+} e os ânions acetato do EVA, por reduzir a mobilidade iônica e também por provocar a aglutinação das partículas do copolímero (KIRATZIS, LUCKHAM, 1998), reduzindo a quantidade de pontos livres para interação com os íons Ca^{2+} e favorecendo, assim, a formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Além disso, como retém água no sistema, o HEC resulta em maior hidratação do cimento, o que também favorece a formação de hidróxido de cálcio. Existe possibilidade, também, de acetilação do HEC, ou seja, o ânion acetato, liberado na hidrólise alcalina do EVA, pode vir a substituir o grupo hidroxila de um ou mais radicais hidroxietil da unidade do HEC, conforme comentado por John (2000) para o caso de materiais lignocelulósicos. Essa interação retiraria parte dos ânions acetato que, porventura, estivessem disponíveis na fase aquosa do sistema, reduzindo o consumo de Ca^{2+} na formação de acetato de cálcio. Com isso, haveria maior quantidade desse íon para cristalização de hidróxido de cálcio, o que justificaria a maior quantidade da fase com maiores teores de HEC em pastas contendo EVA. Além disso, provavelmente por inibir a ação do EVA, o HEC resulta em cristais de etringita não tão bem formados e maior quantidade de placas de monosulfoaluminato. Entretanto, são necessários estudos adicionais para verificação dessa hipótese.

Conclusões

As principais conclusões tiradas a partir dos ensaios de caracterização micro-estrutural de pastas de cimento contendo os polímeros HEC e EVA são:

(a) Há evidências de interação química de grupos ácidos do EVA, liberados por hidrólise alcalina na água de poro do cimento, com íons Ca^{2+} em solução, resultando na formação de acetato de cálcio e álcool polivinílico.

(b) Por consumir os íons Ca^{2+} da solução e provavelmente também por ser adsorvido sobre as partículas anidras, o EVA causa retardo das reações de hidratação do cimento, favorecendo o desenvolvimento de grãos de Hadley. Além disso, com o consumo dos íons Ca^{2+} , a velocidade de formação das fases hidratadas é reduzida. Esse fato, aliado ao aumento da concentração dos íons sulfato em solução, resulta em cristais bem formados de etringita.

(c) Por modificar a viscosidade da fase aquosa das pastas, o HEC retarda as reações de hidratação do cimento nas primeiras idades. Entretanto, pelo fato de reter água no sistema, o polímero resulta em maior maturidade das pastas em idades mais avançadas.

O HEC parece atenuar os efeitos do copolímero EVA na microestrutura das pastas, causando aumento no teor de hidróxido de cálcio. Isso pode estar ligado a uma menor mobilidade iônica na fase aquosa, o que poderia dificultar a interação entre EVA e íons Ca^{2+} , ou a um processo de acetilação de alguns radicais hidroxietil da unidade do HEC. Isso reduziria a disponibilidade do ânion acetato do EVA na solução, reduzindo o consumo dos íons Ca^{2+} e, por consequência, favorecendo a formação das fases hidratadas do cimento. Entretanto, esta é uma hipótese a ser verificada.

Referências bibliográficas

AFRIDI, M.U.K.; CHAUDHARY, Z.U.; OHAMA, Y.; DEMURA, K.; IQBAL, M.Z. Effects of polymer modification on the formation of high sulphoaluminate or ettringite-type (AFt) crystals in polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 24, n. 8, p. 1492-1494, 1994.

_____. Morphological characterization of low sulphoaluminate-type (AFm) crystals, hollow tubules and hollow crystals in polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 25, n. 2, p. 271-275, 1995.

AFRIDI, M.U.K.; OHAMA, Y.; IQBAL, M.Z.; DEMURA, K. Behaviour of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in polymer modified mortars. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, Essex, GB, v. 11, n. 4, p. 235-244, 1989.

ALGER, M.S.M. **Polymer Science Dictionary**. New York: Elsevier Applied Science, 1989.

BEN-DOR, L.; HEITNER-WIRGUIN, C.; DIAB, H. The effect of ionic polymers on the hydration of C_3S . **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 15, p. 681-686, 1985.

