

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Materiais Cimentosos Isentos de Macro Defeitos Utilizando
Álcool Polivinílico (PVA) e Silicato de Sódio : Influência da
Massa Molar Média e do Grau de Hidrólise do Polímero**

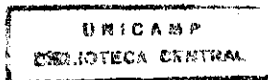
Rosemar Sant'Anna dos Santos

Dissertação de Mestrado

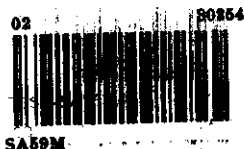
Orientadora : Profa. Dra. Inés Joeques

UNICAMP

Março/1997



N.º CHAMADA :
 T/Unicamp
 Sa. 59m
 V. Ex.
 TOMBO BC/30354
 PROC. 281/93
 C ☐ D ☒ X
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 21/05/93
 N.º CPD CM-00098500-5



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

Santos, Rosemar Sant'Anna
 Sa59m Materiais cimentosos isentos de macro defeitos utilizando álcool polivinílico e silicato de sódio : influência da massa molar média e do grau de hidrólise do polímero / Rosemar Sant'Anna dos Santos. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientadora: Inés Joeques.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Cimento. 2. *MDF(macro-defect-free) 3. * PVA. I. Joeques, Inés. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais Osmar e Alair,
razão de minha existência
e aos meus irmãos : eternos cúmplices*

*À família Zucchetti,
pelo carinho e pela constante
alegria de estar com vocês.*

*À pessoa que mais acreditou em mim
e que entre-linhas me disse: Vai a luta! O mundo pode ser teu, se quiseres.
Zuca, simplesmente obrigada!*

"Somos povos novos
ainda na luta para nos fazermos
a nós mesmos como um gênero humano
novo que nunca existiu antes.
Tarefa muito mais difícil e penosa,
mas também muito mais bela e desafiante."

Darcy Ribeiro

"Na verdade, se dizer a palavra
é transformar o mundo, se dizer a palavra
não é privilégio de alguns homens,
ninguém pode dizer sozinho a palavra.
Dizê-la sozinho significa dizê-la *para* os outros,
uma forma de dizer *sem eles* e,
quase sempre, *contra eles*.
Dizer a palavra significa, por isso mesmo,
um encontro de homens."

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

- À minha orientadora Profa. Inés Joeques, pela paciência, força, incentivo e por manter acesa minha paixão pelo trabalho, mesmo nos momentos mais difíceis.

- Aos meus companheiros de grupo, especialmente: Vagner, Zé Edu, Luciana, Maria Alice, Carla, Adriano, Adriana, Euler e João.

- A Flávio A. Rodrigues, pela descoberta e motivação para a realização deste trabalho. Beibe: *estoy muy grata!*

- Ao Prof. Itamar Ferreira (FEM/UNICAMP) pelo uso do medidor de dureza Vickers e às técnicas Rita e Claudia.

- Ao Marcelo Veirano pelo cimento e pelas “consultas técnicas”.

- A Ipiranga Química, Crosfield e a Manchester Química pelos produtos fornecidos.

- A sempre carinhosa Ercília.

- A dois grandes “caras” : Zoéga e Limeira.

- Aos meus amigos da Unicamp, especialmente Cristiane, Silvia, Rocio, Kaveira e Mantovani.

- A duas pessoas muito importantes para mim: Maria Helena e Nádia.

- Aos amigos e professores da UFF, onde tudo começou...

- A uma pessoa muito especial que “eu sei que vou amar por toda a minha vida” : Carolina.

- Aos professores e funcionários da Unicamp.

- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

- Ao povo brasileiro, sempre conseguindo dar a volta por cima, driblando a miséria e a fome. É neste povo que me inspiro e a quem eu, sinceramente, agradeço.

*Ao Zuca pelas figuras da tese e
pela grande “loucura” que nos une.*

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Cimento Portland.....	01
I.2 - Tipos de cimento Portland.....	03
I.3 - A pasta de cimento e o processo de hidratação.....	04
I.4 - Relação água/cimento e propriedades mecânicas.....	07
I. 5 -Materiais Isentos de Macro Defeitos.(MDF's).....	09
I.6 - A umidade e os MDF's.....	11
I.7 - Álcool polivinílico (PVA).....	13
I.8 - Silicato de sódio.....	15
I.9 - Dureza Vickers.....	16

II - OBJETIVOS.....	18
----------------------------	-----------

III - EXPERIMENTAL

III.1 - Materiais utilizados.....	19
III.2 - Rota experimental.....	21
III.3 - Preparo da solução de PVA e silicato de sódio.....	21
III.4 - Caracterização dos PVA's por FT-IR.....	23
III.5 - Confeção dos corpos de prova.....	25
III.6 - Absorção de água para corpos de prova de cimento e soluções de PVA e PVA com silicato de sódio.....	25
III.7 - Medidas de dureza Vickers.....	26
III.8 - Determinação de densidade aparente e de volume de poros ocupados por água e CCl ₄	28

III.9 - Determinação de percentual de líquidos absorvidos pelos corpos de prova.....	28
III.10 - Ensaio de ataque ácido.....	29

IV - RESULTADOS

IV.1 - Obtenção de MDF's.....	30
IV.2 - Caracterização dos materiais obtidos que não são MDF's.....	37

V - DISCUSSÃO.....	47
--------------------	----

VI - CONCLUSÕES.....	55
----------------------	----

VII - BIBLIOGRAFIA.....	57
-------------------------	----

Materiais Cimentosos Isentos de Macro Defeitos Utilizando Álcool Polivinílico (PVA) e Silicato de Sódio: Influência da Massa Molar Média e do Grau de Hidrólise do Polímero

Dissertação de Mestrado de Rosemar Sant'Anna dos Santos

Orientadora Profa. Dra. Inés Joeques

Instituto de Química - UNICAMP- Caixa Postal 6154

CEP 13083-970 - Campinas - São Paulo - Brasil

RESUMO

Materiais a base de cimento isentos de macro defeitos (MDF's) podem ser obtidos misturando-se cimento Portland comum com soluções de PVA e silicato de sódio.

Neste trabalho, foi estudada a obtenção de MDF's com dois tipos de cimento Portland: comum e composto. Utilizou-se um diagrama ternário de fases para determinar as concentrações de PVA e de silicato de sódio ideais para confecção das pastas. PVA foi adicionado em 5% (m/V) e silicato de sódio 5% (V/V). Utilizou-se quatro PVA's com diferentes graus de hidrólise e massa molar média e dois tipos de silicato de sódio comercial. O material foi processado de três formas diferentes: mistura manual, mistura manual seguida de prensagem (2 MPa) e calandragem seguida de prensagem.

A relação solução/cimento foi utilizada como parâmetro para selecionar os MDF's. Os resultados mostraram que a mistura manual da pasta não fornece MDF's e que dos quatro tipos de PVA utilizados, apenas um não forneceu MDF, mesmo calandrando e prensando a pasta.

Dureza Vickers foi utilizada para avaliar a dependência das propriedades destes MDF's com a umidade. Verificou-se que dos três tipos de PVA que forneceram MDF's com cimento Portland comum a umidade não interfere na dureza Vickers. Quando o cimento composto é utilizado, ocorre uma pequena dependência da dureza com a umidade.

Os materiais processados que não forneceram MDF's, mas apresentaram relação solução/cimento menores que as pastas convencionais, foram caracterizados. Verificou-se que ocorrem poros ocluídos. Corpos de prova confeccionados com cimento composto e soluções de PVA e silicato de sódio resistem melhor ao ataque ácido do que o controle mas, esta resistência é dependente da idade.

Ao todo mostrou-se que com PVA's de baixo grau de hidrólise (87%) obtém-se MDF's independentes da massa molar; para grau de hidrólise alto, apenas com baixa massa molar se obtém MDF.

**Macro Defect Free Cements Materials using
Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Sodium Silicate : Influence of the Average
Molecular Weight and the Hydrolysis Degree of the Polymer**

Master Thesis of Rosemar Sant'Anna dos Santos
Adviser : Profa. Dra. Inés Joeques
Chemistry Institute - State University of Campinas - UNICAMP
C. Postal 6154 - CEP 13081-970
Campinas - São Paulo - Brasil

Abstract

Macro-defect free cement (MDF) has been obtained through mixing ordinary Portland type I cement with PVA and commercial sodium silicate.

In this Work, we have studied the preparation of MDF's using two types of Portland cements : ordinary and slag-modified.

A phase ternary diagram was used to determine the best concentration of PVA and sodium silicate for the pastes confection. PVA was added in 5% w/v and sodium silicate in 5% v/v. Four types of PVA, with distinct degrees of hydrolysis and average molecular weight, and two types of commercial sodium silicate were used. The materials were processed in three different forms : hand mixtures, compactation pressure (2 MPa) after hand mixtures and calandered with compactation pressure.

The solution/cement (s/c) ratio was used to select the MDF's. The results have shown that the hand mixtures of the paste do not supply MDF's. Only one of the four types of PVA do not provided MDF even processing the sample using calandered paste.

Vickers hardness was used to evaluate the dependence of MDF's with humidity. The results showed that the humidity do not affect the Vickers hardness. When slag-modified cement was used, a little dependence among hardness and humidity was observed.

The materials not resulting providing a MDF's but have shown lower solution/cement ratio than that convencional pastes have also been characterized. Oclued pores were observed. Specimes made with slag-modified cement with PVA and sodium silicate solution showed a better resistance to the acid attack than the control, but with an age dependence.

All the results have shown that MDF's can be obtained using PVA's with low hydrolysis degree (87%), independently of the molecular weight. For PVA's with high hydrolysis degree, MDF's were obtained only if the molecular weight is low.

DEFINIÇÕES DE ALGUNS TERMOS TÉCNICOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

Adições : substâncias sólidas adicionadas à pasta de cimento (até 20%), geralmente provém de resíduos industriais, com tamanho de partícula inferior às do cimento. Preenchem os espaços vazios entre as camadas de óxido de cálcio hidratado (por exemplo,: microssílica).

Aditivos : substâncias que tem por finalidade reforçar ou melhorar certas propriedades e características do concreto, facilitando seu preparo, utilização e otimização de seu custo (por exemplo: superfluidificantes, aceleradores de cura, retardantes, incorporadores de ar. Todos em pequenas proporção (1 - 5%).

Agregados : material granular, sem forma e volume definidos, geralmente inertes e de dimensões e propriedades adequadas para o uso em obras de engenharia.

Agregado graúdo : Partícula maiores que 4,8 mm, normalmente pedras britadas que são classificadas pelas dimensões de seus grãos (por exemplo, brita 0: 9,5 - 4,8 mm; brita 5: 100 - 76 mm).

Agregado miúdo : areia de várias granulometrias.

Argamassa : mistura de cimento Portland + água + areia.

Cinza Volante : consiste essencialmente de pequenas partículas esféricas vítreas silicoaluminosas, que são produzidas pela combustão de carvão pulverizado nas usina termoeletricas.

Clínquer : resultado da fusão controlada de silicatos e aluminatos de cálcio; normalmente argilas e calcário.

Concreto : nome que se dá a mistura de aglomerante (cimento) + água + agregados

Concreto de Cimento Portland : mistura de cimento Portland + água + agregados + aditivos.

Cura : evolução das reações de hidratação da pasta com aumento da coesão e da resistência (28 dias ou mais).

Escória de alto-forno : subproduto das indústrias metalúrgicas, constituído de esferas vazias, vítreas e porosas que podem ser moídas até partículas muito finas apresentando características cimentantes.

Microssílica : também conhecida como fumos de sílica condensada, sílica volatilizada ou fumos de sílica, é um subproduto de fornos a arco e de indução das indústrias de silício e ligas de ferro-silício. Contém de 85 a 90% de sílica não cristalina. Sua distribuição granulométrica é muito mais fina que a do cimento Portland.

Pasta : mistura de cimento + água.

Pozolanas : tipo de aditivo mineral derivado de rochas ou minerais vulcânicos (exceto as terras diatomáceas). Durante erupções vulcânicas explosivas o esfriamento rápido do magma, composto principalmente de aluminossilicatos, resulta na formação de vidro ou fases vítreas com estruturas desordenadas. Como exemplos de materiais pozolânicos têm-se - cinza volante e microssílica.

Relação água/cimento (a/c) : relação que determina a trabalhabilidade e consistência do concreto; define propriedades mecânicas como resistência à compressão e porosidade; quanto maior for a relação a/c piores serão as propriedades do concreto.

Tempo de Pega : tempo que decorre entre a adição da água e a formação de um bloco rígido, endurecido (decorre nas primeiras quatro horas da adição da água ao cimento)

Trabalhabilidade : Plasticidade. Propriedade que determina o esforço necessário para manipular uma quantidade de concreto fresco com uma perda mínima de homogeneidade. O termo manipular inclui as operações das primeiras idades como lançamento, adensamento e acabamento.

Traço : quantidades relativas de cada componente do concreto; depende do tipo de concreto que se deseja obter. Para um concreto simples: 25% de cimento, 10% de água ($a/c = 0,45$), 32,5% de agregado miúdo e 33% de agregado graúdo.

I - INTRODUÇÃO

I. 1 - Cimento Portland

O cimento é um material conhecido desde há muitos séculos. No Egito antigo, as primeiras construções foram feitas utilizando-se misturas de argila, seca ao sol e lodo do rio Nilo, como aglutinante. Entretanto, este tipo de construção só era possível em regiões de clima muito seco, já que o material não apresentava boa resistência à água [1].

O cimento Portland, propriamente dito, é classificado como cimento hidráulico, ou seja, substância aglomerante que não só endurece através de reações com a água, como também forma produtos resistentes à água. A ASTM C-150 [2] define cimento Portland como sendo um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer. O clínquer é produzido pela fusão controlada de silicatos e aluminatos de cálcio [3].

No processo de produção do cimento por via úmida, a moagem e a homogeneização da mistura de matérias-primas são executadas na forma de lama contendo de 30 a 40% de água. As fábricas modernas de cimento priorizam o processo por via seca, mais eficiente em termos de energia do que o processo por via úmida onde a água usada para produzir a lama deverá ser subsequentemente evaporada antes da operação de clinquerização. Para esta operação, os fornos usados no processo por via seca são equipados com pré-aquecedores de suspensão, que permitem uma troca eficiente de calor entre os gases quentes e a mistura de matéria-prima. O consumo de energia combustível fóssil é da ordem de 3,5 kJ por grama de clínquer comparado com cerca de 6 kJ/g para os fornos do processo por via úmida [4].

A operação final no processo de produção de cimento Portland consiste na moagem do clínquer em partículas na maioria menores que 75 μm de diâmetro. Aproximadamente 5% de gipsita ou de sulfato de cálcio é usualmente moído juntamente com o clínquer com a finalidade de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento. A figura 1 mostra um diagrama do processo de fabricação do cimento Portland por via seca.

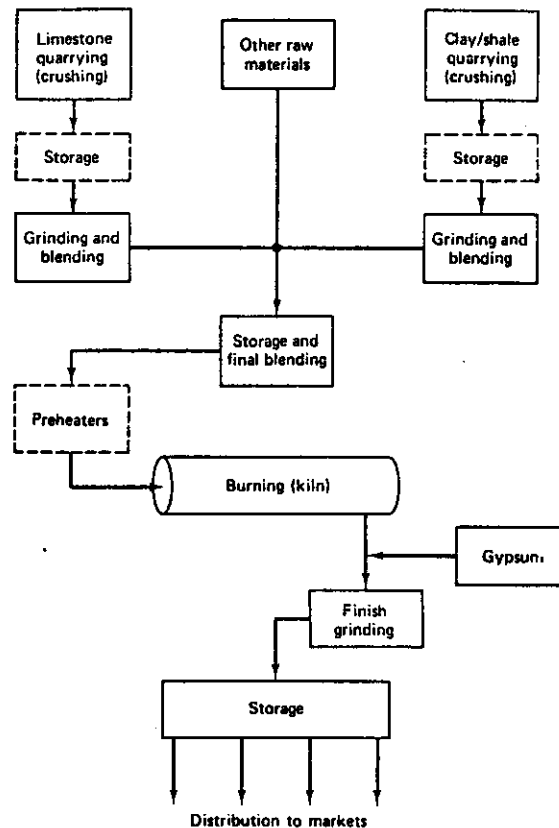


Figura 1: Diagrama simplificado do processo de fabricação do cimento Portland por via seca. Extraído da referência [12].

