

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO DIFERENTES  
TIPOS DE POLÍMEROS SUPERABSORVENTES PELA TÉCNICA  
DE REOMETRIA ROTACIONAL**

**PABLO BORGES COUTO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO DIFERENTES  
TIPOS DE POLÍMEROS SUPERABSORVENTES PELA TÉCNICA  
DE REOMETRIA ROTACIONAL**

**PABLO BORGES COUTO**

**ORIENTADORA: EUGÊNIA FONSECA DA SILVA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E  
CONSTRUÇÃO CIVIL**

**PUBLICAÇÃO: E.DM-08A/16**  
**BRASÍLIA/DF: MARÇO – 2016**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO DIFERENTES  
TIPOS DE POLÍMEROS SUPERABSORVENTES PELA TÉCNICA  
DE REOMETRIA ROTACIONAL**

**PABLO BORGES COUTO**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL  
E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE  
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO  
CIVIL.**

**APROVADA POR:**

---

**Prof.a Eugênia Fonseca da Silva, DSc. (ENC-UnB) (Orientadora)**

---

**Prof. Valdirene Maria Silva Capuzzo, DSc. (ENC-UnB) (Examinadora Interna)**

---

**Prof. Helena Carasek, DSc. (UFG) (Examinadora Externa)**

**BRASÍLIA/DF, 31 DE MARÇO DE 2016.**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**COUTO, PABLO BORGES**

Caracterização reológica de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo diferentes tipos de polímeros superabsorventes pela técnica de reometria rotacional. [Distrito Federal] 2016.

xxii, 212p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2016).  
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.  
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Concreto de alta resistência

2. Polímero superabsorvente

3. Reologia

4. Resistência à compressão

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Mestre)

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

COUTO, P. B. (2016) Caracterização reológica de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo diferentes tipos de polímeros superabsorventes pela técnica de reometria rotacional. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-08A/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 212p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

AUTOR: Pablo Borges Couto.

TÍTULO: Caracterização reológica de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo diferentes tipos de polímeros superabsorventes pela técnica de reometria rotacional.

GRAU: Mestre

ANO: 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Pablo Borges Couto  
Cln 114, Bloco A, aptº 108, Asa Norte.  
70.764-510 Brasília – DF – Brasil.  
pablo\_bcouto@hotmail.com

*Se tivesse acreditado na minha brincadeira de dizer verdades  
teria ouvido verdades que teimo em dizer brincando, falei  
muitas vezes como um palhaço mas jamais duvidei da  
sinceridade da plateia que sorria.  
(Charles Chaplin)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida que me foi dado, por toda iluminação e auxílio concedidos para que eu chegasse até aqui.

À Minha mãe Eda por me ensinar que ser bom independe do próximo ou suas atitudes para conosco.

Ao meu Pai Hélio que, mesmo com pouco contato em vida, jamais permitirei que a lembrança de seu rosto saia da minha memória.

À minha bisavó Josefa por ser a pessoa mais fantástica que eu já tive o prazer de conhecer.

Aos meus familiares, em especial, meu avô Irvalmo e meus tios Maria Edmê e Manoel, por sempre acreditarem em mim e se esforçarem para garantir minha caminhada nos estudos.

À minha esposa Priscila, razão de todo o meu esforço, pelo companheirismo, por lutar minhas lutas e pela felicidade que me causa. Obrigado pelo seu sorriso.

À minha cunhada Poliana, pela pureza no coração, sempre com atitudes nobres de quem ama e é feliz com a felicidade dos outros.

À minha orientadora professora Eugênia, pelo tempo dispendido para melhora constante deste trabalho, pelas boas conversas e pelo tratamento alegre e respeitoso que trata a todos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil pela dedicação no exercício da profissão, buscando transmitir conhecimento com qualidade.

Ao doutorando Alejandro pelo inestimável apoio ao bom andamento do trabalho, certamente, tornando esta difícil caminhada mais branda.

Ao engenheiro Alexandre de Castro, de Furnas pela presteza em ajudar sempre no desenvolvimento desta pesquisa, desde os ensaios às discussões embasadas em elevado conhecimento técnico que possui. E mesmo, legalmente não sendo possível, considere-se coorientador deste trabalho.

À Furnas Centrais Elétricas S.A. por disponibilizar espaço em seus laboratórios e quadro técnico para realizar os ensaios desta pesquisa.

Ao Laboratório de Materiais (LEM/UnB) e todo o pessoal envolvido, em especial, aos técnicos Washington, Severino e Patrícia, pelo compromisso e disposição em auxiliar nos ensaios complementares deste trabalho.

Aos amigos do PECC, Vamberto, Paulo, Thyala, Lílian, Jéssica, Waldir, Débora, Rogério, Mirellen, Matheus, Divino, Lucas, Gelson, Fabiano, Agno e Eduardo, pelas conversas agradáveis e momentos descontraídos pelos corredores do SG12.

Aos amigos de longa data, não citarei nomes para não cometer qualquer injustiça, por fazerem parte de minha vida e mesmo distante se tornarem presentes na hora das dificuldades.

Ao Ricardo, secretário do PECC pelo apoio diário e disponibilidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento de recursos e apoio à pesquisa, essenciais ao desenvolvimento de uma nação.

*À minha mãe Eda, aos meus tios Maria Edmê e Manoel, ao meu avô Iervalmo e à minha esposa Priscila, por me amarem acima de tudo e, simplesmente, por existirem, me motivarem a ir cada vez mais longe.*

## RESUMO

### **CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO DIFERENTES TIPOS DE POLÍMEROS SUPERABSORVENTES PELA TÉCNICA DE REOMETRIA ROTACIONAL**

