

AVALIAÇÃO DO TEOR DE AR INCORPORADO EM ARGAMASSAS MODIFICADAS COM POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)

A. A. P. Mansur¹, H. S. Mansur¹

Rua Espírito Santo, 35/316 – Centro, Belo Horizonte, MG, CEP: 30160-030,
hmansur@demet.ufmg.br

¹Depto. Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal de Minas
Gerais

RESUMO

O ar incorporado (AI) corresponde aos vazios formados pela entrada de ar no interior da argamassa. Nas argamassas modificadas com poli(álcool vinílico), PVA, devido ao seu caráter surfactante, as bolhas formadas são pequenas e estáveis. Neste trabalho, a densidade de massa e o teor de ar incorporado foram avaliados em argamassas após a adição de diferentes tipos de PVA variando os graus de hidrólise e as massas molares. Para todos os PVAs utilizados a adição do polímero promoveu uma incorporação de ar nas argamassas reduzindo a sua densidade de massa. Os valores de AI obtidos para as argamassas sem PVA e com polímero foram bastante similares aos obtidos na literatura. Os resultados observados podem ser explicados considerando os diversos fatores envolvidos na incorporação de ar e as energias superficiais dos diferentes polímeros em função do grau de hidrólise e tamanho da cadeia.

Palavras-chave: argamassas modificadas com polímero, poli(álcool vinílico), teor de ar incorporado.

INTRODUÇÃO

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

Na maioria das argamassas modificadas com polímeros, o teor de ar incorporado é maior quando comparadas com argamassas sem adição de polímeros. O fenômeno de incorporação de ar é ocasionado, principalmente, pelo processo de mistura mecânica que introduz ar na argamassa, sendo o mesmo processo de mistura favorável à remoção deste ar incorporado na medida em que ele promove a fusão das pequenas bolhas formando bolhas maiores que apresentam maior tendência à flutuação sendo, então, carregadas para a superfície da argamassa onde se rompem. Nas PMM, devido à presença dos surfactantes as bolhas formadas são pequenas e estáveis dificultando a sua remoção ^(1,2).

O teor de ar incorporado nas argamassas, apesar de favorecer a sua trabalhabilidade, atua de forma desfavorável em relação às resistências mecânicas. A utilização de agentes anti-espumantes é comum nas argamassas poliméricas no sentido de reduzir a estabilidade das bolhas, bem como foram desenvolvidos estudos que visam reduzir o ar incorporado através do modo de preparo ⁽¹⁻⁶⁾.

Neste trabalho, a densidade de massa e o teor de ar incorporado foram avaliados em argamassas após a adição de diferentes tipos de PVA, variando os graus de hidrólise e as massas molares, além do teor de polímero.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos foram realizados em argamassas de cimento e areia modificadas com polímeros poli (álcool vinílico) de diferentes graus de hidrólise e tamanhos de cadeia conforme anotado na Tabela 1.

Tabela 1 – Nomes comerciais, graus de hidrólises, massas molares e identificação das amostras utilizadas no estudo.

Nome Comercial	Grau de Hidrólise (%)	Massa Molar (g/mol)	Identificação da Amostra
Celvol 603	81,0	13.000-23.000	C81-13/23
Celvol 530	88,0	85.000-124.000	C88-85/124
Celvol 205	88,7	31.000-50.000	C88.7-31/50
Celvol 425	95,7	85.000-124.000	C95.7-85/124
Celvol 165SF	99,4	>186.000	C99.4-186

Foi empregado o cimento composto com fíler calcário, CPII-F 32, (Cimento Tupi S.A., Brasil). A areia utilizada é uma areia artificial de quartzo fornecida em

diferentes frações granulométricas, conforme solicitação junto ao fabricante. A proporção cimento:areia empregada nas argamassas foi 1:1,7, em massa, mantendo-se constante a relação água/cimento (a/c) em 0,60.