O cimento Portland consiste essencialmente de vários compostos de cálcio; os resultados de análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. A determinação direta da composição dos compostos requer equipamentos e técnicas especiais. Existem abreviações simplificadas para os óxidos presentes. A Tabela I apresenta os principais componentes do cimento Portland, suas abreviações e quantidades presentes.

Tabela I : Principais constituintes do cimento Portland comum tipo I (ASTM C-150), as respectivas abreviações e a composição média [4].

Componente	Abreviação	% presente
Ca_3SiO_5	C_3S	45-55
Ca_2SiO_4	C_2S	20-30
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	8-12
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	6-10

A importância do cimento deriva de que os produtos de sua hidratação formam uma massa compacta capaz de unir pedras e demais agregados, formando um bloco de resistência mecânica e durabilidade suficiente para ser utilizado em construções [5].

1. 2 -Tipos de Cimento Portland

Apesar da composição do cimento Portland basicamente não variar, existe uma variação na velocidade de hidratação dos seus componentes. A partir das reatividades relativas e dos seus produtos de hidratação, é possível produzir cimentos com características especiais. A tabela II mostra alguns tipos de cimentos existentes no Brasil [4].

Outros tipos de cimento vem sendo recentemente estudados, com o objetivo de melhorar diversas propriedades. Por exemplo, o cimento sulfoaluminato, que é preparado pela combinação de materiais industriais crus e por produtos que foram sinterizados a 1280 °C; este cimento apresenta hidratação completa em dois dias [6], e o Portland comum apresenta apenas 80% de sua hidratação em 28 dias.

Tabela II: Tipos de cimento Portland, siglas pelas quais são conhecidos e Normas Técnicas Brasileiras que os definem.

Denominação	Sigla	Norma
Portland Comum	CP I	NBR 5732
Portland Comum com adição	CP I-S	NBR 5732
Portland Composto com escória	CP II-E	NBR 5732
Portland Composto com pozolana	CP II-Z	NBR 11578
Portland Composto com Filler	CP II-F	NBR 11578
Portland de alto forno	CP III	NBR 5735
Portland Pozolânico	CP IV	NBR 5736
Portland de alta resistência inicial	CP V-ARI	NBR 5733
Portland resistente a Sulfatos	CP II-Z RS	NBR 5737

I. 3 - A Pasta de Cimento e o Processo de Hidratação

Quando uma certa quantidade de água é misturada ao cimento, obtém-se uma pasta que vai perdendo a plasticidade com o decorrer do tempo até que endurece por completo. O tempo que decorre entre a adição de água até o início das reações com os componentes do cimento é chamado tempo de início de pega. O início das reações é caracterizado pelo aumento brusco da viscosidade da pasta e pela elevação da temperatura. O processo de hidratação do cimento é exotérmico. A tabela III mostra valores de calores de hidratação para os principais óxidos constituintes do cimento Portland.

Tabela III: Calores integrais de hidratação (J.g^{-1}), em função da idade, dos principais óxidos constituintes do cimento Portland comum [4].

Compostos	3 dias	90 dias
C_3S	242	435
C_2S	50	176
C_3A	886	1300
C_4AF	300	410

O próximo passo do processo de hidratação da pasta é quando esta passa a ser indeformável para pequenas cargas e se torna um bloco monolítico (rígido). Neste ponto atinge-se o fim da pega. A partir deste ponto, inicia-se a fase de endurecimento ou cura, onde as reações continuam a acontecer no interior da pasta com consequente aumento da coesão e resistência [7].

Quimicamente, o termo hidratação refere-se não apenas à reação entre a água e o cimento, mas inclui ainda todo o processo de formação de micro-estrutura e desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas que irão proporcionar as características finais do material. Frequentemente o uso de adições contribui para a melhoria das propriedades desejadas. Os aditivos variam de tensoativos, sais solúveis e polímeros [8,9,10] a minerais insolúveis. As finalidades para as quais eles são geralmente empregados no concreto incluem melhora da trabalhabilidade, aceleração ou aumento de pega, controle do desenvolvimento da resistência e melhora da resistência à ação do gelo, à fissuração térmica, à expansão álcali-agregado, e à soluções ácidas e sulfatadas [4].

Existem dois mecanismos propostos para a hidratação do cimento. O primeiro mecanismo é denominado "via solução". Este mecanismo visa uma completa reorganização dos constituintes originais do clínquer durante a hidratação do cimento. Os constituintes são solubilizados com formação de espécies iônicas onde (não necessariamente possuem a mesma composição do clínquer original) se reagrupam para formar precipitados. O segundo mecanismo é denominado hidratação no estado sólido ou topoquímico, no qual

sugere-se que a hidratação ocorra diretamente sobre a superfície das partículas de cimento, sem passar pela solução. Aparentemente, os dois mecanismos ocorrem simultaneamente, sendo o primeiro (via solução), predominante nos estágios iniciais, enquanto o segundo (estado sólido) se torna mais importante à medida que a quantidade de água disponível diminui [1]. A reação imediata que ocorre quando a água entra em contato com os aluminatos de cálcio dá origem a cristais em formato de agulhas de etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). As reações dos óxidos de cálcio são um pouco mais lentas e dão origem a partículas de geometria diferente. O volume dos produtos de hidratação é maior do que o dobro do cimento anidro. Consequentemente, estes produtos acabam por preencher os espaços vazios existentes entre os grãos de cimento. Na figura 2 é mostrado um esquema em dois estágios do processo de hidratação. Pode-se observar que as partículas de etringita se formam logo que a água é adicionada ao cimento.

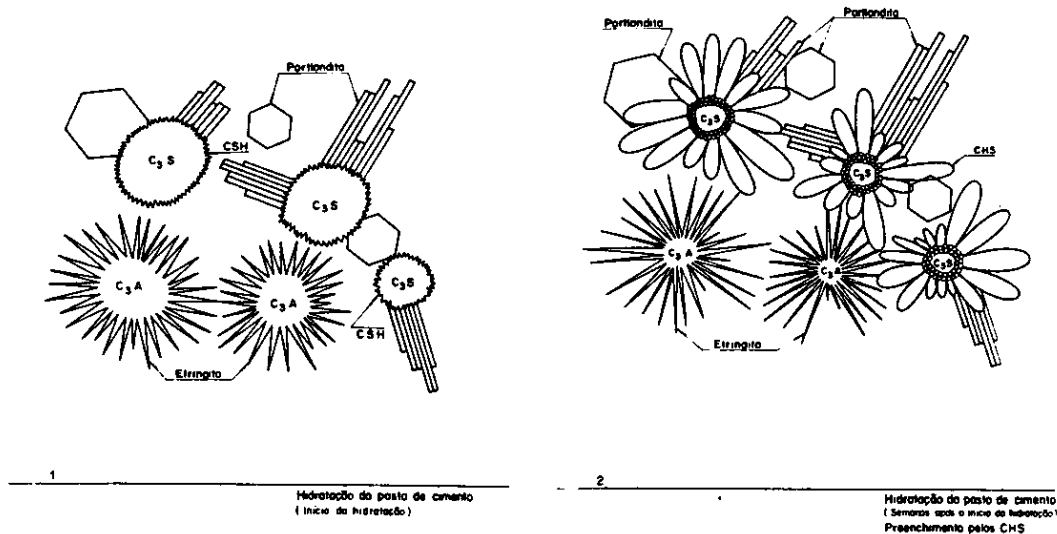


Figura 2: Esquema do processo de hidratação das partículas do cimento Portland, Mostrando dois estágios do processo, logo no início e após semanas [67].

Pode-se observar o crescimento das partículas de C_3S e a ocupação dos espaços vazios existentes na pasta após semanas do processo de hidratação.

Na verdade o que ocorre é que nas primeiras duas horas do processo de hidratação, a pasta mantém sua plasticidade (trabalhabilidade), podendo ser trabalhada e moldada. Com o decorrer das reações de hidratação, a pasta vai perdendo trabalhabilidade em função do crescimento das partículas e a diminuição da mobilidade. Os principais fatores que afetam a trabalhabilidade são: relação água/cimento, forma dos grãos, aditivação, proporção cimento/agregado (traço), forma de mistura (manual ou mecanizada), forma de transporte e forma de adensamento [4].

1.4 - Relação Água/Cimento e Propriedades Mecânicas

A relação água/cimento em materiais cimentosos (argamassa, concretos, pasta) é fundamental para a definição das propriedades mecânicas do material final, bem como a sua cura. A relação a/c estequiométrica para hidratação completa do cimento está por volta de 0,27. Para os concretos convencionais a relação água/cimento (a/c) pode variar de 0,35 a 0,8 [3]. Quanto menor for a relação a/c menor quantidade de poros terá o material e, conseqüentemente, maior será sua resistência e durabilidade. A energia de fratura de um concreto chega a diminuir quase à metade quando se passa de uma relação a/c de 0,55 para uma a/c de 0,75 [11].

O tempo de cura também é fator fundamental na determinação das propriedades dos materiais cimentosos, principalmente no que diz respeito às propriedades mecânicas como resistência à compressão, resistência à flexão, tenacidade e energia de fratura. Dois métodos de cura são comumente empregados: cura seca e cura úmida. Durante a cura ocorre o processo de ocupação dos vazios existentes na pasta, levando a redução da porosidade do material. A figura 2 mostra o efeito da cura úmida através do desenvolvimento da resistência à compressão de um concreto convencional.

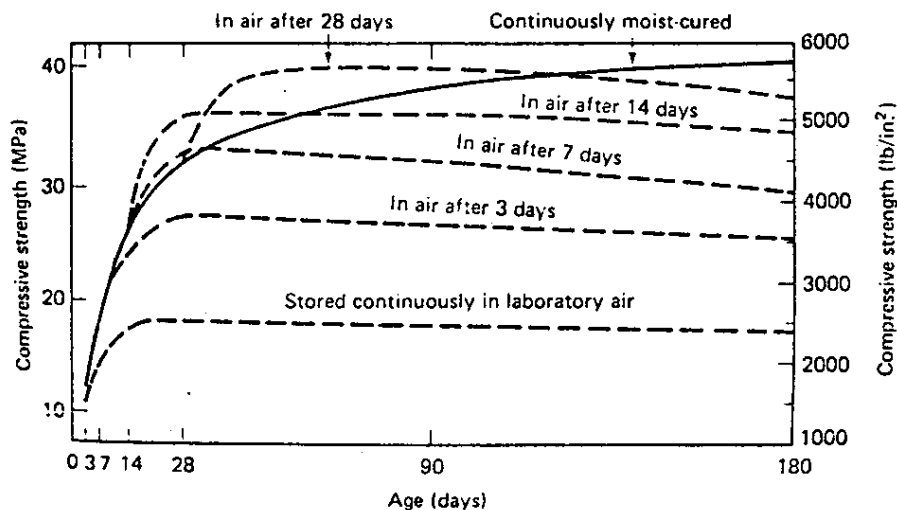


Figura 3: Resistência à compressão como função da idade de um concreto convencional. Extraído da ref.[12].

Em um período de 3 dias de cura úmida o concreto desenvolve cerca de 25 a 30% de sua resistência; 75 a 80% do seu potencial é alcançado com 28 dias de cura. A resistência deste concreto deverá se completar com a continuidade da cura após 28 dias [12]. A idade também é um fator importante para a permeabilidade do material [13,14].

Poros e vacâncias consistem em um dos mecanismos principais que causam diminuição nas propriedades físico químicas e mecânicas de materiais cimentosos. A formação de poros durante o processamento dessas estruturas é algo inerente. A formação desses poros se passa em dois estágios. O primeiro estágio acontece quando da composição da mistura e o grau de compactação necessário para a obtenção da pasta. O segundo estágio se dá durante o processo de hidratação. O fator mais importante na determinação da porosidade final do material é a quantidade de água na mistura [15].

O cimento, apesar de ser amplamente consumido no mundo todo principalmente pelo seu baixo custo, apresenta limitações no seu uso. É um material que possui baixa capacidade de deformação, sendo, portanto, um

material frágil. Este comportamento pode ser atribuído à microestrutura do produto hidratado. Outro fator que contribui para a fragilidade deste material é que este apresenta baixa energia de fratura, implicando em moderada resistência a impactos.

A utilização do cimento em outras áreas que não estejam ligadas a construção civil implica, necessariamente, na melhoria de seu desempenho mecânico. Pode-se afirmar que as propriedades mecânicas descritas para a obtenção de materiais a base de cimento hidratado são decorrências, principalmente, do modo de preparo [11,16,17,18]. Uma pasta de cimento bem preparada fornece um material com propriedades muito melhores.

Sabe-se que a diminuição de porosidade está associada ao aumento de durabilidade e melhoria de propriedades mecânicas para concreto e argamassas [19]. Com o objetivo de reduzir a porosidade destes materiais têm-se utilizado aditivos (superfluidificantes) [20], modificação no processo de cura (autoclavagem) [21,22], e adições (polímeros hidrofílicos) [23] entre outros. No caso do concreto, diversos estudos têm sido realizados e com bons resultados como por exemplo, o uso de elastômero [24], e concreto reforçado com fibras sintéticas [25-33] e microssílica [34].

I. 5 - Materiais Isentos de Macro Defeitos (MDF's)

No início dos anos 80, a Imperial Chemical Industries(ICI), desenvolveu uma nova classe de materiais denominada Macro-Defect-Free Cement (MDF).

O termo "Macro-Defect-Free" refere-se a materiais com ausência de grandes vazios ou defeitos que estão normalmente presentes em pastas de cimento devido à incorporação de ar ou por mistura inadequada. Birchall e colaboradores [35-37] desenvolveram um novo método de processamento que evitava a formação desses defeitos. A adição de polímeros hidrofílicos reduz a relação a/c para 0,2 podendo chegar até 0,1, ou seja, valores bem inferiores ao que se utiliza em concretos convencionais. Isto acaba por promover uma diminuição acentuada da quantidade de poros e aumento da resistência

mecânica. Estes materiais combinam cimento (geralmente com alto teor de alumina) com polímeros como álcool polivinílico (PVA), poliacrilamida (PAM) ou ainda derivados de celulose como hidroxipropilmetil celulose (HPMC). Uma descoberta interessante feita por Birchall foi que estes materiais podem ser processados como se processa polímeros de forma geral, ou seja, por calandragem, extrusão, prensagem, etc.

A utilização desses polímeros pode melhorar muito a estrutura dos poros desses materiais. A resistência à flexão (cerca de 200 MPa) é bem superior à da pasta de cimento convencional (da ordem de 10 MPa) [38].

Pesquisas têm sido feitas nesta área e algumas tentam mostrar a reação que se passa entre os polímeros utilizados e a matriz de cimento. A atuação física do polímero não é suficiente para explicar o efeito de reforço obtido nos MDF's. Acredita-se que, por ter grande quantidade de grupos polares, esses polímeros apresentem alta atividade em água promovendo um tipo de ligação química entre estes e a matriz de cimento. Espectroscopia FT-IR foi utilizada para analisar MDF's confeccionados com PVA (álcool polivinílico) e PAM (poliacrilamida). Os autores alegam mudanças nas bandas de absorção dos grupos OH do PVA e CONH₂ da PAM em contato com a matriz de cimento [39].

A Tabela IV compara algumas propriedades mecânicas de MDF's com outros materiais (os valores apresentados são genéricos, podendo variar de acordo com as características do preparo).

Tabela IV : Resistência à tração, módulo de Young e energia de fratura para diversos materiais. Extraído da referência [40].

Material	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Energia de Fratura (J.m^{-2})
pasta de cimento	6,5	18	15
concreto	8	25	80
MDF	150	50	200
cerâmicas	280	300	100
aço de alta resistência	1400	210	140.000

As principais aplicações deste tipo de material encontram-se na construção civil como material estrutural, como isolantes térmicos, isolantes elétricos, blindagem de veículos militares, transporte de gases e líquidos, substituição de painéis decorativos como mármore e ardósia e armazenamento de resíduos tóxicos nucleares [41]. Recentemente foi proposto a utilização de MDF's na confecção de peças torneáveis (por exemplo, parafusos, roscas e porcas).

I: 6 - A Umidade e os MDF's

Um dos grandes problemas associados ao uso de um MDF é a alta dependência das propriedades mecânicas com a umidade. O uso de polímeros hidrofílicos em "bulk" na confecção destes materiais traz grandes transtornos em função do alto índice de intumescimento destes polímeros na presença de água, alterando bastante a microestrutura e a microquímica dos MDF's.