**Autor: Pablo Borges Couto**

**Orientadora: Eugênia Fonseca da Silva**

**Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil**

**Brasília, Março de 2016.**

O uso do concreto de alta resistência vem se tornando mais frequente na construção civil, devido às suas características como, elevada resistência à compressão e maior durabilidade. Essas são obtidas, principalmente, pelo alto consumo de cimento e pela baixa relação água/cimento ( $a/c$ ). A sua composição o faz mais suscetível a desenvolver a retração autógena (RA). A RA é causada pela autodessecação, ou seja, redução da umidade relativa (UR) com o avanço das reações de hidratação do cimento, desconsiderando a perda de umidade para o meio. Essa redução de UR, diminui a quantidade de água nos capilares do material que resulta no surgimento de tensões internas de tração. Atualmente existem diversas formas de combater a RA, porém a mais promissora delas é a cura interna. Como agente de cura interna, destaca-se o uso de polímeros superabsorventes (PSA). Os PSA's são materiais poliméricos sintéticos capazes de absorver grande quantidade de líquido e reter em seu interior, em seguida libera essa água para o material, promovendo a cura interna. Entretanto, pouco se conhece a respeito desse produto e quais são as suas consequências ao ser utilizado em materiais cimentícios. Desta forma, esta pesquisa buscou avaliar o desempenho de quatro polímeros, adicionados em pastas de cimento Portland. Inicialmente, esses PSA's foram caracterizados quanto a sua forma, massa específica, granulometria, absorção em água e em meio cimentício, utilizando técnicas não convencionais para esses materiais. Foi analisada a influência desses quatro PSA's nas propriedades reológicas ao longo do tempo (viscosidade e tensão de escoamento), utilizando um reômetro de pastas de placas paralelas. Esse estudo foi dividido em duas etapas: etapa 1, onde foi estudado um polímero e etapa 2, com análise dos quatro PSA's. Por fim foi investigado a influência dos PSA's na resistência à compressão, das pastas de cimento. Nas pastas contendo PSA foi adicionada água de cura interna. As técnicas utilizadas na caracterização dos PSA's apresentaram resultados condizentes com os encontrados na literatura e, portanto, mostraram-se satisfatórias. As pastas utilizadas no estudo de reologia apresentaram comportamento tixotrópico. A análise reológica mostrou que a adição do PSA causa um aumento na viscosidade. Por outro lado, para a tensão de escoamento, o ensaio não se mostrou eficiente. Por fim, os PSA's mostraram interferir nas propriedades mecânicas, onde todas as pastas modificadas com os PSA's apresentaram resistência a compressão inferior as pastas de referência.

**Palavras chaves:** concreto de alta resistência (CAR); polímero superabsorvente; reologia; resistência à compressão

## **ABSTRACT**

### **RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF HIGH STRENGTH PORTLAND CEMENT PASTES CONTAINING DIFFERENT TYPES OF SUPERABSORBENT POLYMERS BY RHEOMETRY ROTATIONAL TECHNICAL**

**Autor: Pablo Borges Couto**

**Orientadora: Eugênia Fonseca da Silva**

**Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil**

**Brasília, Março de 2016.**

The use of high strength concrete (HSC) is becoming more common in the construction industry due to its characteristics such as high compressive strength and durability. These are obtained mainly by high cement consumption and low water/cement ratio (w/c). This composition changes concrete and makes it susceptible to develop autogenous shrinkage (AS). AS is caused by autodesiccation, that is, relative humidity (RH) reduction with the progress of cement hydration reactions, disregarding the loss of moisture to the environment. This RH reduction decreases the amount of water in the capillaries of the material, which results in the rise of internal tensile stresses. Currently, there are several ways to combat AS, but the most promising is the internal curing. As an internal curing agent, the use of superabsorbent polymers (SAP) stands out. The SAPs are synthetic polymeric materials capable of absorbing and retaining large amounts of liquid, and then release this water to the material, promoting internal curing. However, little is known about this product and what are the consequences when used in cementitious materials. Thus, this study aimed to evaluate the performance of four polymers added to Portland cement pastes. Initially, these SAP's were characterized by their shape, density, particle size, absorption in water and cementitious fluid, using unconventional techniques for these materials. The influence of these four SAP's was analyzed on rheological properties over time (viscosity and yield stress), using a parallel plates rheometer for pastes. This study was divided into two stages: Stage 1, where was studied one polymer and Stage 2, with analysis of four SAP's. Finally it was investigated the influence of SAP's on the compressive strength of cement pastes. In pastes containing SAP it was added internal curing water. The techniques used in the characterization of SAP's showed results consistent with those found in the literature and therefore proved to be satisfactory. Pastes used in rheological study exhibited thixotropic behavior. The rheological analysis showed that the addition of SAP causes an increase in viscosity. On the other hand, to the yield stress, the test was not efficient. Finally, the SAP's interfered on the mechanical properties, where all pastes modified with SAP's showed lower compressive strength than reference pastes.

**Key words:** high strength concrete (HSC); superabsorbent polymer (SAP); rheology; compressive strength.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Importância do tema .....	2
1.2	Motivação da pesquisa.....	3
1.3	Objetivos da pesquisa .....	4
1.3.1	Objetivo Geral .....	4
1.3.2	Objetivos Específicos .....	4
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	6
2.1	Polímero Superabsorvente .....	6
2.1.1	Produção .....	8
2.1.2	Mecanismo de atuação em materiais cimentícios.....	9
2.1.3	Caracterização do PSA .....	10
2.1.3.1	Absorção e dessorção .....	11
2.1.3.2	Massa específica.....	18
2.1.3.3	Distribuição Granulométrica .....	19
2.1.4	Efeitos do PSA nos materiais cimentícios.....	20
2.1.4.1	Na trabalhabilidade .....	21
2.1.4.2	Na retração autógena.....	26
2.1.4.3	Nas propriedades mecânicas .....	27
2.2	Reologia.....	30
2.2.1	Conceitos básicos de reologia.....	30
2.2.2	Classificação dos modelos reológicos .....	33
2.2.2.1	Fluidos newtonianos.....	34
2.2.2.2	Fluidos não-newtonianos.....	34
2.2.2.3	Fluidos viscoelásticos.....	38
2.2.3	Caracterização Reológica .....	39
2.2.3.1	Reometria Rotacional – Ensaio oscilatório .....	41
2.2.3.2	Reometria Rotacional - Ensaio de fluxo .....	44
2.2.3.3	Ensaio squeeze-flow.....	45
2.2.4	Parâmetros que influenciam o comportamento reológico de uma suspensão.....	48
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	51
3.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	53
3.1.1	Determinação das variáveis de resposta do projeto experimental.....	53
3.1.2	Escolha das variáveis independentes do programa experimental.....	53

3.1.3	Matriz experimental.....	54
3.1.3.1	Etapa 1.....	54
3.1.3.2	Etapa 2.....	55
3.1.3.3	Resistência à compressão.....	55
3.2	MATERIAIS CONSTITUINTES.....	56
3.2.1	Cimento Portland.....	56
3.2.2	Aditivo Superplastificante.....	59
3.2.3	Polímeros Superabsorventes.....	60
3.3	Produção das pastas.....	61
3.3.1	Ensaio reológico.....	62
3.3.2	Ensaio de resistência à compressão.....	62
3.4	Métodos de ensaio.....	64
3.4.1	Caracterização dos polímeros superabsorventes.....	64
3.4.1.1	Distribuição granulométrica.....	64
3.4.1.2	Forma e composição química.....	65
3.4.1.3	Massa específica.....	67
3.4.1.4	Métodos para determinação da capacidade de absorção.....	67
3.4.2	Comportamento reológico.....	69
3.4.2.1	Procedimento comum do ensaio de fluxo.....	69
3.4.2.2	Ensaio de reologia tipo fluxo rotacional – Etapa 1.....	75
3.4.2.3	Ensaio de reologia tipo fluxo rotacional – Etapa 2.....	76
3.4.2.4	Ensaio reológico do tipo oscilatório.....	77
3.4.3	Ensaio de resistência à compressão.....	78
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	81
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SUPERABSORVENTES.....	81
4.1.1	Granulometria a laser.....	81
4.1.2	Microscópio Eletrônico de Varredura.....	83
4.1.3	Picnômetro.....	88
4.1.4	Cilindros graduados.....	89
4.1.5	Espalhamento de argamassa – <i>Slump flow</i> .....	90
4.2	Propriedades Reológicas.....	94
4.2.1	Etapa 1.....	94
4.2.1.1	A influência do teor de PSA para uma dada relação a/c ao longo do tempo	95
4.2.1.2	A influência da relação a/c para um dado teor de PSA ao longo do tempo	101