- CHANDRA, S.; FLODIN, P. Interactions of polymer and organic admixtures on Portland cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 17, p. 875-890, 1987.
- CHANDRA, S.; OHAMA, Y. **Polymers in concrete**. Boca Raton: CRC, 1994. 204 p.
- CHU, T.J.; KIM, J.H.; PARK, C.; ROBERTSON, R.E. Changes induced by PVA in the cement microstructure surrounding aggregate. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1995, Warrendale. **Proceedings...** Warrendale: MRS, 1995. v. 370, p. 347-355.
- CHUNG, F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 7, p. 519-525, 1974.
- CROS, H. **Caractérisation morphologique des microstructures de matériaux cimentaires par analyse d'image**. 1997. Thèse (Doctorat en Sciences Appliquées) - Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- EDEN, N.B.; BAILEY, J.E. Effect of polymer modification on the mechanical properties of calcium silicate and calcium aluminate cements. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., 1986, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: FINEP, 1986. v. 4, p. 163-169.
- EDMEADES, R.M.; HEWLETT, P.C. Cement admixtures. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4th ed. London: Arnold, 1998. Cap. 15, p. 837-901.
- JANOTKA, I.; MADEJOVÁ, J.; STEVULA, L.; FRT'ALOVÁ, D.M. Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the presence of the set styrene-acrylate dispersion. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 26, n. 11, p. 1727-1735, 1996.
- JOHN, V.M. **Durability of vegetable fiber reinforced alkaline matrixes**: projeto de pesquisa. São Paulo: EPUSP, 2000, 16 p.
- JUSTNESS, H.; OYE, B.A. The microstructure of polymer cement mortar. **Nordic Concrete Research**, n. 9, p. 69-80, 1990.
- KASSELOURI, V.; DIMOPOULOS, G.; PARISSAKIS, G. Effect of acetic and tartaric acid upon the thermal decomposition of CaCO_3 . **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 25, n. 3, p. 477-484, 1995.
- KHAYAT, K.H. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials: an overview. **Cement and Concrete Composites**, oxford, v. 20, p. 171-188, 1998.
- KIRATZIS, N.; LUCKHAM, P.F. Rheological behaviour of stabilized aqueous alumina dispersions in presence of hydroxyethylcellulose. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 8, p. 783-790, 1998.
- 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**, Oxford, v. 20, n. 1, p. 139-147, Jan. 1990.
- LAVELLE, J.A. Acrylic latex-modified Portland cement. **ACI Materials Journal**, Detroit, v. 6, n. 1, p. 41-48, Jan/Feb. 1988.
- MEHTA, P.K. Hardened cement paste: microstructure and its relationship to properties. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., 1986, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: FINEP, 1986. v. 3, p.113-121.
- O'CONNOR, S.M.; GEHRKE, S.H. Particle size distribution analysis as a characterization method for gel particles produced in suspension reactors. **Polymer**, v. 42, p. 1541-1546, 2001.
- OHAMA, Y. Polymer-based admixtures. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 20, p. 189-212, 1998.
- PÓVOAS, Y.V.; JOHN, V.M. Ceramic tile adhesives: determination of open time by L_1 regression. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000 (Qualicer 2000), Castellon. **Proceedings...** Castellon: Cam. Of. Com.Ind.Nav./Col.Of.Ing.Sup.Ind., 2000. v. 3, p. GII 107-115.
- RILEY, V.R.; RAZL, I. Polymer additives for cement composites. **Composites**, Surrey, GB, v. 5 n. 1, p. 27-33, Jan. 1974.
- SAKAI, E.; SUGITA, J. Composite mechanism of polymer modified cement. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 25, n. 1, p. 127-135, 1995.
- SARKAR, N.; WALKER, L.C. Hydration-dehydration properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. **Carbohydrate Polymers**, Barking, GB, v. 27, p. 177-185, 1995.
- SASAOKA, E.; SADA, N.; UDDIN, M.A. Preparation of macroporous lime from natural lime by swelling method with acetic acid for high-temperature desulphurization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 10, p. 3943-3949, 1998.
- SILVA, D.A. **Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland**. 2001. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SILVA, D.A.; ROMAN, H.R.; ALARCON, O.E. Influence of HEMC and EVA polymers on some properties of dry-set mortars. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000 (Qualicer 2000), Castellon. **Proceedings...** Castellon: Cam. Of. Com.Ind.Nav./Col.Of.Ing.Sup.Ind., 2000. v. 3, p. GII 21-30.
- SU, Z. **Microstructure of Polymer Cement Concrete**. Delft: Delft University, 1995. 174 p.
- SU, Z.; BIJEN, J.M.J.M.; LARBI, J.A. Influence of polymer modification on the hydration of Portland

cement. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 21, n. 2/3, p. 242-250, 1991.

TAYLOR, H.F.W. Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes. In: THE BRITISH CERAMIC SOCIETY, 34., 1984, Stoke-on-Trent. **Proceedings...** [S.l]: Institute of Ceramic, 1984. p. 65-82.

TAYLOR, H.F.W. et al. The hydration of tricalcium silicate. **Matériaux et Constructions**, v. 17, n. 102, p. 457-468, 1984. (RILEM Committee 68-MMH, Task Group 3)

TAYLOR, H.F.W.; TURNER, A.B. Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 17, p. 613-623, 1987.

WALTERS, D.G. VAE redispersible-powder hydraulic: cement admixtures. **Concrete International**, Detroit, v. 14, n. 4, p. 30-34, Apr. 1992.

WAGNER, H.B.; GRENLEY, D.G. Interphase effects in polymer-modified hydraulic cements. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, p. 813-822, 1978.

WAGNER, H.B. Polymer modification of Portland cement systems. **Chemtech**, Washington, v. 3, n. 2, p. 105-108, Feb. 1973.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP e ao CNPq pelo apoio financeiro, à CAPES pela disponibilização de periódicos on-line e aos professores Maria Alba Cincotto e Vanderley Moacyr John (PCC-EPUSP) pelo acompanhamento da microscopia eletrônica de varredura e valiosas discussões.