Foram utilizados teores de polímero/cimento (p/c), em peso, de 0% (controle) e 0,5%, 1,0% e 2,0%. O polímero foi introduzido nas pastas e argamassas em solução na água de amassamento da mistura. Para tal, inicialmente, foi preparada a solução de PVA, em concentrações (p/p) de 5%, 7% ou 10% de polímero em água deionizada. No preparo da solução, o PVA em pó é misturado intensamente em agitador magnético, por 5 minutos, para molhagem das partículas do polímero em pó, seguida de agitação mais lenta, sob aquecimento em banho-maria da ordem de $(75\pm 5)^{\circ}\text{C}$, até a completa dissolução do polímero. Antes do preparo das misturas, foi feita a diluição da solução de PVA em água na quantidade necessária para garantir o fator a/c estipulado.

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

A densidade de massa (A) e o teor de ar incorporado (AI) foram obtidos a partir da NBR 13278/1995 (Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água). Na determinação do teor de ar incorporado é necessário o valor da densidade de massa teórica da argamassa anidra que foi determinada conforme os procedimentos da NM 23 (Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O procedimento de ensaio utilizado para avaliação do teor de ar incorporado (AI) nas argamassas em estudo é um método gravimétrico e indireto, sendo o AI calculado pela relação entre a densidade de massa no estado fresco e a densidade de massa teórica. Desta forma, inicialmente deve-se conhecer o valor da densidade de massa teórica da argamassa anidra para a qual obteve-se o valor de $2,8 \text{ g/cm}^3$. Este resultado está coerente com o traço da argamassa adotado 1:1,7

(cimento:agregado de quartzo) e as densidades aparentes do cimento e do agregado (quartzo), $3,15 \text{ g/cm}^3$ e $2,64 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, a partir dos quais se obteria uma densidade para a argamassa de $2,82 \text{ g/cm}^3$.

Na Tabela 2 estão anotados os valores de densidade de massa no estado fresco e do teor de ar incorporado para cada uma das argamassas preparadas neste estudo.

Tabela 2 – Densidade de massa no estado fresco e teor de ar incorporado para as argamassas em estudo.

Polímero	p/c (%)	Densidade de massa (A) (n=2) ^a (g/cm ³)	Teor de ar incorporado (AI) (n=2) ^a (%)
-	0 % (referência)	(2,09±0,05) g/cm ³	(1±1) %
C81-13/23	2,0%	(1,53±0,05) g/cm ³	(27±2) %
C88-85/124	2,0%	(1,56±0,01) g/cm ³	(26±1) %
C88.7-31/50	2,0%	(1,75±0,07) g/cm ³	(17±3) %
C95.7-85/124	2,0%	(1,55±0,05) g/cm ³	(26±2) %
C99.4-186	0,5%	(1,90±0,05) g/cm ³	(10±3) %
	1,0%	(1,80±0,07) g/cm ³	(15±3) %
	2,0 %	(1,68±0,06) g/cm ³	(21±3) %

^a Os resultados foram fornecidos pela média e pelo desvio padrão.

Apesar de o teor de ar incorporado de uma argamassa plástica depender de uma série de fatores, as saber, tipo de misturador, tempo de mistura, fator a/c, granulometria do agregado, viscosidade, velocidade de mistura, tamanho do recipiente de mistura em relação ao misturador, presença de aditivo incorporador de ar, dentre outros, na situação em que nenhum agente é incorporado, os valores obtidos são geralmente muito baixos e praticamente independentes destes fatores, devido à instabilidade das bolhas observadas⁽⁷⁾. Na literatura, os valores de incorporação de ar observados para argamassas sem agentes incorporadores e com composições similares estão da ordem de grandeza observada nos ensaios: AI igual a 1,4%⁽²⁾ e A igual a $2,17 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁸⁾.

A adição do polímero, conforme dados da Tabela 2 promoveu uma incorporação de ar nas argamassas (Figura 1) reduzindo a sua densidade de massa (Figura 2). Para as argamassas modificadas com polímeros, o teor de ar incorporado

final é o somatório do ar incorporado sem qualquer contribuição de aditivo (área sólida) mais o ar incorporado devido à ação do aditivo (área hachurada nas colunas da Figura 1), totalizando o valor fornecido na tabela anterior.