4.2.1.3	Ensaio complementares .....	104
4.2.2	Etapa 2 .....	106
4.2.2.1	Comparação das pastas contendo PSA A.....	107
4.2.2.2	Influência dos diferentes tipos de PSA nos parâmetros reológicos .....	109
4.3	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....	113
5	Considerações finais .....	117
5.1	Conclusões .....	117
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	119
	REFERÊNCIAS .....	121
	APÊNDICE A .....	129
	APÊNDICE B.....	130

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Capacidade de absorção do PSA em água. a) partícula do PSA seco; b) partícula do PSA inchado (SECRIERU, 2012). .....	7
Figura 2.2 – Formato das partículas de PSA produzidas por diferentes polimerização. a) polimerização por gel; b) polimerização por suspensão inversa (FRIEDRICH, 2012); vazios deixados pelo PSA inchado na matriz cimentícia com partícula c) granular e; d) esférica. .	9
Figura 2.3 – Representação do esquema de absorção do PSA (TRALDI; AGUIRRE, 2013). .....	11
Figura 2.4 – Representação do esquema de dessorção do PSA (TRALDI; AGUIRRE, 2013). .....	13
Figura 2.5 – Representação da evolução da hidratação de um material cimentício contendo PSA. (a) De 0 a 5 minutos: dispersão homogênea de partículas de cimento, PSA, água e agregado; (b) de 5 a 10 minutos: capacidade máxima de absorção do PSA; (c) após 7 dias: por dessorção, a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece (MONNIG, 2009). .....	14
Figura 2.6 – Realização do ensaio de absorção pelo método dos cilindros graduados: (a) relação entre o volume e a massa das partículas de PSA soltas, (b) pequena amostra de PSA seco depositada no interior do cilindro, e (c) adicionado um fluido de interesse. Espera-se a estabilização do conjunto para fazer a leitura do volume (JENSEN 2011).....	15
Figura 2.7 – Imagens de partículas de PSA em expansão durante a absorção em solução sintética: (a) no instante em que foi adicionado à solução, (b) com quatro minutos após a adição, e (c) na capacidade máxima de inchamento. Os números da escala utilizada referem-se a milímetros (ESTEVES, 2011). .....	16
Figura 2.8 – Resultado do ensaio de absorção pelo método do espalhamento de argamassa (MONNIG, 2005). .....	18
Figura 2.9 – Curva de eficiência do diâmetro do PSA inchado no combate à retração autógena (JENSEN; HANSEN, 2002). .....	19
Figura 2.10 – Determinação do tamanho da partícula de PSA pelo ensaio de granulometria a laser (ASSMANN, 2013).....	20
Figura 2.11– Análise das características reológicas em argamassas modificadas com agentes retentores de água (PAIVA et al., 2009). .....	22
Figura 2.12– Equipamento para caracterização reológica. a) Reômetro universal com rotor e célula unitária, e b) dimensões da geometria utilizada (MECHTCHERINE et al. 2015). ..	23
Figura 2.13 – Desenvolvimento do comportamento reológico ao longo do tempo para as argamassas do grupo A sem e com o PSA B em vários teores e água extra (0,05). a) viscosidade plástica e b) tensão de escoamento (MECHTCHERINE et al., 2015).....	24
Figura 2.14 – Desenvolvimento do comportamento reológico ao longo do tempo para as argamassas do grupo A sem e com o PSA DN em vários teores e água extra (0,05). a) viscosidade plástica e b) tensão de escoamento (MECHTCHERINE et al., 2015).....	25

Figura 2.15 – Deformação autógena a partir da pega de pastas de cimento com relação a/c básica 0,3 e diferentes quantidades de PSA Tipo A (JENSEN e HANSEN, 2002).....	26
Figura 2.16 – Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos a partir tempo zero (t0) até a idade de 28 dias, em corpos-de-prova prismáticos de 75mm x 75mm x 285mm, selados (ORDOÑEZ et al., 2013). .....	27
Figura 2.17 – Resistência relativa à compressão de microconcretos de alta resistência modificados com diferentes teores de PSA ensaiados aos 7 e 28 dias de idade (SILVA et al., 2014).....	28
Figura 2.18 – Resistência à compressão de pastas de cimento, com e sem PSA. O gráfico mostra a média e o desvio padrão de 3-5 amostras ensaiadas para cada idade (LURA et al., 2006).....	29
Figura 2.19 – Resistência à compressão de argamassas, com e sem PSA. O gráfico mostra a média e o desvio padrão de 3-5 amostras ensaiadas para cada idade (LURA et al., 2006). 29	
Figura 2.20 – Modelo proposto por Newton para definição da viscosidade. ....	32
Figura 2.21 – Representação da influência de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: a) fluido sem a partícula e b) com a partícula (PANDOLFELLI et al., 2000).....	33
Figura 2.22 – Relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, para fluido newtonianos. ....	34
Figura 2.23 – Comportamento reológico dos fluidos: 1) newtoniano; 2) de Bingham; 3) pseudoplástico; 4) pseudoplástico com tensão de escoamento; 5) dilatante; 6) dilatante com tensão de escoamento (PANDOLFELLI et al., 2000).....	37
Figura 2.24 – Comportamento reológico dos fluidos newtonianos dependentes do tempo (PINTO, 2012).....	38
Figura 2.25 – Tipos de Reômetro. a) Reômetro BML, de geometria com cilindros coaxiais e b) Reômetro BTRHEOM, com geometria baseada no sistema placa/placa (De LARRARD, 1999).....	40
Figura 2.26 – Ilustração para o esquema do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta, em fase e defasada (BETIOLI, 2007)....	42
Figura 2.27 – Ilustração do ensaio de varredura de deformação ao longo do tempo (a), e método de determinação da deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear (BETIOLI, 2007). ....	43
Figura 2.28 – Modelos de geometria utilizados para ensaios reológico de pastas de cimento e argamassas, 1-“espinha de peixe”; 2 - cilindro concêntrico liso, 3 - cilindro concêntrico ranhurado, 4 - cilindro concêntrico aletado (vane) e 5 - placas paralelas ranhuradas (BETIOLI, 2007). ....	45
Figura 2.29 - Representação esquemática do ensaio reológico de squeeze-flow identificando a condição de início e fim do ensaio (CARDOSO, PILEGGI e JOHN, 2005). ....	45
Figura 2.30 – Perfil típico de carga x deslocamento de um ensaio de squeeze-flow realizado com deslocamento controlado. Estágio I: pequeno deslocamento - deformação elástica; estágio II: deslocamento intermediário - deformação plástica e/ou fluxo viscoso; estágio III:	