Estudos de microscopia eletrônica de varredura mostraram que existe uma região de interface polímero-matriz. A presença de água nesta região provoca o intumescimento do polímero, destruindo a região de interface. A velocidade com que a água se difunde na interface é que determina a resistência do material [42].

A umidade promove grande diminuição das propriedades mecânicas de MDF's. Como por exemplo, tem-se que a resistência à flexão diminui em cerca de 50% quando o material está molhado [43].

Típicamente, um MDF é confeccionado com polímeros hidrofílicos em "bulk", ou seja, o polímero é adicionado na forma de pó ou grãos. Recentemente, F. A. Rodrigues, estudando MDF's, modificou o processo de adição do polímero. Soluções de PVA e silicato de sódio substituíram a água na preparação da pasta, reduzindo, consideravelmente, a quantidade de polímero necessária para a confecção da pasta. Verificou-se ainda que a micro-dureza de corpos de prova preparados com um único tipo de PVA e silicato de sódio e um único tipo de cimento Portland (Comum Tipo I), não foi alterada quando corpos de prova secos e molhados foram ensaiados.

Rodrigues verificou também que adições de silicato de sódio à soluções de PVA levam à formação de filmes insolúveis sugerindo a ocorrência de reticulação entre as cadeias do polímero e o silicato de sódio [44]. Ademais, soluções do mesmo tipo de PVA (87-155) e silicato de sódio foram analisadas via diagrama ternário de fases. A relação de solubilidade deste sistema determinou a região ideal cuja faixa de concentração está na região de miscibilidade do diagrama ternário [45]. Estudou-se também o comportamento deste sistema frente ao aumento da concentração de silicato de sódio onde verificou-se que as soluções de PVA apresentam diminuição de solubilidade com aumento da quantidade de silicato de sódio adicionado, sugerindo aumento de densidade de reticulação, provando ser o silicato de sódio um bom agente para insolubilizar, *in situ*, o PVA [46].

I. 7 - Álcool Polivinílico (PVA)

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero polihidroxilado solúvel em água que apresenta características interessantes para uma série de aplicações. Combina alta resistência à tração com facilidade de formação de filme. As propriedades físicas deste polímero são controladas, principalmente, pelo peso molecular e pelo grau de hidrólise [47-49]. Apresenta caráter hidrofílico possuindo assim afinidade química com substâncias polares. Um dos problemas apresentados nas aplicações do PVA nas formulações de cerâmicas e de cimento é o controle das propriedades dos compósitos na presença de umidade. Uma via para redução desta dependência é a insolubilização *in situ*. Algumas substâncias são comumente utilizadas para insolubilizar o PVA, dentre estas pode-se citar o ácido bórico que forma uma rede com o polímero em um complexo do tipo bisdiol que se apresenta na forma de gel. Na figura 3 têm-se um esquema da reticulação do PVA usando ácido bórico.

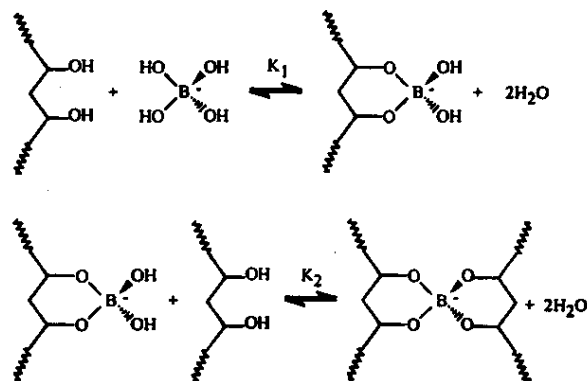
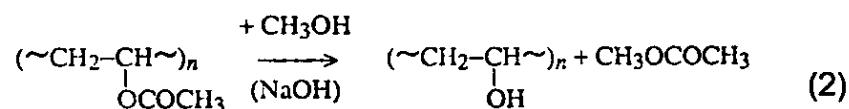
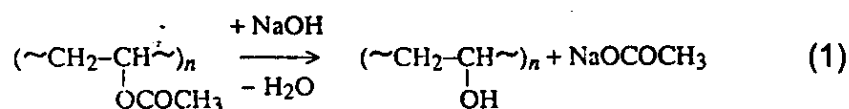


Figura 4: Diagrama esquemático do mecanismo de reticulação do PVA pelo ácido bórico. Extraído da referência [50].

O álcool polivinílico é produzido pela hidrólise direta ou alcoólise catalisada do acetato de polivinila (PVAc). A reação pode ser catalisada por

ácidos fortes como o ácido sulfúrico e clorídrico ou bases fortes como NaOH e KOH. Em escala industrial geralmente se usa alcoólise alcalina com NaOH como catalisador [47]. As equações (1) e (2) descrevem como se passa a reação via hidrólise direta do acetato de polivinila (PVAc) e pela alcoólise com metanol. No primeiro caso (equação 1) uma quantidade estequiométrica de base é adicionada na presença de água. No segundo caso (equação 2) a reação se passa com o metanol e a base é usada apenas como catalisador. O segundo método produz um PVA de maior pureza.



As propriedades físicas e químicas do produto obtido são altamente dependentes do acetato de polivinila utilizado e do método empregado para obtenção. O grau de conversão de PVAc em PVA depende da razão PVAc/metanol utilizada resultando em álcool polivinílico com diferentes pesos moleculares. O grau de hidrólise corresponde à quantidade de grupos acetato residuais que permanecem no produto final. A solubilidade deste polímero em água, bem como outras propriedades, dependem consideravelmente deste conteúdo residual de grupos acetato presentes. O PVA parcialmente hidrolisado têm melhor aderência às superfícies hidrofóbicas. A resistência a água aumenta com o aumento do grau de hidrólise. Por outro lado, um PVA totalmente hidrolisado possui menor dependência da umidade [48].

O PVA é um polímero que apresenta variação nas suas propriedades mecânicas de acordo com a variação do peso molecular. Tipicamente é um polímero que apresenta valores altos de módulo elástico e tensão de deformação, sendo estas duas propriedades dependentes do peso molecular do polímero e da temperatura de trabalho [51].

O PVA possui uma infinidade de aplicações. Comercialmente pode ser utilizado desde a fabricação de papel, passando por tintas e adesivos, até embalagens [48]. Muitas pesquisas têm sido feitas para utilização de PVA na medicina, como por exemplo, para encapsulamento de medicamentos no tratamento de doenças oculares [52]. O PVA pode ser utilizado ainda na imobilização de microorganismos [53], como estabilizador de polimerizações em suspensão [54]; como controlador de estabilidade de suspensões de argilas [55], entre outros.

I. 8 - Silicato de Sódio

O silicato de sódio é produzido comercialmente por aquecimento de areia e barrilha, em fornos abertos, à temperatura de 1300°C, aproximadamente. A reação que se passa é descrita na equação 3



O material resultante, que é um sólido à temperatura ambiente, é dissolvido em NaOH. A concentração final determina as características físicas mais importantes do produto, como viscosidade e densidade. Os produtos são caracterizados ainda pela relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e porcentagem de sólidos [56]. O uso comercial de silicato de sódio vai desde a fabricação de adesivos até abrasivos. Existe uma grande controvérsia a respeito das formas iônicas do silicato de sódio numa dispersão. Sabe-se que apenas íons com OH^- , e HSiO_3^- e a sílica coloidal estão presentes na dispersão [57].

Silicato de sódio têm emprego direto nas indústrias de materiais cerâmicos e de cosméticos.

I. 9 - Dureza Vickers

Testes de dureza constituem, provavelmente, uma das técnicas mais simples utilizadas atualmente para determinar as características de um material. Dentre uma quantidade enorme de ensaios existentes, o da indentação Vickers é um dos mais difundidos [58].

A dureza Vickers é definida pela relação entre a carga aplicada sobre uma ponta de diamante e a área piramidal que penetra na peça. A equação (4) descreve como é obtida a dureza Vickers baseando-se na geometria da indentação (pirâmide de base quadrada com ângulo de 136° com a superfície).

$$DV = \alpha \frac{P}{d^2} \quad (4)$$

onde, $\alpha = 2 \operatorname{sen} 68^\circ = 1,8544$

P = carga aplicada em kgf

d = distância em mm das diagonais da pirâmide impressa na peça.

A unidade é kgf/mm² que muitas vezes é suprimida e os valores expressos em Vickers (por exemplo, 30 kgf/mm² = 30 Vickers) [58].

A aplicação de testes de indentação Vickers se dá para materiais duros e quebradiços como vidros [59] e cerâmicas [60]. As razões para esta técnica ter uma aplicação bem difundida se deve aos seguintes fatos:

- i - pequenas quantidades de amostras podem ser utilizadas,
- ii - a preparação das peças é relativamente simples, bastando um bom polimento da peça para que a superfície fique plana e consiga refletir luz,
- iii - instrumentação fácil de usar,
- iv - envolve baixo custo.

Evidentemente, as grandes vantagens vem acompanhadas de um número de complicações, como por exemplo, os modelos de indentação dados

na literatura podem ou não depender do material em questão e as equações que descrevem estes modelos são deveras complicadas. Mas, alguns trabalhos tentam solucionar estas complicações sugerindo modelos mais simples que fazem desta técnica uma boa ferramenta para o estudo de propriedades de diversos materiais [61].

A indentação Vickers é acompanhada de microfraturas laterais e tangenciais à impressão. Estas não chegam a impedir as medidas, mas podem ter sua extensão calculadas [62-64].

Existem outros tipos de ensaios de dureza para materiais cimentosos, como dureza Brinell [65] e dureza Rockwell [66]. O princípio é basicamente o mesmo da dureza Vickers, apenas a impressão na peça se dá com uma esfera de aço e não mais com uma pirâmide de diamante; o diâmetro da esfera é medido no lugar das diagonais da pirâmide.

Neste trabalho, foram utilizadas medidas de dureza Vickers devido a disponibilidade do equipamento e a facilidade operacional. O objetivo foi verificar as alterações da dureza do material trabalhado em presença de umidade.

II - OBJETIVOS

MDF's (materiais cimentosos isentos de macro defeitos) obtidos usando polímeros hidrofílicos em "bulk", têm ótimas propriedades mecânicas, mas estas variam muito com a umidade relativa. F. A. RODRIGUES, em tese de doutorado, mostrou que utilizando-se PVA dissolvido obtém-se MDF's com quantidades menores de polímero quando comparado com a adição em "bulk". Foi verificado, ainda, que a micro-dureza dos corpos de prova se manteve em ambiente seco e saturado com água.

Para uma possível aplicação prática deste material, é necessário que sejam testados diversos tipos de PVA e cimento. Um único tipo de PVA, de um único lote, e um único tipo de cimento, de uma única marca, não são suficientes para mostrar que é possível obter MDF's com aplicação prática. O PVA pode apresentar composição e pureza diferentes e existem diferenças na composição de cimento Portland; deseja-se saber o quanto estas características podem afetar as propriedades apresentadas pelos MDF's eventualmente obtidos.

Para tanto, este trabalho tem como objetivos:

- obter MDF's a partir de PVA, com diferentes graus de hidrólise e massa molar média, utilizando o cimento Portland comum e o composto com escória como uma proposta alternativa, viável economicamente, para produção de MDF's, empregando-se processamentos distintos.

- avaliar a influência da umidade na dureza Vickers destes MDF's usando os dois tipos de cimento: Portland comum e composto.

- caracterizar os materiais que não forneceram MDF's mas que apresentaram boa relação solução/cimento, propondo uma utilização prática para os mesmos.

III - EXPERIMENTAL

III. 1 - Materiais Utilizados

- Álcool Polivinílico (PVA) do tipo Airvol, produzido pela Air Products (USA) corresponde ao PVA de mais alta qualidade no mercado internacional. No Brasil é fornecido pela Ipiranga Química e é obtido a partir do monômero acetato de vinila através de um processo de etapas múltiplas. O monômero é polimerizado para acetato de polivinila e logo convertido em álcool polivinílico numa reação de hidrólise alcalina. Algumas propriedades físicas do PVA estão expostas na Tabela V.

Tabela V : Propriedades físicas dos PVA's Airvol (dados do fabricante).

Aparência	Pó granular branco-creme
Estabilidade Térmica	Descoloração gradual a cerca de 100 °C Escurece rapidamente acima de 150 °C Decomposição rápida acima de 200 °C
Índice de refração (película) a 20 °C	1,55
Condutividade térmica, W (m.K) ⁻¹	0,2
Calor específico, J (g.K) ⁻¹	1,5
Ponto de fusão (não plastificado), °C	230 para tipos totalmente hidrolisados; 180-190 para tipos parcialmente hidrolisados
Tg, °C	75-85
Estabilidade de armazenamento (sólido)	Indefinido quando protegido da umidade
Inflamabilidade	Queima similar a papel
Estabilidade à luz solar	Excelente

Neste trabalho utilizou-se quatro tipos do PVA Airvol, com diferentes graus de hidrólise e massa molar média. A Tabela VI apresenta os tipos de PVA utilizados.

Tabela VI : Massa Molar Média e Grau de Hidrólise dos PVA's Airvol utilizados, segundo dados do fabricante.

Tipo (Airvol)	Grau de Hidrólise (%)	Massa Molar Média Viscosimétrica x 10 ⁻³ (kg.mol ⁻¹)	Sigla
107	98-98,8	31-50	98-40
205	87-89	31-50	87-40
425	95,5-96,5	85-146	96-115
540	87-89	124-186	87-155

- Silicato de Sódio comercial tipo H 300 NDL (Gessy Lever- Divisão Crosfield). Líquido transparente viscoso (viscosidade 120 ± 50 cP a 25°C), pH 11-12, com 27,7% de SiO₂ ; densidade $1,374 \pm 0,008$ g/mL (25°C); relação % SiO₂/ %Na₂O = 3,25-3,30 (dados do fabricante).

- Silicato de Sódio comercial (Manchester Química do Brasil Ltda). Líquido viscoso (viscosidade 500-700 cP a 25°C), pH 11-12, com 30% de SiO₂; densidade 1,63 g/mL a 25°C (fabricante).

- Cimento Portland comum tipo I (ASTM C-150), procedente da Venezuela da marca Vencemos. Este tipo de cimento é composto basicamente de clínquer, sem adições.

- Cimento Portland Composto com Escória (CP II E-32) da marca Ciminas. Além de clínquer, este tipo de cimento apresenta cerca de 30 a 40% de escória granulada de alto forno. É o cimento mais utilizado comercialmente no Brasil.

III 2 - Rota Experimental

A figura 5 mostra a rota experimental seguida neste trabalho.

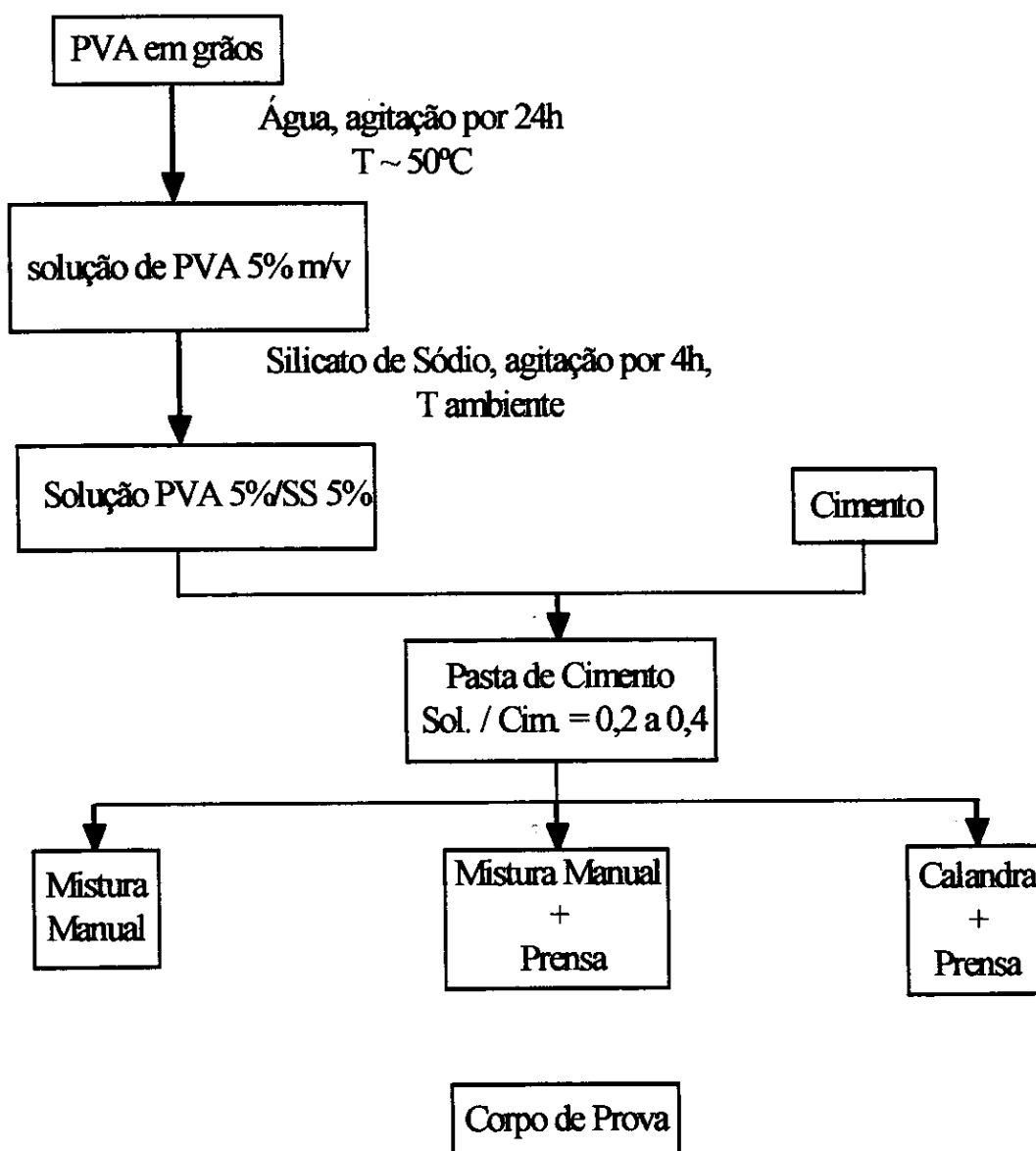


Figura 5 : Esquema da rota experimental seguida neste trabalho.