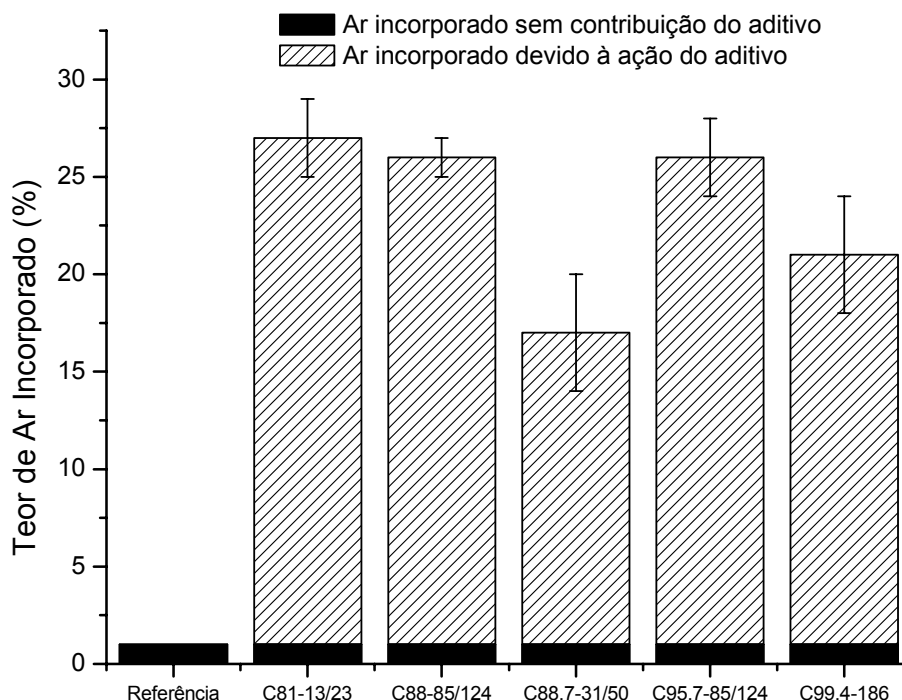


Figura 1 – Teor de ar incorporado para as argamassas com a/c constante (0,60) e p/c = 2,0% (barra de erro = desvio padrão).

Robertson⁽⁸⁾ (1999), trabalhando com argamassas modificadas com PVA, utilizou diferentes processos de mistura e adição de agente redutor de ar com a finalidade de avaliar o efeito da velocidade e do protocolo de mistura na incorporação de ar pelas argamassas. Os resultados obtidos, guardadas as devidas influências de equipamentos, processos e materiais, foram da mesma ordem de grandeza dos verificados neste estudo. Por exemplo, a mistura conforme a ASTM C305 (1,0 minuto na velocidade de 140 rpm seguido de 1,5 minutos em 285 rpm), resultou em um AI da ordem de 32% para argamassas com PVA (p/c=2%) sem redutor de ar e 13% para argamassas com PVA e redutor de ar. Enquanto que para uma mistura lenta (6 minutos a 30 rpm) os resultados para as duas situações anteriores foram 15% e 7%, respectivamente.

Em geral, os agentes incorporadores de ar podem ser amplamente classificados em uma das três categorias a seguir: surfactantes, materiais naturais

não processados e sólidos finamente divididos⁽⁹⁾. Além destes agentes, a incorporação de ar também pode ser realizada através da formação de bolhas por agentes que liberam gás (usualmente verificado apenas para produção de materiais de isolamento térmico e blocos de baixo peso)⁽⁷⁾.