grande deslocamento - enrijecimento por deformação (strain hardening) (BETIOLI, 2007). .....	46
Figura 2.31 – Procedimento geométrico adotado para determinar a tensão de escoamento no ensaio de squeeze-flow. Região inicial da curva tensão x deslocamento da pasta de referência com 15 minutos de hidratação (BETIOLI, 2007)......	48
Figura 2. 32 – Evolução da componente elástica ( $G'$ ) através do ensaio de varredura de tempo após ensaio de varredura de deformação, para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC (BETIOLI, 2007)......	50
Figura 3.1 – Esquema do Programa Experimental.....	52
Figura 3.2 – Propriedades estudadas das pastas do programa experimental. ....	52
Figura 3.3 – Aparência dos PSA no estado seco vistos por um microscópio estereoscópico. .....	61
Figura 3.4 – Processo de mistura das pastas: a) mistura manual dos materiais secos para dispersão do PSA no cimento; b) adição da água + superplastificante à mistura seca (cimento + PSA); c) mistura manual logo após adição da água; d) mistura mecânica das pastas numa velocidade de aproximadamente 2500 rpm. ....	62
Figura 3.5 – Roteiro da mistura para os microconcretos. a) homogeneização dos materiais secos no misturador; b) colocação da água pré-misturada com o aditivo superplastificante; c) raspagem do material retido na parede do misturador.....	63
Figura 3.6 – (a) Granulômetro a laser modelo Microcuve, CILAS. (b) Software “The Particle Expert”.....	64
Figura 3.7 – Procedimento realizado para realização do ensaio MEV. (a) fita dupla face colada na placa de alumínio, (b) coleta da amostra, após pressionar a placa de petri no porta amostra, (c) processo de metalização da amostra e (d) início do ensaio no MEV. ....	66
Figura 3.8 – Picnômetro utilizado para determinar a massa específica do PSA. (MANZANO, 2014). ....	67
Figura 3.9 – Etapas do ensaio de cilindros graduados para determinação da absorção em meio aquoso do PSA B: a) volume do polímero seco solto ( $V_1$ ) e sua massa ( $m_1$ ); b) massa de PSA seco ( $m_2$ ); e c) proveta com a marcação em vermelho para o volume do polímero inchado ( $V_2$ ). ....	68
Figura 3.10 – Ensaio de caracterização reológica das pastas. a) Reômetro de pastas; b) Adição de água para controle de umidade do ensaio.....	70
Figura 3.11 – Procedimento adotado para uma determinação.....	72
Figura 3.12 – Representação dos valores escolhidos para análise da tensão de escoamento e viscosidade das misturas.....	73
Figura 3.13 – Representação dos valores escolhidos para análise da viscosidade das misturas. .....	74
Figura 3.14 – Representação do método adotado para a determinação da tensão de escoamento nas rampas de ida.....	75

Figura 3.15 – Procedimento adotado para o ensaio reológico do tipo fluxo rotacional contínuo das pastas modificadas com o PSA A. ....	76
Figura 3.16 – (a) Amostras em repouso para conclusão de ensaio de reologia da segunda etapa; (b) pré-mistura por um minuto à 500 rpm antes de serem colocadas no reômetro e (c) amostra sendo colocada no equipamento para início de mais uma determinação.....	77
Figura 3.17 – Ilustração dos parâmetros do ensaio reológico do tipo oscilatório. ....	78
Figura 3.18 – Aplicação dos 30 golpes durante a moldagem dos corpos de prova prismáticos. ....	79
Figura 3.19 – Realização do ensaio de resistência à compressão uniaxial.....	80
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica dos polímeros estudados. ....	81
Figura 4.2 – Imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura para os quatro polímeros. (a) PSA A, (b) PSA B, (c) PSA C e (d) PSA D.....	83
Figura 4.3 – Esquema representativo para composição química do PSA A. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula esférica e (c) espectrograma da partícula framboidal.....	85
Figura 4.4 – Esquema representativo para composição química do PSA B. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula esférica e (c) espectrograma da partícula granular.....	86
Figura 4.5 – Esquema representativo para composição química do PSA C. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula do polímero.....	87
Figura 4.6 – Esquema representativo para composição química do PSA D. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula do polímero.....	87
Figura 4.7 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA A.....	91
Figura 4.8 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA B.....	91
Figura 4.9 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA C.....	92
Figura 4.10 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA D.....	92
Figura 4.11 – Pastas fabricadas para avaliar a influência do teor de PSA nas propriedades reológicas da etapa 1.....	96
Figura 4.12 – Resultados médios de viscosidade para o traço de referência e os traços contendo diferentes teores de PSA A. ....	98
Figura 4.13 – Resultados médios de tensão de escoamento para o traço de referência e os traços contendo diferentes teores de PSA obtidos: (a) pelas rampas de ida e (b) pelas rampas de volta. ....	100
Figura 4.14 – Pastas fabricadas para avaliar a influência de diferentes relações a/c e um mesmo teor de PSA A nas propriedades reológicas da etapa 1.....	102