III. 3 - Preparo da solução de PVA e silicato de sódio

Inicialmente prepara-se uma solução de PVA em água. Deixa-se agitando por aproximadamente 24 horas a uma temperatura entre 50-60°C. A esta solução, adiciona-se o silicato de sódio usando agitação mecânica por

pelo menos 4 horas. Esta solução, usada logo após preparada, substitui a água no preparo dos corpos de prova. A concentração de PVA é sempre 5% m/V e silicato de sódio é sempre adicionado na quantidade de 5mL. Controle é o corpo de prova sem adição, apenas com água e cimento.

As quantidades de polímero e silicato de sódio foram definidas a partir de um diagrama ternário de fases com PVA, silicato de sódio e água. Este diagrama é apresentado abaixo.

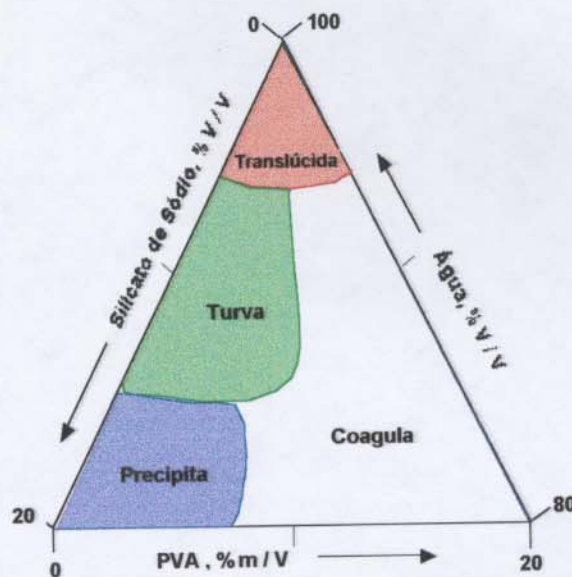


Figura 6: Diagrama ternário de fases construído com água 80 - 100% V/V; PVA 0 - 20% m/V e silicato de sódio 0 - 20% V/V [45].

O diagrama ternário de fases foi construído por observação das soluções em misturas de concentrações diferentes. Observou-se a formação de quatro regiões distintas. O aumento da concentração de silicato de sódio provoca uma turvação na solução, passando por coagulação, até precipitação da sílica. Por outro lado, o aumento da quantidade de polímero promove uma dissolução mais difícil deste em presença de silicato de sódio. Desta forma, trabalhou-se com as soluções cujas concentrações de PVA e silicato de sódio estavam na região de uma única fase. Estas concentrações correspondem a PVA 5% m/V e silicato de sódio 5% V/V. Trabalhou-se com um único tipo de

PVA (87-155). Assim sendo, este tipo de PVA será estudado em todos os ensaios como uma referência para os demais tipos.

III. 4- Caracterização dos PVA's por espectroscopia no IV

Foram preparados filmes com os diferentes tipos de PVA. Após a dissolução do polímero em água, colocou-se a solução em placas de Petri e deixou-se secar a temperatura ambiente por 24 horas sendo estas a seguir colocadas em estufa a 50°C para secagem. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos através de um microscópio óptico acoplado ao espectrofotômetro FT-IR (Perkin Elmer - Modelo 16 PC). Foi avaliada a região de 1200 a 2000 cm^{-1} do espectro. Os filmes formados apresentaram-se muito espessos, prejudicando a observação das bandas nos espectros. Para tanto, foi necessário a adaptação de um porta amostra para analisar pequenas amostras dos filmes formados. O porta amostra foi construído com papel cartolina e os filmes foram fixados com fita adesiva. Desta forma obteve-se os espectros com resolução razoável. O esquema do porta amostra é apresentado abaixo.

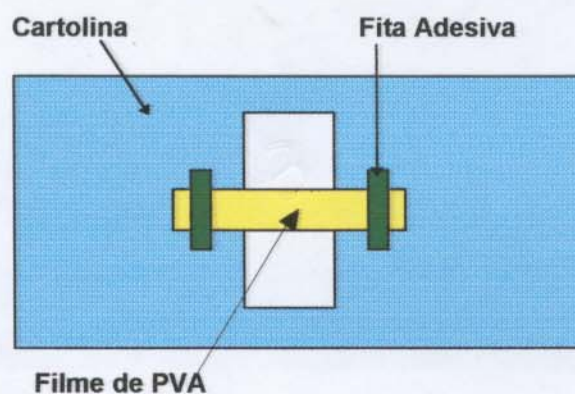


Figura 7: Esquema do porta amostra onde foi colocado o filme para obtenção do espectro na região do infravermelho.

A seguir têm-se os espectros de absorção na região do infravermelho dos tipos de PVA utilizados neste trabalho.

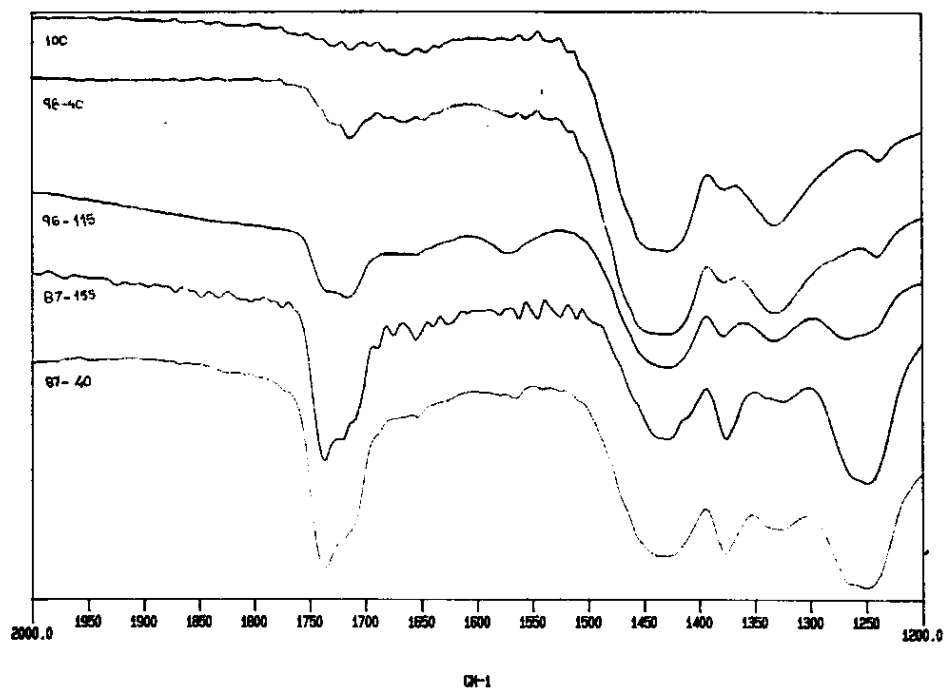


Figura 8: Espectros no infravermelho dos filmes de PVA Airvol utilizados e de um padrão com grau de hidrólise de 99% + (Aldrich). Apenas a região entre 1200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} é apresentada.

Pode-se notar que os filmes ainda se apresentam bastante espessos. Esta região do espectro, normalmente, caracteriza muito bem o PVA, com bandas bem definidas. Neste trabalho, os espectros na região do infravermelho foram obtidos a fim de caracterizar os PVA's trabalhados, do ponto de vista do grau de hidrólise. Para melhor visualização restringiu-se as absorções entre 2000 e 1200 cm^{-1} . O PVA totalmente hidrolisado (99% +), apresenta, na região estudada, banda de absorção entre 1400 e 1450 cm^{-1} , correspondente a estiramentos O-H e C-H. Os tipos parcialmente hidrolisados

apresentam absorção em 1735 e 1245 cm^{-1} correspondente a estiramentos C=O e C-O-C respectivamente (observar que quanto menor o grau de hidrólise do PVA maiores são as absorções na região de estiramento C=O, devido a maior quantidade de grupos acetato na cadeia do polímero).

III. 5- Confecção de Corpos de Prova

Três tipos de processamento foram empregados na confecção dos corpos de prova: mistura manual, mistura manual seguida de prensagem (2 MPa) e calandragem seguida de prensagem. No primeiro caso a pasta é obtida misturando-se as soluções de PVA e silicato de sódio ao cimento Portland observando a sua trabalhabilidade aparente. A pasta é misturada em becker de polietileno com auxílio de uma espátula de metal resistente. A seguir, esta pasta é colocada em moldes de borracha e desmoldada após 24 horas. Para o caso de mistura manual seguida de prensagem, o mesmo procedimento foi utilizado, só que após a mistura, a pasta foi colocada em molde de alumínio e prensada em prensa hidráulica. Para a pasta calandrada, o procedimento adotado foi misturar a solução no cimento, formando um aglomerado mole que é passado pelos rolos da calandra e, aos poucos, foi-se adicionando o restante do cimento. Utilizou-se uma calandra de dois rolos constituídos de aço inoxidável. O tempo de calandragem da pasta, à temperatura ambiente, foi de 5-10 minutos. Em seguida, a pasta calandrada foi colocada no molde de alumínio e prensada (2 MPa) com auxílio de prensa hidráulica.

III. 6 - Absorção de água para corpos de prova de cimento e soluções de PVA e PVA com silicato de sódio

Corpos de prova foram preparados com cimento e soluções de PVA (5% m/v) e com solução de PVA e silicato de sódio. Foram utilizados dois tipos de

PVA (98-40 e 87-155) e silicato de sódio de duas diferentes procedências (Gessy Lever e Manchester Química). O cimento utilizado foi o tipo II. A pasta foi preparada através de mistura manual e colocada em moldes cilíndricos de 3,0 cm de diâmetro. Após 24 horas os corpos de prova são desmoldados e levados à cura em estufa a 50°C e umidade relativa de 100% por 7 dias. Após o término da cura, os corpos de prova foram secos em estufa até peso constante. As pesagens foram realizadas em balança semi-analítica, calibrada com um peso padrão (a cada pesagem foi verificado o valor deste peso). Os corpos de prova foram imersos em água a temperatura ambiente, e pesados diariamente durante 7 dias (seguindo o mesmo procedimento de pesagem). A variação de massa foi calculada a partir da equação (5). Utilizou-se quintuplicata de corpo de prova.

$$\text{massa absorvida} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (5)$$

onde:

M_f = massa final do corpo de prova

M_i = massa inicial do corpo de prova

III. 7 - Medidas de Dureza Vickers

Corpos de prova de cimento e soluções de PVA com silicato de sódio, foram preparados de duas diferentes formas: homogeneizados manualmente ou homogeneizados via calandragem à temperatura ambiente por 5-10 min. Em ambos os casos aplicou-se uma pressão de compactação de 2 MPa. As medidas de dureza foram obtidas segundo o método da impressão Vickers (ASTM E92-82). Utilizou-se um medidor de dureza Vickers/Brinell Modelo HPO 250 HECKERT-WPM. O método consiste na penetração de uma ponta de diamante na superfície polida do corpo de prova, utilizando-se uma carga definida. A medida das diagonais da figura 9 foi feita utilizando-se um

microscópio óptico. Os valores de dureza são obtidos através da divisão da força aplicada pela área da figura projetada na amostra. Para este ensaio avaliou-se dois tipos de situação: corpos de provas secos e corpos de prova úmidos. No caso de corpos de prova úmidos, os mesmos foram saturados com água por pelo menos 4 horas antes do ensaio. O objetivo deste ensaio foi avaliar a influência da umidade no comportamento do material. A figura 9 apresenta um diagrama esquemático da aplicação da carga na superfície do corpo de prova.

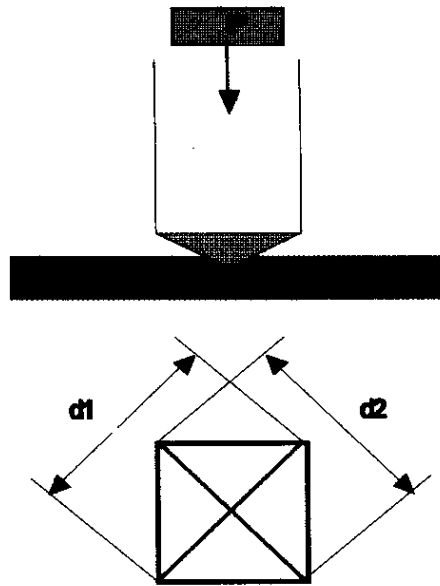


Figura 9 : Diagrama esquemático da aplicação da carga na superfície do corpo de prova no ensaio de dureza Vickers.

A equação utilizada para cálculo da dureza Vickers é:

$$D V = k \frac{P}{d^2} \quad (6)$$

onde:

$$k = 1,8544 (= 2 \text{ sen } 136/2)$$

P = Carga Aplicada (5 kgf)

$$d = \text{média das diagonais da impressão Vickers} \left(d = \frac{d_1 + d_2}{2} \right)$$

III. 8- Determinação de densidade aparente e de volume de poros ocupados por água e CCl_4

Preparou-se corpos de prova cilíndricos de 3,0 cm de diâmetro e cerca de 0,8 cm de altura utilizando-se cimento composto e as soluções de PVA/silicato de sódio. Variou-se a relação solução/cimento, através de mistura manual, verificando-se a trabalhabilidade aparente da pasta. Esta pasta foi então colocada em moldes e desmoldadas após 24 horas. Os corpos de prova, assim obtidos, foram curados em estufa a 50°C e umidade relativa de 100% por 7 dias. Os corpos de prova foram colocados em estufa até peso constante antes do início do ensaio. Estes corpos de prova foram colocados em provetas de 250 mL contendo 30 mL de água à temperatura ambiente (25°C) e a 80°C ou com CCl_4 a 10°C. O volume deslocado pelo corpo de prova foi lido imediatamente após a imersão do corpo de prova na proveta. A relação entre a massa de cada corpo de prova e o volume deslocado por este, fornece a densidade aparente. O volume inicial (30 mL) menos o volume final (volume medido após retirada do corpo de prova de dentro da proveta) dividido pelo volume do corpo de prova ($V_{cp} = \pi d^2 h / 4$) fornece o volume de poros ocupados pelos líquidos, em cm^3/cm^3 . Utilizou-se quintuplicata de corpo de prova.

III. 9 - Determinação de percentual de líquidos absorvidos pelos corpos de prova

Durante o ensaio do item III.8, verificou-se a quantidade de líquido absorvido pelos mesmos corpos de prova, quando estes foram imersos em água a 25 e 80 °C e CCl_4 a 10°C. Acompanhou-se a variação de massa desses corpos de prova pesando-os no início e no fim do experimento. Após 24 horas, os corpos de prova eram retirados dos líquidos, levemente secos com papel absorvente e pesados em balança semi-analítica. A relação entre a massa final e a inicial dos corpos fornece o percentual absorvido. Utilizou-se corpos de prova cilíndricos em quintuplicata.