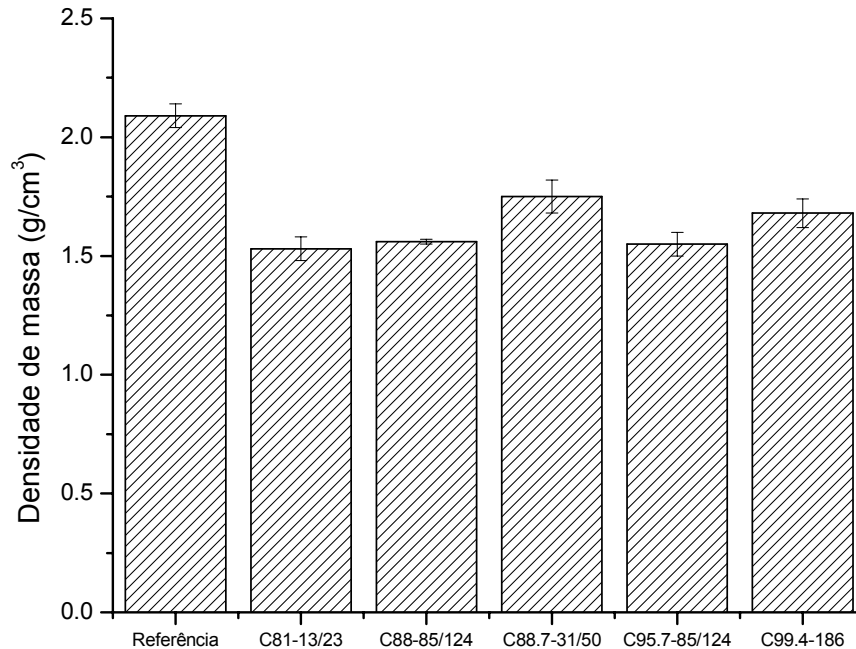


Figura 2 – Densidade de massa para as argamassas com a/c constante (0,60) e p/c = 2,0% (barra de erro = desvio padrão).

Em pastas, argamassas e concretos, os principais tipos de agentes incorporadores de ar são surfactantes, sejam oriundos de emulsificantes e estabilizantes dos latexes poliméricos⁽¹⁾, ou sejam os próprios aditivos utilizados com características surfactantes, ou são aditivos que promovem a formação de bolhas estáveis pela produção de um precipitado insolúvel e hidrófobo, provavelmente coloidal e amorfo, em presença de hidróxido de cálcio⁽⁷⁾.

O poli(álcool vinílico) utilizado neste estudo é um surfactante. Surfactantes são moléculas que apresentam grande afinidade por interfaces por apresentar regiões hidrofílicas e hidrofóbicas⁽⁹⁾. No caso do PVA, as hidroxilas (OH) correspondem às regiões hidrofílicas e a cadeia carbônica e, especialmente, os grupos acetatos (OCOCH₃), são as regiões hidrofóbicas. Portanto, o ar incorporado é estabilizado pela formação de um filme do polímero na interface bolha (ar)/água, com os grupos hidroxilas se posicionando em direção à pasta, formando ligações de hidrogênio com a água, enquanto os grupos acetatos irão se rearranjar de modo a atingir um mínimo de contato com a água⁽¹⁰⁾, conforme proposto no desenho esquemático da Figura 3.