Figura 4.15 – Resultados médios da viscosidade plástica para os traço de referência e os traços com teor de PSA A fixo com diferentes relações a/c.....	103
Figura 4.16 – Evolução das componentes elástica ( $G'$ ) obtida a partir do ensaio reológico do tipo oscilatório.....	105
Figura 4.17 – Pastas fabricadas para avaliar a influência de cada PSA (A, B, C e D) nas propriedades reológicas da etapa 2.....	107
Figura 4.18 – Resultados médios de viscosidade para as pastas 0,30 – PSA A e 0,30 – PSA A SP-3, contendo 2% e 3% de aditivo superplastificante, respectivamente. ....	108
Figura 4.19 – Resultados médios de tensão de escoamento para as pastas 0,30 – PSA A e PSA A SP-3, contendo 2% e 3% de aditivo superplastificante, respectivamente.....	109
Figura 4.20 – Resultados médios de viscosidade para o traço de referência e os traços contendo quatro diferentes tipos de PSA's (A, B, C e D). ....	110
Figura 4.21 – Avaliação da tensão de escoamento (ida) para uma pasta de referência e outras quatro com adição de diferentes PSA's (A, B, C e D). ....	112
Figura 4.22 – Representação esquemáticas das pastas utilizadas na etapa de propriedades mecânicas.....	113
Figura 4.23 – Resultados médios de resistência à compressão das pastas de referência ( $a/c = 0,35$ e $a/c = 0,30$ ) e modificadas com os quatro PSA's desta pesquisa (A, B, C e D), ensaiadas aos 7 e 28 dias.....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Matriz Experimental das Pastas utilizadas na etapa 1 do estudo reológico....	54
Tabela 3.2 – Matriz Experimental das Pastas utilizadas na segunda etapa de estudos da pesquisa. ....	55
Tabela 3.3 – Matriz Experimental das Pastas utilizadas na análise de resistência à compressão. ....	56
Tabela 3.4 – Caracterização física e mecânica do cimento CP V – ARI .....	57
Tabela 3.5 – Caracterização química do cimento CP V – ARI. ....	58
Tabela 3.6 – Propriedades e características do aditivo superplastificante.....	59
Tabela 3.7 – Tempo de mistura das pastas para ensaio de resistência à compressão.....	63
Tabela 3.8 – Características do Reômetro de pastas utilizado neste trabalho. ....	70
Tabela 4.1 – Resumo do ensaio de granulometria para o PSA’s.....	82
Tabela 4.2 – Composição química dos quatro PSA’s. ....	88
Tabela 4.3 – Massa específica dos polímeros superabsorventes. ....	88
Tabela 4.4 – Absorção no meio aquoso dos polímeros pelo método dos cilindros graduados e os resultados de D <sub>50</sub> . ....	89
Tabela 4.5 – Capacidade de absorção de água dos polímeros em meio cimentício pelo método do espalhamento (slump flow). ....	93
Tabela 4.6 – Composição das pastas da etapa 1 para 100 g de cimento. ....	95
Tabela 4.7 – Composição das pastas da etapa 2 para 100 g de cimento. ....	106
Tabela 4.8 – Valores de resistência média à compressão dos cubos e percentuais de redução em relação às pastas de referência (relação a/c = 0,30 e 0,35), das misturas contendo diferentes tipos de PSA. ....	114
Tabela 4.9 – Principais características dos PSA’s.....	115

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

°C:	Graus Celsius
a/c:	Relação água/cimento
a/c <sub>básico</sub> :	Relação a/c sem adição de água qualquer
a/c <sub>i</sub> :	Parte da relação a/c referente à água de cura interna
a/c <sub>total</sub> :	Relação a/c somada à parcela de água de cura interna
ABNT:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI:	American Concrete Institute
ARR:	Aditivo Redutor de Retração
ASTM:	American Society for Testing and Materials
C:	Carbono
C3S:	Silicato tricálcico
CaO:	Óxido de cálcio (cal livre)
CAD:	Concreto de Alto Desempenho
CAR:	Concreto de Alta Resistência
CH/Ca(OH) <sub>2</sub> :	Hidróxido de cálcio
cm:	Centímetro (10 <sup>-2</sup> m)
cm <sup>3</sup> :	Centímetro cúbico
CO <sub>2</sub> :	Dióxido de carbono (gás carbônico)
CP:	Corpo de prova
CPV ARI:	Cimento Portland tipo V Alta Resistência Inicial
C-S-H:	Silicato de cálcio hidratado
D:	Diâmetro
D <sub>10</sub> :	Diâmetro no qual 10% das partículas da amostra é inferior
D <sub>50</sub> :	Diâmetro no qual 50% das partículas da amostra é inferior
D <sub>90</sub> :	Diâmetro no qual 90% das partículas da amostra é inferior
DF:	Distrito Federal
DIN:	Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normatização)
DTU:	Universidade Técnica da Dinamarca
EDANA:	<i>European Disposals and Nonwovens Association</i>
EUA:	Estados Unidos da América
g:	Gramas
G':	Módulo de armazenamento
G'':	Módulo de perda

G*:	Módulo complexo
GPa:	Giga pascal (10 <sup>9</sup> Pa)
GO:	Estado de Goiás
H:	Altura
HPC:	High performance concrete
k:	Capacidade de absorção do PSA em meio aquoso
K:	Potássio
kg:	Quilograma
km:	Quilômetro
LCPC	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
LEM:	Laboratório de Ensaio de Materiais UnB
m:	Metro
mm:	milímetro
mm <sup>2</sup> :	milímetro quadrado
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO:	Óxido de magnésio (Magnésio livre)
Mg-S-H:	Silicato de magnésio hidratado
min.:	Minutos
Mpa:	Mega Pascal (10 <sup>6</sup> Pa)
Na:	Sódio
NBR:	Norma Brasileira Registrada
NBR NM:	Norma MERCOSUL
nm:	Nanômetro (10 <sup>-9</sup> m)
O:	Oxigênio
PECC:	Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil
pH:	Potencial hidrogeniônico (escala ácido-base)
PSA:	Polímero Superabsorvente
PVC:	Policloreto de Vinila
RA:	Retração autógena
Ref	Pasta de referência
RILEM:	Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux (União Internacional dos Laboratórios e Especialistas em Materiais)
S:	Enxofre
s:	Segundos
SAP:	Superabsorbent Polymer (Polímero Superabsorvente)

SiO <sub>2</sub> :	Óxido de silício
SP:	Superplastificante
SSS:	Saturada superfície seca
T0:	Tempo zero
TC – RCC:	Technical Committee - Recommendations for use of superabsorbent polymers in concrete construction (Comitê Técnico - recomendações de uso do polímero superabsorvente nas construções de concreto)
TC 196 – IC:	Technical Committee 196 - Internal Curing (Comitê Técnico - Cura Interna)
TC 225 – SAP:	Technical Committee 225 - Superabsorbent Polymer (Comitê Técnico-Polímero Superabsorvente)
UnB:	Universidade de Brasília
UR:	Umidade Relativa
V:	Volume
δ:	Ângulo de fase
ω:	Velocidade angular
μm:	Micrômetro (10 <sup>-6</sup> m), ou microstrain
τ:	Tensão
τ <sub>0</sub> :	Tensão de escoamento
τ <sub>c</sub> :	Tensão de escoamento de Casson
τ <sub>y</sub> :	Tensão de escoamento Herschel – Bulkley
μ, η:	Viscosidade
η <sub>c</sub> :	Viscosidade de Casson
γ:	Tensão de cisalhamento
γ̇:	Taxa de cisalhamento
γ <sub>0</sub> :	Amplitude máxima de deformação
x:	Capacidade de absorção do PSA em meio cimentício

# 1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material mais consumido na indústria da construção civil. Esse, como qualquer produto, se beneficia da tecnologia para melhorar seu desempenho. O avanço tecnológico é fundamental para o desenvolvimento de novas técnicas, garantindo qualidade ao produto final e, conseqüentemente, trazendo melhorias para o setor.

O avanço tecnológico auxiliou na evolução do concreto com características normais e conseguiu-se desenvolver o concreto de alta resistência (CAR), pelo uso de aditivos químicos como, superplastificantes de primeira, segunda e terceira geração, e adições minerais tais como, sílica ativa, cinza volante, escória de alto forno e pozolanas naturais.