III.10 - Ensaio de Ataque Ácido

Corpos de prova de cimento e soluções de PVA e silicato de sódio, curados por 7 ou 28 dias, em estufa a 50°C e UR de 100%, foram secos em estufa e pesados até peso constante, com balança semi-analítica calibrada com um peso padrão (o mesmo procedimento foi feito para cada pesagem). A seguir foram imersos em solução de HCl 5% V/V (~0,6 mol/L). Foi medida a variação de massa desses corpos de prova após 7 dias de imersão no ácido. Foram feitas pesagens diárias desses corpos de prova, durante os 7 dias, sendo a solução de HCl renovada a cada 24 horas. Para este ensaio utilizou-se dois tipos de processamento: mistura manual e calandragem seguida de prensagem, entretanto as dimensões dos corpos de prova apresentaram diferenças. Para os corpos de prova cuja pasta foi misturada manualmente, as dimensões foram: 5,0 x 3,0 x 1,0 cm e para os corpos de prova submetidos a calandragem seguida de prensagem, as dimensões foram: 3,5 x 2,0 x 0,5 cm. A diferença de dimensões dos corpos de prova é devida ao molde utilizado, uma vez que quando a pasta é calandrada e submetida a prensagem torna-se necessário utilizar um molde de alumínio. Quando ocorre a prensagem, perde-se um pouco do material e a massa, uma vez prensada, provoca diminuição da espessura do corpo de prova.

IV - RESULTADOS

O trabalho foi dividido em duas etapas

1 - Avaliação da possibilidade de obtenção de MDF's partindo-se dos diferentes tipos de cimento, PVA's e silicatos de sódio, através de :

- i - medida da relação água/cimento (expressa como solução/cimento) necessária para boa trabalhabilidade da pasta;
- ii - influência do tipo de processamento empregado sobre as propriedades dos cimentos obtidos;
- iii - dependência da dureza Vickers com a umidade.

2 - Caracterização dos materiais obtidos que não são MDF's.

IV. 1 - Obtenção de MDF's

Como foi exposto na Introdução, quanto menor a relação água/cimento menor a porosidade do material obtido. A Tabela VII apresenta os valores de relação solução/cimento (s/c) obtidos para as pastas preparadas. É importante ressaltar que a medida foi empírica, usando a trabalhabilidade como indicador. Assim, os valores absolutos não são necessariamente reprodutíveis, dependendo do operador, mas os valores relativos são suficientes.

Tabela VII : Valores de relação solução/cimento obtidos para as pastas preparadas, em função do tipo de cimento, do tipo de silicato de sódio e do tipo de PVA. As amostras são descritas por siglas (vide rodapé). O tipo de polímero está descrito nas colunas. Controle é a amostra contendo apenas água e cimento. Cada dado refere-se a uma única preparação.

Amostras	Controle	98-40	87-40	96-115	87-155
CPC/SS1A C+P	-				0,22
CPC/SS1B C+P	-	0,24 0,25 0,24	0,23 0,25 0,23	0,30 0,33 0,30	0,22 0,27 0,22 0,24
CP I/SS1A C+P	-		0,23 0,19		0,23
CP I/SS1B C+P	-				0,22
CPC MM	0,29	0,26	-	-	0,27
CPC/SS1B MM	0,32 0,26 0,34 0,28	0,34 0,28 0,32 0,32 0,32 0,34	0,34 0,27 0,37 0,32	0,40 0,35 0,41	0,38 0,31 0,40 0,40 0,36
CPC/SS2 MM	0,29	0,34			
CPC/SS1A MM+P	0,30				0,33
CPC/SS1B MM+P	0,30 0,30	0,28	0,32	0,37	0,37 0,35
CP I/SS1A MM+P	0,25				0,29
CP I/SS1B MM+P	0,25				0,31

CPC = cimento Portland composto (CP II E-32)

CP I = cimento Portland comum tipo I

SS1 = silicato de sódio (Gessy), onde A = lote recente e B = lote antigo; **SS2** = silicato de sódio (Manchester)

MM = mistura manual; **C** = calandragem e **P** = prensagem (2 MPa).

Os valores da relação solução/cimento para o controle foram maiores que com para a pasta preparada com solução de PVA puro (sem silicato de sódio), misturada manualmente. Observou-se uma melhora na reologia da pasta quando se adiciona a solução de PVA no lugar da água para a confecção da pasta. A adição de silicato de sódio provoca um ligeiro aumento da relação solução/cimento em relação ao controle que não é estatisticamente significativo se tomarmos os valores médios em cada caso. Observa-se que a diferença entre os valores está abaixo da própria variação que existe dentro dos valores do controle (em torno de 25%). Esta variação ocorre em função da própria forma de preparo da pasta. A observação da trabalhabilidade é um medida não muito exata podendo gerar adição de menor ou maior quantidade de solução na massa.

Os dois tipos de silicato de sódio não mostraram diferenças significativas no tocante às relações s/c apresentadas. Portanto, escolheu-se apenas um dos dois tipos (SS1), para realizar os demais ensaios.

A pasta calandrada fornece sempre uma relação s/c menor do que a misturada manualmente, exceto para o caso do polímero ser o 96-115. Não foi possível calandrar cimento e água apenas, por isso não se tem os valores de controle para este processamento. Calandrando a pasta de cimento, obtém-se relações s/c em torno de 0,2 que são valores característicos de MDF's. Misturando manualmente a pasta, não se consegue, em nenhum caso, mesmo prensando, valores de s/c desejáveis para um MDF e já descartamos aqui a possibilidade de se formar um MDF com a mistura manual da pasta.

O cimento Portland composto (CPC) requer maior relação s/c que o Portland comum (CP I). Em trabalho anterior, Rodrigues [44], verificou que usando cimento Portland comum tipo I, PVA 87-155 e silicato de sódio SS1B, calandrando e prensando a pasta, chegava-se a um MDF com relação solução/cimento de 0,20 e com excelentes propriedades mecânicas (micro-dureza da ordem de 400 MPa).

Na Tabela VII pode-se encontrar valores de solução/cimento semelhantes a do trabalho acima citado. Por exemplo, para a pasta calandrada

e prensada chegou-se a s/c de 0,22 mesmo utilizando o CPC. Este mesmo valor pode ser comparado com o CP I para o mesmo tipo de PVA (87-155) e silicato de sódio. Pode-se dizer ainda que o Portland comum CP I se mostrou menos influenciado pelo tipo de processamento empregado.

Os dados da Tabela VII permitem descartar a possibilidade de obter MDF's com o tipo de PVA 96-115. Em todos os casos este apresentou relação s/c superior ao controle e aos demais tipos de PVA. Mesmo quando foi calandrado (vide coluna deste PVA) apresentou s/c superior ou igual ao controle misturado manualmente.

Os três tipos restantes de PVA (87-40, 87-155 e o 98-40), a princípio fornecem MDF. O PVA 87-40 fornece MDF e ainda pode-se destacar que, para este tipo de PVA, obteve-se a menor relação s/c (0,19). Os tipos de PVA 87-155 e 87-40 são os que têm os menores graus de hidrólise. Para o PVA 98-40, observa-se relações s/c pouco maiores que os dois tipos já mencionados. Entretanto, estão dentro de uma faixa aceitável para um MDF. Não se obteve os dados deste tipo de PVA com o cimento CP I calandrado, portanto não foi possível fazer uma análise comparativa com relação ao tipo de cimento.

Para avaliação da influência do processamento nas propriedades, foi obtida a dureza Vickers dos materiais confeccionados. Foram realizados ensaios de dureza Vickers com corpos de prova misturados manualmente e calandrados, ambos seguidos de prensagem, para uma análise da influência da massa molar média. Com a mesma intenção foram obtidos os valores de dureza para o PVA 96-115, mesmo sabendo que este também não fornece um MDF.

Na Tabela VIII estão expostos os valores de dureza Vickers para as pastas de cimento e soluções de PVA e silicato de sódio ensaiadas.

Tabela VIII: Dureza Vickers (kgf/mm^2) dos corpos de prova secos. Os valores são média de decuplicata de medida e triplicata de corpo de prova. Os corpos de prova foram curados por 7 dias a 50°C e $\text{UR}=100\%$. $1\text{kgf/mm}^2 = 9,807 \text{ Mpa}$.

Amostras	Controle	98-40	87-40	96-115	87-155
CPC/SS1B	25±2	9±2	10,0±0,2	14±2	13,5±1,0
MM+P					16±2
CP I/SS1B	32±5	-	-	-	26±3
MM+P					
CP I/SS1A	-	-	-	-	28,0±0,4
MM+P					
CPC/SS1A	-	-	-	-	15±6
MM+P					
CPC/SS1B	-	37±6	33±2	27±1	23±7
C+P					35±9
CP I/SS1B	-	-	-	-	34±12
C+P					
CP I/SS1A	-	-	38±20	-	26±7
C+P					
CPC/SS1A	-	-	-	-	25±12
C+P					

CPC = cimento Portland composto (CP II E-32)

CP I = cimento Portland comum tipo I

SS1 = silicato de sódio (Gessy), onde A = lote recente e B = lote antigo; SS2 = silicato de sódio (Manchester)

MM = mistura manual; C = calandragem e P = prensagem (2 MPa).

Pela Tabela VIII, pode-se observar que o tipo de processamento empregado influenciou nos valores de dureza obtidos. Não é possível calandrar cimento e água apenas, portanto não se tem os valores de dureza Vickers para o controle calandrado e prensado. A dureza Vickers do CPC não se mostra diferente da dureza do CP I (observar CP I/SS1A e CPC/SS1A calandrados e prensados). Para a mistura manual os valores de dureza Vickers são inferiores aos valores obtidos para os corpos de prova que sofreram calandragem. Isto deve estar relacionado com os valores de relação s/c, sempre maiores para a pasta misturada manualmente. Em alguns casos a mistura manual forneceu valores de dureza próximos ao processamento via calandra (caso de CP I/SS 1A ;MM+P comparado com CP I/SS1A; C+P). Este fato pode ser atribuído ao tipo de cimento.

O PVA 96-115, embora não forneça MDF (como já foi visto), apresenta dureza Vickers superior a do 87-155 na amostra CPC/SS1B; C+P. Este fato é bem interessante e pode estar relacionado com a massa molar média do polímero.

Como foi dito anteriormente, um dos grandes problemas para a aplicação de um MDF à base de polímeros hidrofílicos é a dependência das propriedades com a umidade. A Tabela IX apresenta a dureza Vickers de corpos de prova saturados em água. Neste caso os corpos de prova foram preparados com o mesmo *batch* dos corpos de prova secos, portanto apresentam os mesmos valores de relação s/c (vide Tabela VII). Os corpos de prova saturados foram mergulhados em água 4 horas antes das medidas.

Tabela IX: Dureza Vickers (kgf/mm^2) dos corpos de prova saturados. Os valores são média de quintuplicata de medida e triplicata de corpo de prova. Os corpos de prova foram curados por 7 dias a 50°C e $\text{UR}=100\%$. ($1 \text{ kgf} = 9,807\text{MPa}$).

Amostras	Controle	98-40	87-40	96-115	87-155
CPC/SS1B	$16,0 \pm 0,5$	5 ± 1	6*	8 ± 2	7 ± 2
MM+P					12 ± 3
CP I/SS1B	24 ± 2	-	-	-	16 ± 1
MM+P					
CP I/SS1A	-	-	-	-	18 ± 1
MM+P					
CPC/SS1A	-	-	-	-	12 ± 2
MM+P					
CPC/SS1B	-	30 ± 5	30 ± 4	23 ± 7	22 ± 2
C+P					21 ± 5
CP I/SS1B	-	-	-	-	38 ± 15
C+P					
CP I/SS1A	-	-	29 ± 10	-	27 ± 2
C+P			61 ± 9		
CPC/SS1A	-	-	-	-	21 ± 3
C+P					

*um corpo de prova

CPC = cimento Portland composto (CP II E-32)

CP I = cimento Portland comum tipo I

SS1 = silicato de sódio (Gessy), onde A = lote recente e B = lote antigo; SS2 = silicato de sódio (Manchester)

MM = mistura manual; C = calandragem e P = prensagem (2 MPa).

Como era esperado (resultados experimentais anteriores), o PVA 87-155 forneceu MDF independente da umidade quando o CP I foi utilizado. O mesmo resultado foi obtido por Rodrigues. O CP I forneceu maiores valores de dureza Vickers que o CPC. O PVA 87-40 apresentou uma leve dependência da dureza com a umidade. É interessante observar o valor 61 ± 9 de dureza Vickers para este PVA, que corresponde a relação s/c 0,19 (Tab VII.). Uma pequena diminuição da relação s/c causou um aumento de mais de duas vezes na dureza.

Observa-se, através da Tabela IX, que os corpos de prova saturados, misturados manualmente e prensados, no geral, apresentaram valores de dureza inferiores aos corpos de prova secos.

Por fim, pode-se afirmar que é possível obter MDF utilizando soluções de diferentes tipos de PVA e silicato de sódio, cimento Portland comum tipo I e Portland composto, empregando-se calandragem e prensagem da pasta. Os MDF's feitos com o cimento comum (CP I) e com o PVA 87-155 apresentam independência da dureza com a umidade.

IV. 2 - Caracterização dos materiais obtidos que não são MDF's

Os materiais obtidos cujas pastas foram misturadas manualmente, mesmo não constituindo MDF's, apresentaram características interessantes, como a relação s/c inferior as pastas convencionais e a boa trabalhabilidade. Assim sendo, resolveu-se analisar algumas propriedades físico químicas destes materiais, até mesmo para propor uma possível aplicação prática para os mesmos. Não se trata de MDF's, por apresentar relação solução/cimento muito elevada, mas também não se trata de pastas convencionais de cimento.

A tabela X apresenta os valores de aumento percentual de massa para corpos de prova preparados com dois tipos de PVA e silicato de sódio e que foram imersos em água à temperatura ambiente.

Tabela X: Aumento percentual de massa para corpos de prova preparados com cimento, dois tipos de PVA e dois tipos de silicato de sódio. Os resultados são média de quintuplicata de amostra.

Amostras	aumento % de massa
controle	11 ± 1
98-40/ SS 1	12 ± 1
98-40/ SS 2	12 ± 1
87-155/ SS 1	12 ± 1

Pode-se observar que a adição dos PVA's não alterou a absorção de água em relação ao controle.

Realizou-se ensaio para determinação da densidade aparente dos materiais com a adição das soluções de PVA e silicato de sódio. Para este ensaio foi utilizado apenas o cimento Portland composto (CPC). A intenção do ensaio foi verificar se na pasta preparada com as soluções poderia ocorrer um aumento da densidade aparente uma vez que se supunha uma diminuição de volume de poros. Utilizou-se duas substâncias de polaridades bem diferentes: água (polar) e CCl_4 (apolar). A água foi utilizada em duas temperaturas (25 e 80°C). Na Tabela XI estão os valores de densidade aparente obtidos para o material nos dois líquidos: água e CCl_4 .

Tabela XI: Densidade aparente, em g/cm^3 , para corpos de prova de cimento CPC, tipos diferentes de PVA e silicato de sódio. Estes corpos de prova foram imersos em água a 25 e 80°C e em CCl_4 a 10°C por 24 h. Os resultados mostram médias de quintuplicata. Controle é o corpo de prova apenas com cimento e água.

Amostras	água, 25°C	água, 80°C	CCl_4 , 10°C
controle	$2,10 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
98-40/SS1B	$1,7 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,3$
87-40/SS1B	$1,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
96-115/SS1B	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
87-155/SS1B	$1,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$

Pode-se observar pela tabela XI que a densidade aparente do material com e sem as soluções de PVA e silicato de sódio não se altera. Aparentemente, observa-se uma tendência a diminuição da densidade aparente do material em relação ao controle. A densidade absoluta não varia uma vez que a quantidade de polímero adicionado é muito pouca (da ordem de 1%). A quantidade de polímero em solução não foi determinada, portanto não foi verificado se poderia estar saindo PVA do material e qual dos tipos sairia mais, o que é interessante para próximos trabalhos.

Pode-se observar ainda que não houve variação significativa entre os diferentes tipos de PVA utilizados.