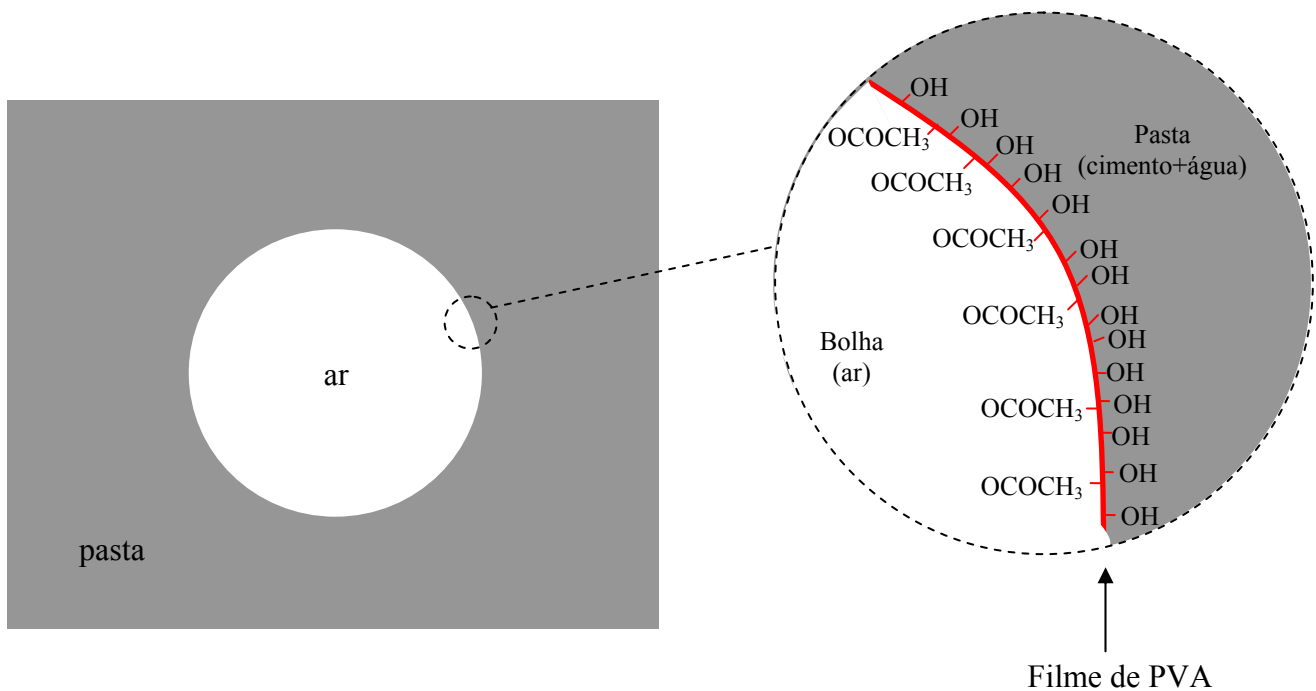


Figura 3 – Representação esquemática da formação de filme na interface ar/pasta em bolhas incorporadas na argamassa (sem escala).

Para analisar os valores de ar incorporado para cada um dos diferentes PVAs algumas considerações são fundamentais^(2,7,9,10):

- O principal mecanismo de formação de bolhas em pastas, argamassas e concretos é a entrada de ar durante o processo de mistura destes materiais. A agitação introduz ar quando conduz material da superfície da mistura para o seu interior pela ação de vórtice;
- As bolhas incorporadas são estabilizadas pela formação do filme pelo efeito do surfactante. O filme do surfactante impede/dificulta o coalescimento verificado em bolhas quando estas colidem. A coalescência de bolhas é um processo termodinamicamente favorável na medida em que promove redução de área interfacial e, conseqüentemente, da energia da interface;
- A redução da tensão superficial promovida pelo surfactante reduz a energia necessária para criar superfície, favorecendo a formação de bolhas menores quanto maior a redução desta energia de superfície;
- Bolhas maiores (diâmetro – d) apresentam uma maior velocidade em direção à superfície ($\propto d^2$) facilitando a sua eliminação enquanto bolhas menores são mais difíceis de escapar da mistura. Além disso, quanto maior a viscosidade do fluido

(η) mais lenta é a velocidade de flutuação ($\propto 1/\eta$) da bolha em direção à superfície;