O CAR, por apresentar baixa relação água/cimento ( $a/c$ ) e consumo elevado de material cimentício, possui uma microestrutura densa e refinada. Isso traz conseqüências para o concreto tanto no estado fresco, diminuindo a exsudação, quanto no estado endurecido, diminuindo sua porosidade e permeabilidade, aumentando a resistência ao desgaste e a durabilidade e o tornando mais resistente aos esforços mecânicos. Contudo, seu uso tem sido menos difundido pela suscetibilidade à fissuração, nas primeiras idades, capaz de comprometer a estabilidade, a durabilidade e a estética da estrutura. O principal problema é o elevado grau de mudanças volumétricas a que esse concreto é submetido, sendo a retração autógena (RA) a principal delas.

A retração autógena é causada pelo fenômeno da autodessecação, ou seja, redução da umidade relativa (UR) pelo avanço das reações de hidratação do cimento, sem qualquer perda dessa umidade para o meio. Essa redução de UR diminui a quantidade de água capilar do material, resultando no surgimento de tensões de tração na pasta de cimento.

Várias estratégias para mitigar a fissuração causada pela retração autógena foram citadas na literatura técnica, como: uso de aditivo redutor de retração, fibras de alto módulo e pequeno diâmetro, controle da distribuição do tamanho das partículas do cimento, uso de aditivos compensadores de retração, cura externa e cura interna, além de combinar uma ou mais estratégias.

Dentre as soluções mitigadoras da retração autógena em concretos de alta resistência, destaca-se a utilização de materiais que funcionam como reservatórios de água, para ser liberada à medida que evolui a hidratação, dentro do conceito de “cura interna”. A cura interna é feita introduzindo um componente que serve como agente de cura. Este agente pode ser um agregado leve, agregado reciclado e derivados da madeira, introduzido na mistura saturado com água, ou um novo componente que é o polímero superabsorvente (PSA). Os PSA’s são materiais poliméricos sintéticos com capacidade para absorver grande quantidade de líquido do ambiente e retê-lo no interior de sua estrutura. A adição de PSA ao concreto é considerada a melhor alternativa para se promover a cura interna (JENSEN; HANSEN, 2001a) e a mais eficiente como agente regulador de água (MECHTCHERINE *et al.*, 2014).

A maior utilização dos PSA’s é na fabricação de produtos de higiene pessoal (fraldas e absorventes) e, portanto, é necessário estudar o efeito da adição do PSA em materiais cimentícios, para melhor compreensão do seu mecanismo de atuação e das consequências que pode apresentar sobre o concreto (REINHARDT *et al.*, 2012).

## **1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA**

O surgimento deste novo material trouxe a necessidade de um estudo detalhado de suas características e de sua forma de agir. Assim, foi criado, em 2009, um comitê técnico na RILEM (TC 225 SAP), especificamente para estudar o uso de polímeros superabsorventes em microconcretos. Este comitê publicou em 2012 o documento *Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction: state-of-the-art report* (RILEM, 2012), além de um artigo compilando os resultados interlaboratoriais de pesquisadores de diferentes países, intitulado *Effect of internal curing by using superabsorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage and other properties of a high-performance fine-grained concrete: results of a RILEM round-robin test* (MECHTCHERINE *et al.*, 2014). Em 2015, um novo comitê técnico da RILEM (TC RSC) foi criado para formular recomendações para construtores sobre a utilização dos PSA.

Desde os estudos pioneiros do uso do PSA em concreto, iniciado por Jensen e Hansen em 2001, diversos pesquisadores tem investigado o mecanismo de atuação e o efeito sobre a mitigação na retração autógena e consequência nas propriedades mecânicas e elásticas, além das

propriedades no estado fresco. Entretanto, o estudo da influência do PSA na reologia de materiais cimentícios ainda são incipientes.

## 1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

As características do concreto como a facilidade de lançamento, compactação, durabilidade e resistência estão fortemente relacionados com as propriedades reológicas em seu estado fresco. O PSA traz novas possibilidades de se obter o conhecimento da ação da água no interior do concreto e, assim, a possibilidade de controlar a reologia do material. Como resultado, as propriedades reológicas do concreto são dependentes da absorção e da posterior liberação da água pelos polímeros no concreto em estado fresco ou endurecido. A otimização da retenção e liberação da água dentro dos materiais cimentícios pode ser obtida, pela especificação do polímero em função das necessidades particulares (MECHTCHERINE *et al.*, 2015).

Em estudos recentes, desenvolvidos por Jensen (2008) e Toledo Filho *et al.* (2012), foi mostrado que a adição de PSA gera a diminuição de parte da água da mistura, influenciando na trabalhabilidade. Para compensar este efeito, adiciona-se água extra à mistura. Porém, é importante conhecer a capacidade de absorção do PSA e, assim, investigar se em casos que este é usado para mitigar a retração autógena, com adição de água de cura interna, se ocorrem mudanças no comportamento reológico, da tensão de escoamento e da viscosidade dos materiais cimentícios. Pois estas mudanças não mais serão causadas pelo teor de água disponível na mistura e, sim, pela própria presença do polímero.

Os métodos tradicionais para determinação da consistência do concreto, tais como abatimento de tronco de cone e ensaios de espalhamento, são conhecidos como testes de apenas um parâmetro e não são suficientes para explicar seu comportamento reológico, embora ainda sejam usados em larga escala, devido à simplicidade de execução e baixo custo. Estas técnicas devem ser usadas apenas como método de comparação aos resultados obtidos em equipamentos de determinação reológica modernos: viscosímetros e reômetros. Estes são instrumentos precisos que, com auxílio de softwares computacionais permitem uma caracterização abrangente das propriedades reológicas dos materiais cimentícios. Existem diferentes técnicas para caracterização reológica, usando esses equipamentos. Dentre elas, a mais utilizada para materiais à base de cimento é a reometria rotacional (ensaio de fluxo e oscilatório).

O presente trabalho está inserido na linha de pesquisa de “Sistemas construtivos e desempenho de materiais e componentes” do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC-UnB). Esta pesquisa foi desenvolvida paralelamente à pesquisa de doutorado de Manuel Alejandro Rojas Manzano, em cuja tese serão incorporados resultados deste trabalho.

Esse trabalho faz parte de um projeto de pesquisa, de investigações experimentais, sobre estratégias mitigadoras da retração autógena em concretos de alta resistência, realizado na Universidade de Brasília (UnB) desde o ano de 2008. Como resultado tem sido publicado artigos em periódicos internacionais (LOPES et al., 2013; MECHTCHERINE et al., 2014), um capítulo de livro (TOLEDO FILHO et al., 2012) e vários artigos em congressos nacionais e internacionais (SILVA et al., 2011a; SILVA et al., 2011b; SILVA et al., 2011c; SILVA et al., 2008; SILVA et al., 2010; ORDOÑEZ et al., 2012; SILVA et al., 2012; LOPES et al., 2012; SILVA et al., 2013a; SILVA et al., 2013b; ORDOÑEZ et al., 2013; MANZANO et al., 2014; SILVA et al., 2014; GONZALEZ et al., 2014; TRALDI et al., 2014; SANTOS et al., 2015;).