Uma vez verificado que a densidade aparente não sofreu aumento com os diferentes tipos de PVA's utilizados para o mesmo tipo de cimento (CPC), analisou-se o volume de poros ocupados pelos mesmos líquidos (água a 25°C e CCl_4). Na tabela XII são apresentados os valores de volume de poros ocupados pelos líquidos em função do volume do corpo de prova utilizado.

Tabela XII: Volume de poros ocupados em função do volume do corpo de prova, em cm^3/cm^3 . Foram utilizados corpos de prova de cimento CPC, tipos diferentes de PVA e silicato de sódio. Os corpos de prova foram imersos em água a 25°C e em CCl_4 a 10°C por 24 h. Os resultados são média de quintuplicata.

Amostras	água, 25°C	CCl_4 , 10°C
controle	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$
98-40/SS1B	$0,4 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$
87-40/SS1B	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
96-115/SS1B	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
87-155/SS1B	$0,3 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$

Pode-se observar que o volume de poros ocupados pela água tende a diminuir em relação ao controle em todos os casos.

A densidade aparente dos sistemas analisados diminui ao mesmo tempo que o volume de poros parece também diminuir, quando comparados ao controle (água e cimento apenas). Este resultado pode ser um indicativo da existência de poros no material, provavelmente poros ocluídos. Isto não corresponde a um resultado bom, uma vez que a existência de poros compromete a resistência do material, tornando-o mais frágil e com propensão à propagação de trincas.

Foi determinada a quantidade de líquidos que efetivamente penetrou nos poros do material. Para este ensaio utilizou-se os mesmos corpos de prova do ensaio de densidade aparente e volume de poros ocupados. Utilizou-se a massa dos corpos de prova ao invés do volume de poros ocupados. A tabela XIII mostra o resultado da quantidade percentual de água e CCl_4 , que foram absorvidos pelo material.

Tabela XIII: Variação percentual de massa para os corpos de prova preparados com cimento CPC, soluções de diferentes tipos de PVA e silicato de sódio. Os corpos de prova foram imersos em água e em CCl_4 por 24 horas. Os resultados mostram média de quintuplicata.

Amostras	água, 25°C	água, 80°C	CCl_4 , 10°C
controle	11.0 ± 0.4	10.0 ± 0.3	21 ± 2
98-40/SS1B	15 ± 1	12.0 ± 0.5	24 ± 2
87-40/SS1B	11 ± 1	11.0 ± 0.3	16 ± 3
96-115/SS1B	15.0 ± 0.4	17.0 ± 0.4	25 ± 1
87-155/SS1B	12 ± 1	13.0 ± 0.5	19 ± 3

A Tabela XIII mostra a dependência do volume de poros com o grau de hidrólise dos polímeros estudados. Pode-se observar que os PVA's de menor grau de hidrólise (87) absorveram menor quantidade de líquidos (menor aumento de massa). Isto pode indicar maior caráter hidrofóbico desses poros. Observa-se ainda que o PVA 87-40 melhor se comportou, pois foi o que absorveu menor quantidade de líquidos ou absorveu líquidos tanto quanto o controle.

A literatura relata que os materiais a base de cimento (concreto, argamassas, etc) passam por um processo de degradação quando são submetidos a ambientes ácidos [56]. Neste caso, realizou-se um ensaio onde os corpos de prova foram submergidos em solução aquosa de HCl 5% V/V. Verificou-se a perda de massa em função do tempo de imersão. Este ensaio teve o objetivo de simular uma chuva ácida, muito comum nos grandes centros urbanos e industriais, onde a concentração de gases como SO_2 , CO e CO_2 é muito elevada. Na tabela XIV estão expostos os resultados do ensaio de ataque ácido realizado.

Tabela XIV: Variação de massa (%) em função da idade para corpos de prova de cimento CPC, soluções de diferentes tipos de PVA e silicato de sódio. Empregou-se mistura manual da pasta. Os corpos de prova foram imersos por 7 dias em solução aquosa de HCl 5% V/V, renovada a cada 24 horas, à temperatura ambiente. Resultado de quintuplicata.

Amostras	Variação % de massa			
	s/c	Cura:7dias	s/c	Cura:28 dias
controle	0,28	-22±1	0,34	-19,5±0,4
98-40/SS1B	0,32	-18±4	0,32	7±1
87-40/SS1B	0,32	-25±4	0,37	-9,4±0,3
96-115/SS1B	0,41	-14±4	-	-
87-155/SS1B	0,41	-14±2	0,40	-1,1±0,7

Pode-se observar que todos os sistemas perdem massa após 7 dias. Todos os sistemas (com exceção do 87-40/SS1B) perdem menos massa que o controle, e isto é um indicativo de que a adição das soluções de PVA e silicato de sódio diminui o processo de corrosão ácida, no caso de cura por 7 dias. Para o caso dos corpos de prova curados por 28 dias, todos os sistemas perdem massa (exceto o 98-40), mas perdem menos do que com 7 dias de cura, e isto é um indicativo que o tempo de cura interfere, efetivamente, nas propriedades finais do material, aumentando sua resistência a ambiente agressivos.

Não foi possível obter os valores de perda de massa para a amostra 96-115/SS1B. A amostra 98-40/SS1B teve sua massa aumentada após os 7 dias de imersão. Este resultado não esperado, aparentemente, não tem implicações com a massa molar média do polímero, pois o comportamento desta amostra com 7 dias de cura não apresentou maiores problemas.

As figuras 10 e 11 mostram a perda de massa nas condições ensaiadas. A cinética de ataque ácido foi obtida pelo método gravimétrico, ou seja, pesando-se diariamente os corpos de prova imersos no ácido até o final dos sete dias de imersão, com renovação da solução também diariamente.

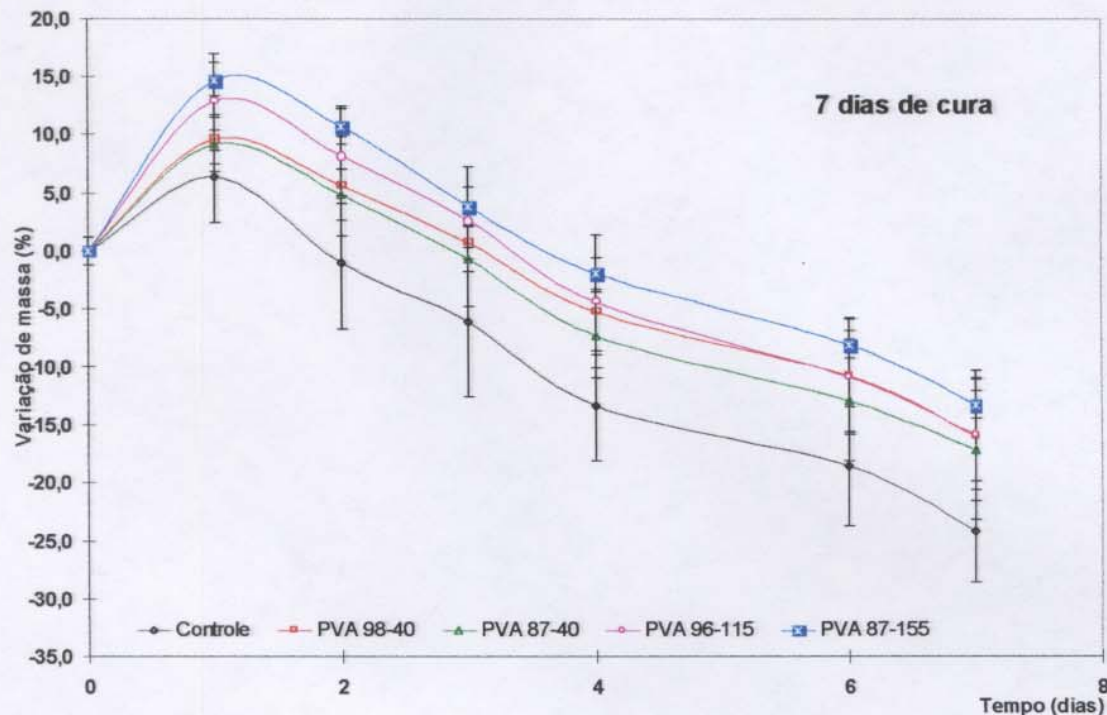


Figura 10: Perda de massa em função do tempo para os corpos de prova preparados com cimento CPC e soluções de PVA com silicato de sódio cuja pasta foi misturada manualmente. Cura de 7 dias e tempo de imersão também de sete dias em solução aquosa de HCl 5% V/V. A solução foi renovada a cada 24 horas. Os resultados expressam média de quintuplicata de amostra.

Observa-se que as amostras apresentam o mesmo comportamento, ou seja, no início todos os sistemas absorvem água, ganhando massa devido estarem secos e, após 24 horas, começam a perder massa gradualmente durante os 7 dias de ensaio. O controle perde mais massa que as amostras contendo PVA e silicato de sódio. Pode-se observar ainda que o PVA de maior massa molar (87-155), aparentemente, é o que menos massa perde, durante os 7 dias.

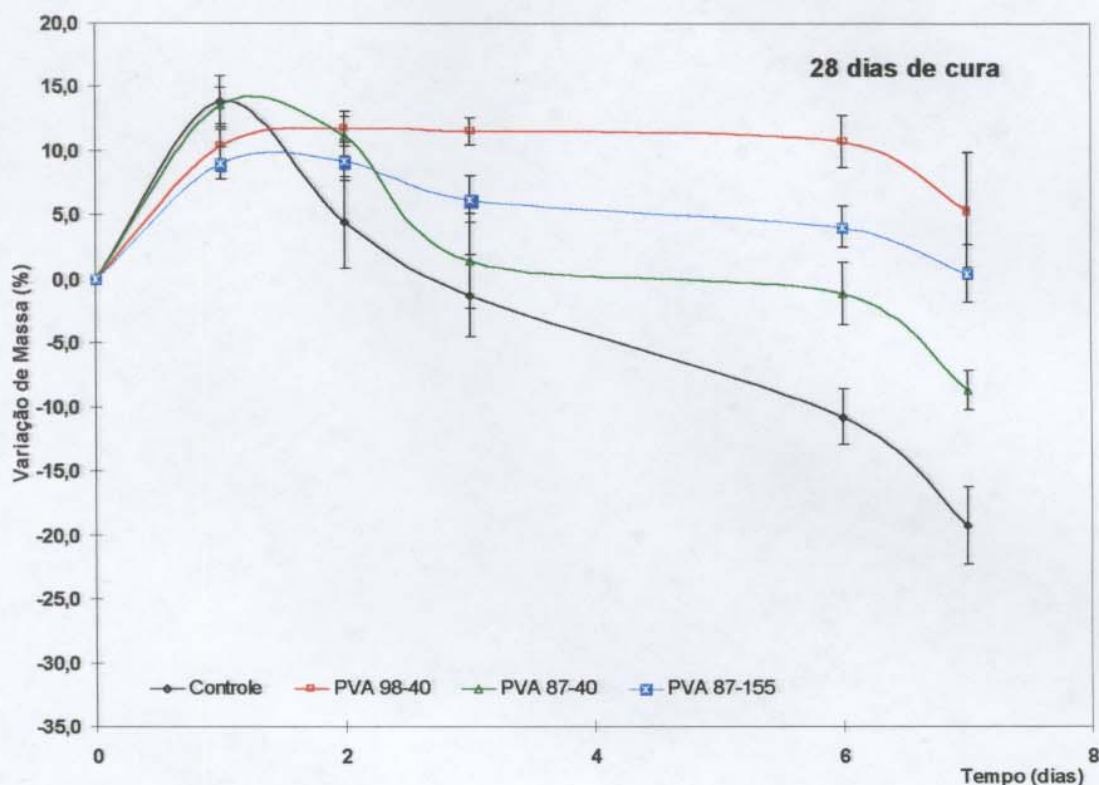


Figura 11: Perda de massa em função do tempo para os corpos de prova preparados com cimento CPC e soluções de PVA com silicato de sódio cuja pasta foi misturada manualmente. Cura de 28 dias e tempo de imersão de sete dias em solução aquosa de HCl 5% V/V. A solução foi renovada a cada 24 horas. Os resultados expressam média de quintuplicata de amostra.

Pode-se observar que a taxa de perda de massa, fornecida pelas inclinações das curvas, é mais acentuada para os corpos de prova com idade de 7 dias (fig. 10), ou seja, os corpos de prova que foram curados por 28 são mais resistentes ao ataque ácido que os curados por 7 dias.

Observa-se que a cura de 28 dias dos corpos de prova promoveu um aumento da resistência desses frente ao ataque. O sistema 98-40 parece não ter sido corroído pelo ácido, ou seja, não perdeu massa durante a realização do ensaio.

Tendo observado que existe uma diferença, no tocante a idade dos corpos de prova, quando estes são submetidos a meios agressivos, como por exemplo a presença de ácidos, foi realizado um ensaio exploratório com corpos de prova calandrados e prensados a fim de verificar se haveria uma resistência maior por parte destes, uma vez que a calandragem promove uma maior homogeneização e compactação da pasta. Os resultados deste ensaio estão na tabela XV.

Tabela XV: Variação de massa (%) para corpos de prova de cimento CPC e soluções de PVA e silicato de sódio, curados por 7 dias, cuja pasta passou por calandragem seguida de prensagem. Os corpos de prova foram mergulhados em solução aquosa de HCl 5% V/V. Tempo de imersão de sete dias à temperatura ambiente. Média de quintuplicata de amostra.

Amostras	s/c	Variação % de massa cura de 7 dias
98-40/SS1B	0,25	-26±4
87-40/SS1B	0,25	-25±4
96-115/SS1B	0,33	-30±2
87-155/SS1B	0,27	-19±5

Neste ensaio, verificou-se que a perda de massa para os corpos de prova calandrados e prensados foi maior que para os casos anteriores. Este resultado não era esperado e pode ser explicado pela diferença na espessura dos corpos de prova utilizados. Quando a pasta é calandrada e prensada, a espessura dos corpos de prova é a metade de quando a pasta é misturada manualmente. O ataque do ácido ocorre da superfície para o interior e, desta forma, se a espessura é menor, as reações de neutralização do cimento através do ácido, acontecem em tempos diferentes. Assim mesmo construiu-se

o gráfico da cinética de perda de massa para esses corpos imersos em solução 5% de HCl, como pode ser visto na figura 12.

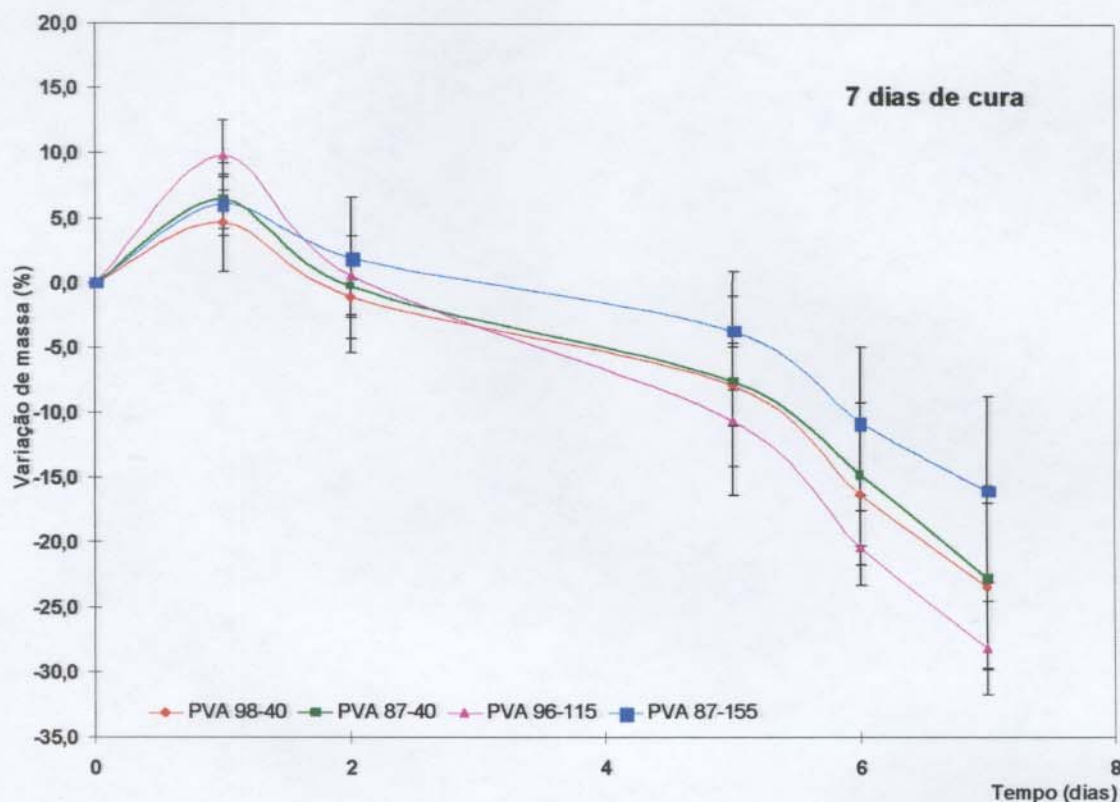


Figura 12: Perda de massa em função do tempo para os corpos de prova preparados com cimento CPC e soluções de PVA com silicato de sódio cuja pasta foi calandrada e prensada. Cura de 7 dias e tempo de imersão também de sete dias em solução aquosa de HCl 5% V/V. A solução foi renovada a cada 24 horas. Os resultados expressam média de quintuplicata de amostra.