- O processo/equipamento de mistura, bem como a velocidade e o volume desta mistura, influencia o número de vezes e o tempo que o ar/bolhas serão conduzido à região de maior tensão de cisalhamento onde a divisão das bolhas em bolhas menores ocorre. Para um material de uma dada viscosidade, o tempo será maior quanto maior o volume da mistura, enquanto que para um mesmo equipamento, velocidade e volume da mistura, a taxa de circulação será maior quanto menos viscoso for o material;
- A quantidade de água disponível para fluidez do sistema e formação de bolhas depende da taxa de cisalhamento. Menores taxas de cisalhamento promovem uma ruptura parcial da estrutura da argamassa e permitindo que parte do fluido intersticial permaneça retido em fragmentos da argamassa. Para uma mesma taxa de cisalhamento, quanto maior a viscosidade da argamassa, menor será a água liberada em um mesmo tempo de mistura;
- Resultados mostraram que a redução da energia superficial em interfaces utilizando o poli(álcool vinílico) aumenta com o aumento do teor de acetato como consequência da hidrofobicidade destes grupos. Além disso, observa-se uma maior adsorção de PVA em interfaces quanto maior o tamanho da cadeia polimérica pelo favorecimento do aumento da entropia. No entanto, deve-se recordar que o ambiente alcalino da argamassa promove saponificação dos grupos acetato, tendendo a aumentar o grau de hidrólise original do polímero. Desta forma, considerando os aspectos associados à redução da tensão superficial, o grau de hidrólise e o tamanho de cadeia são fatores preponderantes.

A partir destas considerações, pode-se identificar que uma menor estabilidade das bolhas formadas seria obtida para a argamassa modificada com o polímero C81-13/23, devido à saponificação do PVA e ao menor tamanho da cadeia do polímero. Esta menor estabilidade das bolhas foi verificada na medida em que as maiores bolhas foram observadas para esta argamassa (Figura 4a). Apesar destes aspectos, o teor de ar incorporado verificado para a argamassa modificada com este polímero está entre os maiores obtidos. Isto pode ser justificado pelo fato desta argamassa apresentar a menor viscosidade, o que favorece a taxa de circulação e garante uma maior quantidade de água livre disponível para a formação de bolhas

(apesar de atuar também de forma desfavorável por aumentar a velocidade de deslocamento das bolhas para escaparem na superfície) e pelo fato de que uma saponificação completa não deve ser esperada pelo aprisionamento dos grupos acetatos nas bolhas antes de que a hidrólise possa acontecer.

Comparando-se os polímeros C88-85/124 e C95.7-85/124, pode-se verificar que estes possuem o mesmo tamanho de cadeia (e viscosidade) com diferentes graus de hidrólise iniciais. No entanto, devido à saponificação do PVA, no ambiente alcalino da pasta de cimento, acredita-se que eles tendam a GH similares. Desta forma, a obtenção do mesmo teor de ar incorporado para estas argamassas está de acordo com o esperado, considerando a similaridade dos polímeros.

Já a comparação de argamassas produzidas com o C88-85/124 e o C88.7-31/50, permitiria supor, termodinamicamente, um maior AI para a argamassa com o C88-85/124. Apesar disto ter sido verificado, baseado na análise do valor obtido (17%) juntamente com resultados da literatura⁽²⁾ e com imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida (Figura 4b) acredita-se que este polímero apresente em sua composição um agente redutor de ar incorporado. O fabricante deste produto possui alguns polímeros de baixo grau de produção de espumas, inclusive com o mesmo grau de hidrólise e tamanho de cadeia do C88.7-31/50, mas não foi o solicitado junto ao fabricante.