O PSA é pesquisado como aditivo em materiais cimentícios desde o ano de 2001. Contudo, existem, até a presente data, apenas quatro artigos publicados em periódicos internacionais que avaliaram a influência do PSA na reologia desses materiais (PAIVA *et al.*, 2009; MECHTCHERINE *et al.*, 2015; SENFF *et al.*, 2015 e SECRIERU *et al.*, 2016). A motivação dessa pesquisa surgiu da lacuna que existe na literatura técnica sobre a reologia de materiais cimentícios modificados com PSA.

## **1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA**

### **1.3.1 Objetivo Geral**

Avaliar o efeito da adição de quatro tipos de polímeros superabsorventes nas propriedades reológicas, tensão de escoamento e viscosidade, em pastas de cimento Portland de alta resistência ao longo do tempo.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

Para cumprir o que foi proposto no objetivo geral, foi necessário desenvolver os seguintes objetivos específicos:

- Validar o uso de técnicas não convencionais para caracterização de polímeros superabsorventes;
- Avaliar a influência de diferentes teores de um tipo de polímero nas propriedades reológicas para uma mesma relação a/c;
- Avaliar a influência de diferentes relações a/c nas propriedades reológicas de pastas para um mesmo teor de um polímero;
- Avaliar o efeito de quatro diferentes PSA's na reologia de pastas, com mesma água de cura interna;
- Avaliar o efeito de quatro diferentes polímeros na resistência à compressão de pastas.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

Os concretos de alta resistência (CAR), antes pouco frequentes nas obras de engenharia, hoje são uma realidade devido aos avanços tecnológicos e às exigências de projetos cada vez mais arrojados. O reflexo de tanta demanda motivou a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) prever o uso, com métodos de dimensionamento, de concretos com resistência de até 90 MPa em sua mais recente versão da norma ABNT NBR 6118:2014, em vigor desde maio de 2014.

As principais características do CAR, obtidas graças à baixa relação água/cimento (a/c) associado ao uso de adição mineral reativa, são: alta resistência à compressão, elevada dureza superficial, baixa permeabilidade, microestrutura mais densa proporcionando poros com menores diâmetros, sendo mais resistente às ações deletérias. Porém, a hidratação do CAR, sobretudo nas idades iniciais e, conseqüente, diminuição da umidade relativa interna, provoca elevada retração autógena, podendo levá-lo à fissuração, comprometendo suas qualidades alcançadas.

Segundo Bentz e Jensen (2004), existem diversas formas de reduzir a retração autógena em CAR, são elas: uso de aditivo redutor de retração, uso de fibras de elevado módulo e pequeno diâmetro, controle da distribuição do tamanho das partículas do cimento, uso de aditivos compensadores de retração, cura externa e cura interna, além de combinar uma ou mais estratégias. Neste trabalho foi estudado a estratégia de cura interna utilizando-se o polímero superabsorvente que é uma alternativa bastante promissora para mitigar ou mesmo eliminar a retração autógena.

### **2.1 POLÍMERO SUPERABSORVENTE**

Há muito se sabe da necessidade de se aplicar cura em concretos a fim de manter uma umidade relativa interna elevada para proporcionar uma hidratação eficiente e também para evitar a retração nas idades iniciais. Os tipos de cura podem ser divididos em dois: cura interna e externa, sendo mais eficiente a cura interna para mitigar a retração autógena, pois o CAR apresenta uma microestrutura mais densa e, assim, dificulta a entrada de água tornando a cura externa praticamente ineficiente (RILEM, 2007).

A cura interna é feita pela introdução de um componente na mistura do concreto, o qual serve como um agente de cura. Este agente pode ser um agregado normal (argila expandida), adicionado ao concreto em condições específicas ou um novo componente, como os polímeros superabsorventes (REINHARDT *et al.*, 2012). Os polímeros superabsorventes (PSA's) são polieletrólitos reticulados que, em contato com água, formam um hidrogel. Para o uso na engenharia, a composição dos PSA's são comumente poliacrilatos interligados por ligações covalentes cruzadas ou poliacrilatos/acrilamidas copolimerizados (JENSEN; HANSEN, 2001).

Para Lura *et al.* (2006), consegue-se obter um desempenho alto no processo de cura interna usando-se um agente com alta capacidade de absorção de água e elevada taxa de liberação. As partículas retentoras de água como agregados leves e PSA's são consideradas materiais muito promissores a serem usados como agente de cura interna (IGARASHI; WATANABE, 2006).

Porém o PSA mostrou ser o agente mais eficiente quando comparado a outros agentes de cura interna para concretos com baixas relações a/c, por sua alta capacidade de absorver grandes quantidades de líquido e de retê-lo no interior de sua estrutura, sem dissolução (JENSEN E HANSEN, 2001a). Em ambiente com apenas água, a absorção deste polímero pode chegar a 1500 g de água por grama de polímero, conforme mostra a Figura 2.1 (SECRIERU, 2012).



Figura 2.1 - Capacidade de absorção do PSA em água. a) partícula do PSA seco; b) partícula do PSA inchado (SECRIERU, 2012).

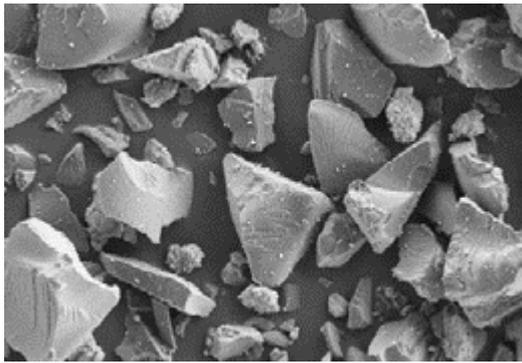
Mesmo com toda a sua funcionalidade para os materiais de engenharia, a maior utilização dos polímeros superabsorventes ainda é na fabricação de produtos de higiene pessoal. Outras áreas de aplicações que os PSA's podem ser vistos são: recuperação de solos; atenuação do impacto da seca; combate a incêndios; produção de neve artificial; fabricação de produtos ornamentais; revestimento de cabos elétricos e embalagem de alimentos.

### 2.1.1 Produção

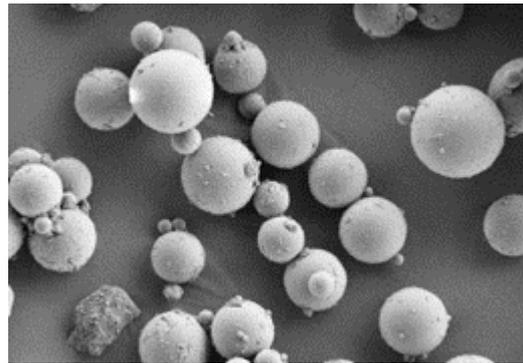
Segundo Assmann (2013) são produzidos cerca de 1 milhão de toneladas de PSA, anualmente, no mundo. Desses, 95% é destinado ao uso em fraldas de bebê. Sua distribuição é comumente feita em estado seco, em pó, com partículas variando entre 100 e 1000  $\mu\text{m}$ . A produção dos PSA's pode ser feita por polimerização em gel ou por polimerização em suspensão inversa. A polimerização em gel, também é conhecida por polimerização em solução.