Pode-se observar pela figura 12 que as amostras praticamente não se diferenciam e neste caso, como dito anteriormente, não foi possível obter o controle, ficando difícil uma análise mais detalhada do comportamento apresentado por estas amostras.

V - DISCUSSÃO

O cimento é, depois da água, o material mais consumido no mundo [4]. No Brasil, a grande quantidade de recursos minerais proporciona a fabricação de um cimento de boa qualidade, comparado ao cimento Portland tipo I americano. A maior parte do cimento nacional corresponde ao Portland Composto com escória (CPC). A escória é altamente disponível devido a grande quantidade de indústrias siderúrgicas existentes no país. A CSN (Companhia Siderúrgica Nacional) vende a maior parte da sua escória para fabricar cimento. O cimento Portland composto é amplamente utilizado na construção civil devido a sua alta resistência mecânica. A figura 13 compara a resistência à compressão de cimento com e sem escória.

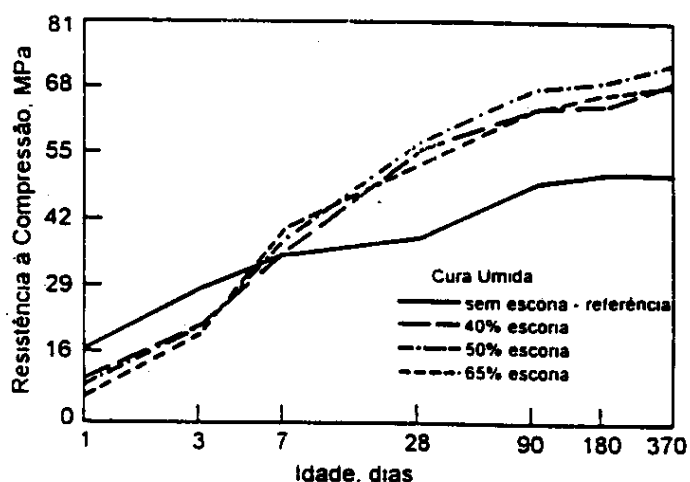


Figura 13: Resistência à compressão para cimento Portland comum e cimento Portland composto com vários teores de escória americana [4].

O cimento normalmente utilizado para confecção de MDF's é o cimento de aluminato de cálcio (HAC) que possui aproximadamente 40% de Al_2O_3 . Comparado com o Portland, este cimento possui muitas propriedades singulares, como altas resistências nas primeiras idades devido a alta reatividade do aluminato de cálcio. O tempo de pega para este tipo de cimento é reduzido, com perda rápida de trabalhabilidade. Ademais, o custo do cimento de aluminato de cálcio é relativamente alto. Assim sendo, seria

muito vantajoso unir as excelentes qualidades dos MDF's com a possibilidade de obtê-lo com custos acessíveis.

Como já foi dito, Rodrigues mostrou que é possível obter MDF's utilizando cimento Portland comum tipo I [44].

Neste trabalho, verificou-se que também é possível obter MDF's utilizando cimento Portland composto com escória. Como foi mostrado na Tabela VII, baixas relações solução/cimento foram obtidas para a pasta calandrada e prensada. Mesmo quando não se utilizou soluções de polímero, e misturando manualmente a pasta, atingiu-se relação s/c = 0,29 (controle), que está bem abaixo das pastas convencionais. Quando soluções de PVA e silicato de sódio foram utilizadas, verificou-se relações s/c dentro do esperado para um MDF: com CPC (C+P) e PVA 87-40 e 87-155 obteve-se relações s/c 0,23 e 0,22, respectivamente

Com cimento Portland comum tipo I (CP I) as relações s/c, para PVA 87% hidrolisado, mostraram que se obtém MDF's, calandrando e prensando a pasta (0,19, 0,22 e 0,23).

O tipo de processamento empregado foi um fator fundamental para a obtenção dos MDF's. Pôde-se constatar que apenas com a calandragem seguida de prensagem foi possível obter MDF's e este fato não está apenas ligado a maior homogeneização dos constituintes da pasta de cimento quando calandrados, mas também pode ser explicado com base no cisalhamento entre as partículas de cimento.

Como já foi visto, o cimento é composto de uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação consiste de reações simultâneas ocorrendo entre os compostos anidros e a água, porém os compostos não se hidratam com a mesma velocidade. A velocidade de hidratação dos aluminatos de cálcio é muito maior que a dos silicatos [67]. Pode-se dizer que no instante em que se adiciona água ao cimento as primeiras partículas de etringita (aluminatos de cálcio hidratados) são formadas.

Durante o preparo das pastas de cimento, nos primeiros minutos da adição das soluções de PVA e silicato de sódio ao cimento, já começam a

ocorrer as reações de hidratação dos aluminatos de cálcio, produzindo etringita. A medida que passamos a pasta pela calandra, impomos um aumento do cisalhamento das partículas. Com o atrito, poderia estar ocorrendo diminuição do tamanho das partículas, principalmente de etringita, por cisalhamento. Isto levaria a partículas de cimento hidratado de dimensões menores e estas poderiam estar ocupando os vazios existentes na pasta, eliminando os macro poros. Em função disto, menores quantidades de solução seriam utilizadas, diminuindo a relação solução/cimento e, conseqüentemente, favorecendo a obtenção dos MDF's.

Medidas de dureza são, normalmente, utilizadas para caracterizar diversos materiais. A literatura relata que testes com concreto, apresentaram dureza Vickers diferenciada quando diversos tipos de tratamento superficiais da peça foram aplicados. O polimento manual da superfície, forneceu valores de dureza entre 40 e 70 Vickers [68]. No nosso caso, os valores de dureza Vickers estão abaixo dos valores de literatura obtidos para concreto. Por outro lado, os valores são comparáveis com os obtidos em trabalho anterior utilizando cimento Portland comum tipo I. A Tabela XVI compara alguns valores obtidos neste trabalho com os obtidos por Rodrigues [44].

Os ensaios de dureza geralmente são associados a outras propriedades mecânicas do material (resistência à flexão, por exemplo) e a relação que se estabelece é que quanto maior a dureza, maior a resistência à flexão do material. Entretanto, são resultados empíricos que apenas constataam situações macroscópicas sem maior abrangência [69].

Tabela XVI: Valores aproximados de dureza (MPa) obtidos para corpos de prova secos e saturados com água, preparados com solução de PVA 87-155 em concentrações de 5% m/V e silicato de sódio 5% V/V, utilizando cimento CP I e CPC. O tipo de processamento empregado foi calandragem seguida de prensagem em ambos os casos.

	s/c	Secos	Saturados
Trabalho atual			
(CP I)	0,22	340 ± 120	380 ± 150
(CPC)	0,22	230 ± 70	220 ± 20
Referência [44]			
(CP I)	0,20	400 - 450	400 - 450

Neste trabalho, utilizou-se medidas de dureza Vickers para uma avaliação do efeito da umidade na dureza dos MDF's obtidos. Os resultados do ensaio de dureza mostraram que utilizando-se PVA 87-155, cimento CPC ou CP I a dureza Vickers não é alterada quando corpos de prova, secos e saturados com água, são ensaiados (vide Tabelas VIII e IX). Utilizando-se os demais tipos de PVA, a dureza apresentou uma leve dependência da umidade com os dois tipos de cimento ensaiados (os valores de dureza para corpos de prova saturados são levemente inferiores aos corpos de prova secos). Como já tinha sido constatado, os corpos de prova misturados manualmente não forneceram MDF's mas, os valores de dureza Vickers para alguns casos foram além do esperado (controle CPC/SS1B e CP I/SS1B na tabela VIII).

Uma forma de melhor caracterizar os MDF's obtidos neste trabalho seria determinando a sua resistência à flexão e energia de fratura, associando com os valores de dureza obtidos.

A pasta de cimento confeccionada com soluções de PVA e silicato de sódio proporciona um material bastante viável economicamente. O uso de PVA dissolvido na água proporciona uma redução da quantidade de polímero na confecção do MDF, barateando o seu custo. Ademais, as soluções de PVA com silicato de sódio, além de promover a insolubilização *in situ* do polímero, eliminam a dependência das propriedades com a umidade. Este fato não foi observado em trabalho recente [70]. Os autores revelaram que o uso de silicato de sódio não era eficiente para manter as propriedades do PVA na confecção de MDF. O PVA utilizado por esses autores foi de grau de hidrólise baixo (70%), em concentrações de 7,5 a 15% m/V, sem descrição de massa molar. O aumento da hidrofobicidade do polímero diminui sua solubilidade em água e conseqüentemente a interação com o silicato de sódio (vide diagrama de fases da pag 21). Ainda, a presença de um superplastificante pode ter viabilizado outras interações químicas que impediram os autores de obter um MDF com PVA e silicato de sódio, com propriedades independentes da umidade.

Em nosso trabalho, MDF's com propriedades independentes da umidade foram obtidos utilizando-se PVA 87-155 e CP I. Ademais, com o CPC e PVA's testados, a dependência com a umidade é baixa.

A escolha dos quatro tipos diferentes de PVA neste trabalho, obedeceu a um critério que fosse abrangente ao mesmo tempo que prático. Assim, selecionou-se tipos de PVA com as combinações: grau de hidrólise alto com peso molecular baixo (98-40), grau de hidrólise baixo com peso molecular alto (87-155), grau de hidrólise médio com peso molecular médio (96-115) e grau de hidrólise baixo com peso molecular baixo (87-40). A relação solução/cimento foi utilizada para selecionar os que formavam e os que não formavam MDF's. Destes quatro tipos, o único que mostrou não ser bom para produzir MDF foi o 96-115. Os demais tipos forneceram MDF's e os resultados de dureza Vickers mostraram que não houve diferença significativa entre eles. Na Tabela XVII estão resumidos os valores de dureza obtidos para os tipos de PVA que forneceram MDF.

Tabela XVII: Valores de dureza Vickers (kgf/mm^2) para corpos de prova confeccionados com os três tipos de PVA's ensaiados que forneceram MDF utilizando os cimentos CPC e CP I.

PVA	CPC		CP I	
	Seco	Saturado	Seco	Saturado
98-40	37 ± 6	30 ± 5	-	-
87-40	33 ± 2	30 ± 4	38 ± 20	29 ± 10
			-	$61 \pm 9 *$
87-155	35 ± 9	21 ± 5	26 ± 7	27 ± 2

* relação s/c - 0,19

A grande diferença que ocorreu entre os tipos de PVA, passou-se quando da dissolução em água. O PVA de maior massa molar apresentou maior dificuldade para ser dissolvido. Os tipos 87% hidrolisados, embora apresentassem massas molares diferentes, aparentemente, se comportaram de forma similar. A menor relação solução/cimento foi obtida para o PVA 87-40, acompanhado pelo maior valor de dureza, mesmo com corpos de prova molhados. Este valor de dureza é muito superior a qualquer um dos relatados com o tipo de PVA 87-155.

O PVA apresenta suas propriedades físicas altamente dependentes do seu grau de hidrólise e de sua massa molar [47]. Para produção de MDF's, em nosso trabalho, foi verificado que a massa molar média influenciou apenas no preparo das soluções do polímero, não apresentando diferenças significativas nas propriedades mecânicas.

As pastas obtidas através de mistura manual forneceram um tipo de material que não se classifica como MDF (relação s/c acima do esperado). Por outro lado, as relações s/c obtidas estão abaixo de uma pasta convencional.

O material apresentou, como visto nos resultados, grande quantidade de poros, o que não corresponde a um bom resultado devido ao fato de proporcionar propagação de trincas, diminuindo a resistência e durabilidade do mesmo.

A absorção de líquidos mostrou que os poros revelam-se mais hidrofóbicos que hidrofílicos (a absorção de CCl_4 foi relativamente maior que de água). Foi verificado que os PVA's de menor grau de hidrólise, independentemente da massa molar (87% hidrolisado), absorveram menor quantidade de líquidos e isto foi mais um sinal da hidrofobicidade desses poros.

Os ensaios de ataque ácido revelaram a forte influência da idade dos corpos de prova ensaiados. Este resultado era esperado, uma vez que com 28 dias de cura o cimento atinge cerca de 85% de sua hidratação e, conseqüentemente, definição de suas propriedades físico químicas e mecânicas.

Pastas de cimento Portland são severamente atacadas por soluções ácidas. A evolução do ataque se desenvolve através da superfície da peça. A corrosão evolui, com as reações de neutralização do cimento, lixiviando os óxidos de cálcio, provocando perda de massa do material.

A relação água/cimento é um fator que controla a velocidade de corrosão das pastas nas soluções ácidas. O crescimento da relação a/c promove um aumento no processo de corrosão e este efeito é explicado pelo aumento da permeabilidade da camada superficial corroída. Em seu trabalho, Pavlík [71] construiu um modelo para determinar a profundidade da corrosão de ácidos em pastas de cimento Portland. Utilizou-se dois ácidos diferentes, o nítrico e o acético. Verificou-se a dependência da relação a/c na corrosão ocasionada por estes ácidos. A figura 14 mostra um dos resultados obtidos por Pavlík.

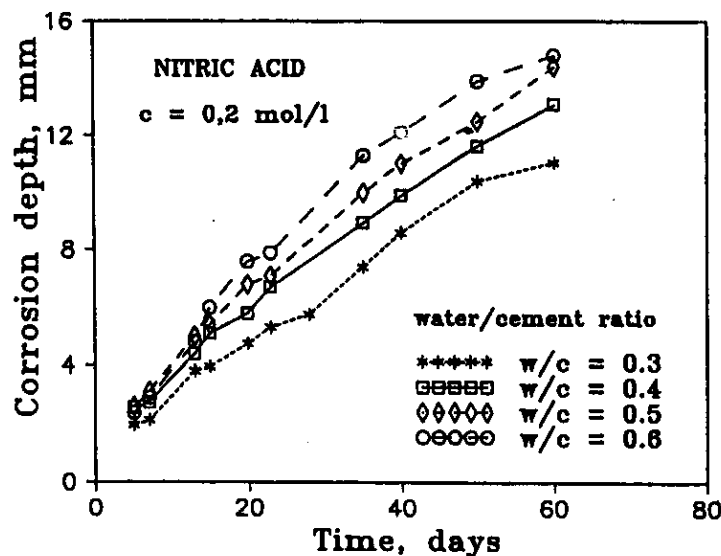


Figura 14: Efeito da profundidade de corrosão de ácido nítrico como dependência da relação água /cimento em pastas de cimento Portland [71].

Em nosso trabalho, o acompanhamento da corrosão foi feito gravimetricamente. Foi verificado a perda de massa dos corpos de prova trabalhados, fazendo-se pesagens diárias. A relação entre a corrosão e a relação a/c não foi verificada.

Como a corrosão evolui da superfície da peça para o interior, não foi possível comparar os resultados de ataque ácido para as peças calandradas e prensadas. As dimensões dos corpos de prova da pasta misturada manualmente eram o dobro da pasta que sofreu calandragem.

A utilização do material cuja pasta foi misturada manualmente tem suas implicações. Entretanto, para diminuir a propagação de trincas deste material, aumentar a sua resistência mecânica e durabilidade, seria necessário um mecanismo de reforço como, por exemplo, adição de fibras.

A facilidade de preparação (uma pasta que pode ser preparada em um canteiro de obras) associada as relações s/c relativamente baixas, podem promover maiores estudos deste material, reforçando-o, para uma possível aplicação comercial.