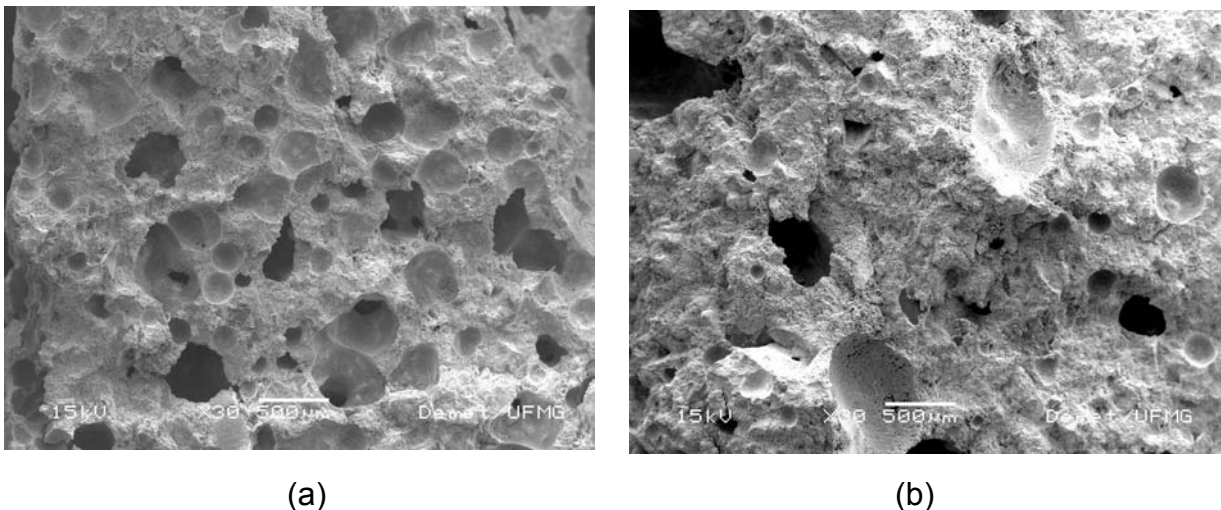


Figura 4 – Fotomicrografias obtidas para as argamassas modificadas com os polímeros C81-13/23 (a) e C88.7-31/50 (b) (p/c = 2,0%, a/c = 0.60, SE, 30x).

Considerando que todos os PVAs tendem a um elevado grau de hidrólise final, após o contato com o meio altamente alcalino da argamassa, uma elevada

estabilidade das bolhas é esperada para a argamassa modificada com o polímero C99.4-186, devido ao maior tamanho da cadeia. No entanto, o menor valor de incorporação de ar verificado para este PVA (AI = 21%) pode ser justificado pela elevada viscosidade da água de amassamento da argamassa produzida com este polímero, como consequência do elevado tamanho de cadeia do PVA, o que diminui a taxa de circulação e a quantidade de água disponível para a formação de bolhas.

Os resultados da Tabela 2 indicaram, ainda, que, quanto maior o teor de polímero maior a redução da densidade de massa, e, conseqüentemente, o teor de ar incorporado (Figura 5).

Este aumento do teor de ar incorporado com o aumento do teor de polímero é esperado pelo efeito surfactante deste material. É interessante observar que os resultados da curva da Figura 5 enfatizam as considerações feitas anteriormente do efeito da viscosidade e da redução da água disponível para imobilização nas bolhas, pela redução da taxa de aumento da incorporação de ar, com o aumento do fator p/c.