VI - CONCLUSÕES

MDF's podem ser obtidos com soluções de PVA's de diferentes graus de hidrólise e massa molar média, e silicato de sódio, utilizando cimento Portland comum e composto com escória. Isto pode ser considerado como um bom resultado uma vez que pode-se obter MDF's partindo-se de diferentes produtos comerciais.

A utilização do polímero em solução acaba por baratear o custo do material em função da pouca quantidade de polímero necessária para confeccioná-lo.

Calandragem e prensagem produzem maior homogeneização e compactação da pasta, diminuindo a quantidade de solução de polímero, baixando a relação solução/cimento. Calandrando e prensando a pasta obtém-se MDF's.

Dos quatro tipos de PVA utilizados, apenas um (96-115) não forneceu MDF, mesmo calandrando e prensando a pasta. Os PVA's de alto grau de hidrólise só forneceram MDF's quando possuíam massa molar baixa, como foi o caso do 98-40.

Utilizando cimento Portland composto verificou-se que ocorre uma pequena dependência das propriedades com a umidade desses materiais. Isto foi verificado através de medidas de dureza Vickers em corpos de prova confeccionados com os cimentos e as soluções de PVA e silicato de sódio. Utilizando PVA 87-155 com cimento comum e composto não foi verificada dependência das propriedades com a umidade.

A massa molar média influenciou no preparo das soluções de polímero em água. Os PVA's de massas molares altas foram os mais difíceis de dissolver.

Os PVA's 87% hidrolisados apresentaram melhores resultados, inclusive, o 87-40, forneceu a menor relação solução/cimento anteriormente não relatada ($s/c = 0,19$).

A mistura manual da pasta, mesmo seguida de prensagem, não forneceu MDF, ainda que, em alguns casos, os valores de dureza Vickers foram compatíveis com os MDF's obtidos.

O material, cuja pasta foi misturada manualmente, mesmo não sendo um MDF, apresentou características interessantes como a baixa relação solução/cimento comparada com uma pasta convencional. Este material apresentou-se com muitos poros. Este fato é prejudicial ao material uma vez que este estará mais propenso a propagação de trincas.

Os resultados de ataque ácido mostraram que a adição das soluções de PVA e silicato de sódio conferem ao material uma relativa proteção, e esta proteção mostrou-se maior para os corpos de prova de maior idade ou 28 dias de cura, onde o material já desenvolveu 85% de sua resistência.

VII - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Lea, F. M. " The Chemistry of Cement and Concrete" ; Chemical Publishing Company, Inc. New York, 1971.
- 2 - American Standards for Testing Materials, ASTM C-150 - Standard Specification for Portland Cements - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 1991.
- 3 - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Vol. A-5; VCH Publisher, New York, 1986.
- 4 - Mehta, P. K. e Monteiro, P. J. M.; "Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais" ; Primeira Edição; Editora PINI, São Paulo, 1994.
- 5 - Taylor, H. F. W.; "Cement Chemistry"; Academic Press, London, 1990.
- 6 - Kasselouri U.; Tsakiridis, P.; Malami, Ch. Georgali, B. and Alexandridou, C. "A Study on the Hidratation Products of a Non-Expansive Sulfoaluminate Cement"; Cem. Concr. Res., **25**, 8, pp 1726-1736, 1995.
- 7 - Petrucci, E. G. R.; "Concreto de Cimento Portland"; Globo, Porto Alegre; décima edição, 1993.
- 8 - Su, Z.; Bijen, J. M. J. M. and Larbi, J. A.; " The Influence of Polymer Modification on the Adhesion of Cement Pastes to Aggregates"; Cem.Concr. Res., **21**, 1, pp 169-178, 1991.
- 9 - Chandra, S. and Flodin, P.; " Interactions of Polymers and Organic Admixtures on Portland Cement Hidration"; Cem. Concr. Res., **17**, 6, pp 875-890, 1987.

- 10** - Gad, E. A. M.; Abo-El-Enein, S.A.; El-Sukkary, M. M. A. and Sayed, W. M. "Physicochemical Characteristics of Acrylic-Acid Polymer-Impregnated Cement Pastes"; J. Chem. Tech. Biotechnol., **62**, pp 310-316, 1995.
- 11** - Prokospski, G.; "Influence of Water-Cement Ratio on Micro-Cracking of Ordinary Concrete"; J. Mat. Sci, **26**, pp 6352-6356, 1991.
- 12** - Mindess, S. and Young, J. F.; "Concrete"; pp 303, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1981.
- 13** - Sanjuán, M. A. and Muñoz-Martialay, R.; " Influence of the Age on Air Permeability of Concrete"; J. Mat. Sci, **30**, pp 5657-5662, 1995.
- 14** - Al-Tayyib A. J. and Al Zahrani, M.M.; "Use of Polypropylene Fibers to Enhance Deterioration Resistance of Concrete Surface Skin Subjected to Cyclic Wet/Dry Sea Water Exposure" ; ACI Materials Journal, **87**, 4, pp 363-370, 1990.
- 15** - Jambor, J. ; " Pore Structure and Strength Development of Cement Composites" ; Cem. Concr. Res., **20**, 6, pp 948-954, 1990.
- 16** - Young, J. F.; " Electrical Properties of Chemically Bonded Ceramic Insulators"; J. Am. Cer. Soc., **73**, 9, pp 2775-2778, 1990.
- 17** - Hajjouli, A. E. and Mutar, M.; "Strength Development and Hydrate Formation Rate: Investigation on Anhydrite Binders", Cem. Concr. Res., **17**, 5, pp 814-822, 1987.
- 18** - Papo, A. and Caufin, B.; "A Study of the Hidration Process of Cement Pastes by Means of Oscillatory Rheological Techniques", Cem. Concr. Res., **21**, 6, pp 1111-1117, 1991.

- 19** - Baley, J. E. and Eden, N. B. "On the Factors Affecting Strength of Portland Cement", J. Mat. Sci., **19**, 1, pp 150-158, 1984.
- 20**- Rodrigues, F. A. and Joekes, I. "Water Reducing Agents of Low Molecular Weight: Suppression of Air Entrapment and Slump Loss by Addition of an Organic Solvent", Cem. Concr. Res., **24**, 5, pp 987-992, 1994
- 21** - Tong, Y.; Du, H. and Fei, L. "Comparison Between the Hydration Process of Tricalcium Silicate", Cem. Concr. Res., **21**, 4, pp 509-514, 1991.
- 22** - Kakemi, M. and Hannant, D. J. "Effect of Autoclaving on Cement Composites Containing Polypropylene, Glass and Carbon Fibres", Cem. & Concr. Comp., **18**, pp 61-66, 1996.
- 23** - Sinclair, W. and Groves, G. W. "High Strength Cement Pastes", J. Mat. Sci., **20**, pp 2846-2852, 1985.
- 24** - Kulmann, L. A. ; "Styrene-Butadiene Latex-Modified Concrete: The Ideal Concrete Repair Material?"; Concrete International, pp 59-65, october, 1990.
- 25** - Bayasi, Z. and Zeng, J.; "Properties of Polypropylene Fiber Reinforced Concrete"; ACI Materials Journal, **90**, 6, pp 605-610, 1993.
- 26** - Nanni, A. and Meamarian, N.; "Distribution and Opening of Fibrillated Polypropylene Fibers in Concrete"; Cem. & Concr. Comp., **13**, pp 107-114, 1991.
- 27** - Bentur, A.; Mindess, S. and Vondran, G.; "Bonding in Polypropylene Fibre Reinforced Concrete"; The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, **11**, 3, pp 153-158, 1989.

- 28** - Mindess, S. and Vondran, G.; "Properties of Concrete Reinforced With Fibrillated Polypropylene Fibers under Impact Loading"; Cem. Concr. Res., **18**, 1, pp 109-115, 1988.
- 29** - Xuli, F. and Chung, D. D. L.; " Effect of Polymer Admixtures to Cement on the Bond Strength and Electrical Contact Resistivity Between Steel Fiber and Cement"; Cem. Concr. Res., **26**, 2, pp 189-194, 1996.
- 30** - Magalhães, A. G.; Marques, A. T.; Oliveira, F. M. F.; Soukatchoff, P. and Castro, P. T. "Mechanical Behaviour of Cementitious Matrix Composites" , Cem. & Concr. Comp., **18**, pp 9-12, 1996.
- 31** - Low, N. M. P.; " The Effect of Wollastonite Micro-Fiber Aspect Ratio on Reinforcement of Portland Cement-Based Binders", Cem. Concr. Res., **23**, 6, pp 1467-1479, 1993.
- 32** - Alhozaimy, A. M.; Soroushian, P. and Mirza, F.; "Mechanical Properties of Polypropylene Fiber Reiforced Concrete and the Effects of Pozzolaníc Materials", Cem. & Concr Comp., **18**, pp 85-92, 1996.
- 33** - Segre, N. C.; "Avaliação da Estabilidade de Fibras de Polipropileno em Meios Agressivos aos Materiais a Base de Cimento"; Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1995.
- 34** - Sarkar, S. L. and Altcin, P. C.; "Dissolution Rate of Silica Fume in Very High Strength Concrete", Cem. Concr. Res., **17**, 4, pp 591-601, 1987.
- 35** - Birchall, J. D. Howard, A. J. and Kendall, K.; "Flexural Strength and Porosity of Cements", Nature, **289**, pp 388-398, 1981.

- 36** - Alford, N. McN. and Birchall, J. D. "The Properties and Potencial Application of Macro-defect Free Cement", Mat. Res. Soc. Proc., **42**, pp 265-267, Boston, 1984.
- 37** - Willians, D. F.; Mcnamara, F. A. and Birchall, J. D. " The Interaction Between MDF Cement and Tissues", J. Mat. Sci., **19**, pp 637-644, 1984.
- 38** - Lewis, J. A. and Kriven, W. M."Microstructure-Property Relationships in Macro-Defect-Free Cement", J. Mater. Educ., **15**, pp 17-32, 1993.
- 39** - Shuguang, H. "The Increasing Strength Mechanism of the Role of Interfacial Bond in MDF Cement", 9 th International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India pp 393-399, 1992.
- 40** - Diamond, S. and Bonen, D. "Microstructure of Hardened Cement Paste-A New Interpretation"; J. Am. Cer. Soc., **76**, 12, pp 2993-2999, 1993.
- 41** - Drábik, M.; Kristofik, M. ; Gálilová, L. and Sahu, S. "Chemistry and Porosity in Modelled MDF Cement Minerals", 9th International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, Proceedings, pp 286-392, 1992.
- 42** - Popoola, O. O.; Kriven, W. M. and Young, J. F. "Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate-Polymer Composite (MDF Cement)"; J. Am. Cer. Soc., **74**, 8, pp 1928-1933, 1991.
- 43** - Gopinatahn, K. and Rao, R.; "Influence of Some Water Soluble Polymers on the Mechanical Properties of Cement polymer Composites" 9th Intenational Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, pp 538-543, 1992.
- 44** - Rodrigues, F. A. "Preparo e Caracterização de Materiais a Base de Cimento Isentos de Macro-Defeitos", Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1995.

- 45** - Santos, R. S. e Joekes, I.; "Estudo de Propriedades Físico Químicas e Mecânicas de Filmes de PVA e Silicato de Sódio"; Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, vol. I, 1091-1093, Águas de São Pedro, dezembro, 1994.
- 46** - Rodrigues, F. A. ; Santos, R. S. e Joekes, I.; "Insolubilization of Poly(Vinyl Alcohol) in Cement", Anais do Simposio Argentino de Polímeros, Huerta Grande, Prov. de Córdoba, Argentina, 22 al 24 de noviembre de 1995.
- 47** - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, editada por Mark, Bikales, Overberger and Menges, 2nd edition, John Wiley & Sons, Vol. 17, pp 167, New York, 1988.
- 48** - Encyclopedia of Chemical Technology, editada por Kirk-Othmer, terceira edição, John Wiley & Sons, Vol. 23, pp 848, New York, 1981.
- 49** - Finch, C. A. "Chemistry and Technology of Waters-Soluble Polymers"; Plenum Press, pp 293, New York, 1983.
- 50** - Wise, E. T. and Weber, S. G. "A Simple Partitioning Model for Reversibly Cross-Linked Polymers and Application to the Poly(vinyl alcohol)/Borate System ("Slime"); Macromolecules, **28**, pp 8321-8327, 1995.
- 51** - Kanamoto, T.; Sumito, K.; Tovmasyan, Y; Sano, H. and Narukawa, H. "Effect of Molecular Weight on Drawing Poly(Vinyl Alcohol) from Solution-Grown Crystal Mats"; Polymer, **31**, pp 2039-2046, nov 1990.
- 52** - Dimitriu, S.; "Polymeric Biomaterials", Marcel Dekker, Inc.; New York, 1994.

- 53** - Chen, K-C and Lin, Y-F.; "Immobilization of Microorganisms with Phosphorylated Polyvinyl Alcohol (PVA) Gel", Enzyme Microb. Technol., **16**, janeiro, 1994.
- 54** - Mendizabal, E.; Castellanos-Ortega J. R. and Puig, J. E.; "A Method for Selecting a Polyvinyl Alcohol as Stabilizer in Suspension Polymerization", Colloids and Surfaces, **63**, pp 209-217, 1992.
- 55** - Chang, S. H. ; Gupta, R. K. and Ryan, M. E.; "Effect of the Adsorption of Polyvinyl Alcohol on the Rheology and Stability of Clay Suspension", J. Rheol., **36**, 2, pp 273-287, 1992.
- 56** - Rodrigues, F. A.; "Influência de Superplastificantes, Ultra-Som e Revestimento com Silicato de Sódio nas Propriedades de Concreto", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química/UNICAMP, 1991.
- 57** - Iler, R. K. "The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 58** - Iost, A. and Bigot, R. "Indentation Size Effect : Reality or Artefact?", J. Mat. Sci., **31**, pp 3573-3577, 1996.
- 59** - Zhang, Z. ; Soga, N. and Hirao, K. "Indentation Deformation and Fracture of Densified Silicate Glass", J. Mat. Sci, **30**, pp 6359-6362, 1995.
- 60** - Kondo, N.; Wakai, F.; Nishioka, T. and Yamakawa, A. "Superplastic Si_3N_4 Ceramics Consisting of Rod-Shaped Grains", J. Mat. Sci, **14**, pp 1369-1371, 1995.

- 61** - Ponton, C. B. and Rawlings, R. D. "Vickers Indentation Fracture Toughness Test. Part I Review of Literature and Formulation of Standardised Indentation Toughness Equations", Mat. Sci. and Techn., **5**, pp 865-871, 1989.
- 62** - Liang, K. and Gu, K. "Transformation Driving force for Indentation Cracking in Zirconia Ceramics" , J. Am. Cer. Soc., **76**, 12, pp 3144-3146, 1993.
- 63** - Buijs, M. "Erosion of Glass as Modeled by Indentation Theory", J. Am. Cer. Soc. , **77**, 6, pp 1676-1678, 1994.
- 64** - Kumaria, S. and Singh, R. N. "Influence of Residual Stresses and Interfacial Shear Strength on Matrix Properties in Fibre- Reinforced Ceramic Matrix Composites", J. Mat. Sci., **31**, pp 5716-5722, 1996.
- 65** - Kholmyansky, M.; Kogan, E. and Kovler, K. "On the Hardness Determination of Fine Grained Concrete", Materials and Structures, **27**, pp 584-587, 1994.
- 66** - Winslow, D. N. "A Rockwell Hardness Test for Portland Cement Concrete", Joint Highway Research Project, NS 81-1157, National Technical Information Service, I.T.S. Library U. C. Berkeley, 1981.
- 67** - Paulon, V. A. " Estudo da Microestrutura da Zona de Transição Entre a Pasta de Cimento e o Agregado"; Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, 1991.
- 68** - Sadegzzadeh, M. P.; Page, C. L. and Kettle, R. J. "Surface Microstructure and Abrasion Resistance of Concrete", Cem. Concr. Res., **17**, 4, pp 581-590, 1987.

69 - Tandon, R. and Cook, R. E. "Indentation Crack Initiation and Propagation in Tempered Glass", J. Am. Cer. Soc., **76**, 4, pp 885-889, 1993.

70 - Boesel, L. B.; Baldo, J. B. e Libardi, W. "Comportamento de Curva-R de Pastas de Cimento Portland Aditivadas com Polímeros", Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, - CBECIMAT, vol. 1, pp 380-383, Águas de Lindóia, dezembro de 1996.

71 - Pavlík, V. "Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids - Part III: Influence of Water/cement Ratio", Cem Concr. Res., **26**, 3, pp 475-490, 1996.