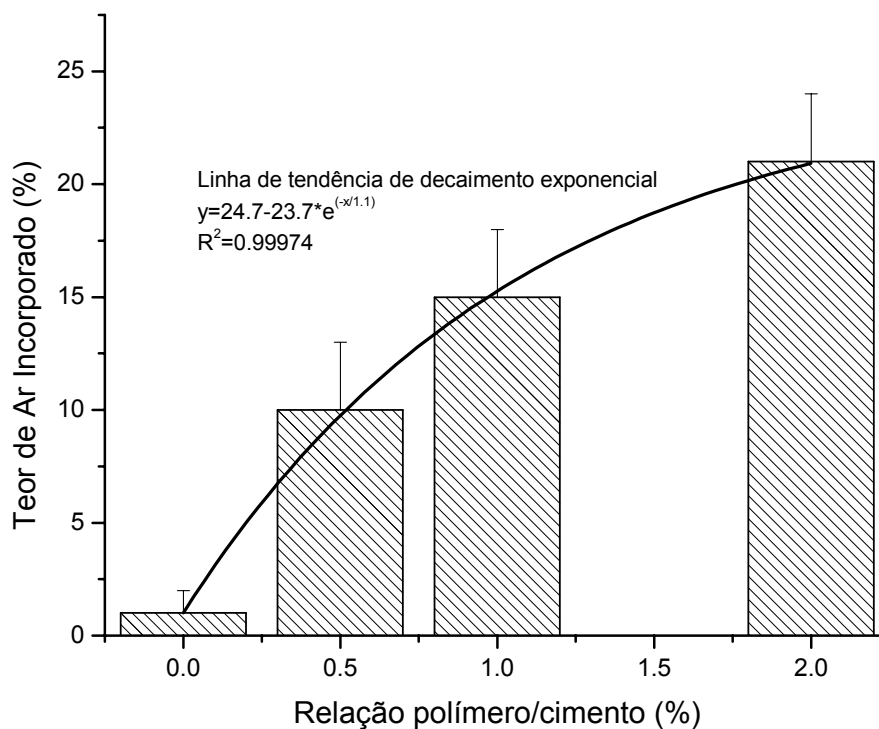


Figura 5 – Teor de ar incorporado em função do teor de polímero na argamassa para o C99.4-186 (barra de erro = desvio padrão).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos confirmaram o esperado que, quanto maior o teor de polímero maior o teor de ar incorporado, mas com uma redução crescente da taxa de aumento do ar incorporado. Além disso, o tamanho de cadeia mostrou um fator muito importante, seja pelo seu efeito na redução da energia superficial seja pela sua direta influência na viscosidade da água de amassamento da argamassa.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

REFERÊNCIAS

1. OHAMA, Y. Polymer-based Admixtures. ***Cement and Concrete Composites***, v. 20, p. 189-212, 1998.
2. KIM, J. H.; ROBERTSON, R. E. Prevention of Air Void Formation in Polymer-Modified Cement Mortar by Pré-Wetting. ***Cement and Concrete Research***, v. 27, p. 171-176, 1997.
3. WU, K. R.; ZHANG, D.; SONG, J. M. Properties of Polymer-Modified Cement Mortar Using Pre-Enveloping Method. ***Cement and Concrete Research***, v. 32, p. 425-429, 2002.
4. KIM, J. H.; ROBERTSON, R. E. Effects of Polyvinyl Alcohol on Aggregate-Paste Bond Strength and the Interfacial Transition Zone. ***Advanced Cement Based Materials***, v. 76, p.66-76, 1998.
5. SCHULZE, J.; KILLERMANN, O. Long-Term Performance of Redispersible Powders in Mortars. ***Cement and Concrete Research***, v. 31, p. 357-362, 2001
6. AFRIDI, M. U. K. et al. Strength and Elastic Properties of Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars. ***Cement and Concrete Research***, v. 24, p. 1199-1213, 1994.
7. POWERS, T.C. ***Properties of Fresh Concrete***. London: Wiley, 1968.

8. KIM, J. H. ; ROBERTSON, R. E.; NAAMAN, A. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)-Modified Mortar and Concrete. ***Cement and Concrete Research***, v. 29, p. 407-415, 1999.
9. SHAW, D. J. ***Colloid and Surface Chemistry***. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991
10. NGUYEN, D. T. Determination of equilibrium surface energy of adsorbed polyvinyl alcohol layers in water at 25°C". ***Colloid Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 116, p. 145-160, 1996.

EVALUATION OF AIR VOID FORMATION IN POLY (VINYL ALCOHOL) MODIFIED MORTAR

ABSTRACT

Air content (AC) corresponds to the volume of air present in a mortar. Poly(vinyl alcohol), PVA, is air-entraining agent due its surfactant features. In this paper, gravimetric method was used to evaluate density and air content of PVA modified mortars, using several PVA with different degrees of hydrolysis and polymerization. PVA has promoted air-void formation in the modified mortars reducing their densities. The results could be explained based on the mechanism of air void formation and elimination and considering PVA polymers surface energies which are dependent of the degree of hydrolysis and the chains length.

Key-words: polymer modified mortar, poly (vinyl alcohol), air voids.