A produção por polimerização em gel do PSA inicia-se com uma solução aquosa de monômeros, em uma concentração de 25 a 40%, em massa. A solução é resfriada até atingir uma temperatura entre 0 e 10°C e, em seguida, é transferida para o reator. Este pode ser um reator de correia sem fim ou um amassador. Para o caso de correia sem fim, a solução de monômero é derramada no início da correia e a polimerização ocorre de forma adiabática, gerando um gel parecido com borracha dura. Ao final da correia, o gel é cortado em partes pequenas por uma máquina de extrusão e, após esse processo, as partes do gel são secas. Em seguida, as partículas são moídas até obterem a granulometria desejada. No caso do amassador, a polimerização e o corte do gel ocorrem em uma mesma etapa do processo. Ambos os procedimentos de produção são usados em larga escala. Nesses processos, as partículas são geradas com forma irregular e tem aparência de vidro quebrado, quando vistas por um microscópio (FRIEDRICH, 2012), como pode ser observado na Figura 2.2 – a.

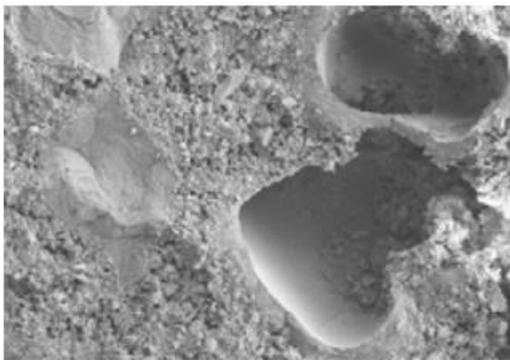
Friedrich (2012) também relata outro método de polimerização, por suspensão inversa. Neste procedimento de produção, a solução aquosa de monômeros é suspensa em um solvente orgânico (hexano ou ciclo-hexano). Este processo se inicia com temperaturas variando entre 50 e 70°C, em seguida, a água pode ser retirada por destilação azeotrópica. O material é filtrado e seco. Os polímeros feitos por esse método de polimerização apresentam forma predominantemente esférica (Figura 2.2 – b). Entretanto, é comum algumas apresentarem formato irregular. Isto é devido à aglomeração das partículas menores durante o processo de fabricação, esse formato irregular dos polímeros é conhecido como framboesa.



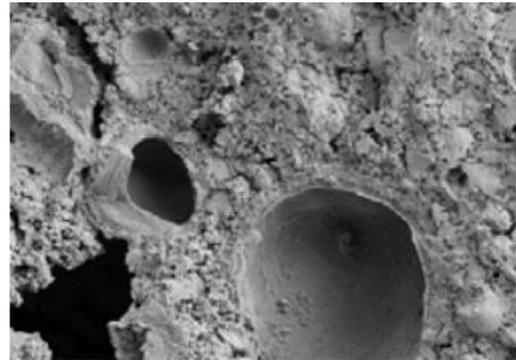
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.2 – Formato das partículas de PSA produzidas por diferentes polimerização. a) polimerização por gel; b) polimerização por suspensão inversa (FRIEDRICH, 2012); vazios deixados pelo PSA inchado na matriz cimentícia com partícula c) granular e; d) esférica.

### 2.1.2 Mecanismo de atuação em materiais cimentícios

Para que os polímeros superabsorventes desempenhem, da melhor forma, sua função em mitigar a retração autógena em microconcretos de alta resistência, é importante compreender a cinética da migração de água entre o polímero e o meio no qual está inserido.

O transporte de água é regido pelos seguintes mecanismos: a pressão osmótica, a interação eletrostática, a entropia, a ação capilar e a interação de Coulomb. Estes mecanismos variam conforme a natureza química do polímero. Quando um PSA com ligação cruzada é inserido em meio aquoso, ocorre a dissociação de íons e é criada uma densidade de carga ao longo das cadeias que geram repulsões eletrostáticas que procuram expandir o gel e promovem o inchamento. Desta forma, há o surgimento da pressão osmótica pela elevada concentração de íons de gel, sendo reduzida quando a carga é diluída, ou seja, ocorre o inchamento do gel (KIA TKAMJORNWONG, 2007).

A cinética de migração de água funciona como um regulador do balanço hídrico, causando influências nas propriedades do concreto fresco e endurecido. No estado fresco, por exemplo, uma alta absorção de água resulta em um processo de endurecimento acelerado do concreto. Durante a fase de endurecimento, a água absorvida pode ser fornecida de volta para ao concreto ao longo tempo, dessorção do PSA, proporcionando um efeito de cura interna substancial (REINHARDT *et al.*, 2012).

Os polímeros superabsorventes podem ser adicionados nos materiais cimentícios de duas formas: na primeira, os PSA são colocados pré-saturados com água, porém este tipo de adição não é recomendada, pois os polímeros podem sofrer o efeito do bloqueio do gel (*gel bloking*). Este efeito ocorre quando as partículas de PSA colocadas em contato com água, no estado de pó seco, se aglomeram e parte de suas superfícies são impossibilitadas de absorver água (FRIEDRICH, 2012). Na segunda maneira, o polímero é adicionado seco e realizada uma mistura com os demais materiais secos para que haja uma dispersão de suas partículas, buscando evitar o bloqueio de gel.

### **2.1.3 Caracterização do PSA**

A caracterização do PSA é fundamental para otimizar seu uso. Segundo Jensen e Hansen (2001a) as propriedades importantes dos PSA's incluem capacidade de absorção, resistência mecânica, granulometria e módulo de elasticidade do gel inchado. Todas estas propriedades dependem da densidade de conexões da rede polimérica. O módulo de elasticidade e a capacidade de absorção diminuem com o aumento da densidade da rede polimérica. Geralmente, quanto maior o teor de água do gel, pior o comportamento do gel em relação às suas propriedades mecânicas. Isto mostra a importância em entender o comportamento dos polímeros a partir das variações sofridas, sejam impostas pelo meio ou por sua composição.

São mencionadas, a seguir, as propriedades do PSA quanto (i) à sua capacidade de absorção, tanto em água (capacidade de absorção livre) quanto em material cimentício; (ii) sua dessorção; (iii) sua massa específica e (iiii) sua distribuição granulométrica.

### 2.1.3.1 Absorção e dessorção

A absorção é considerada a propriedade mais importante quando se pretende usar o polímero superabsorvente como agente de cura interna. A capacidade de absorção irá depender da natureza iônica do fluído, do tamanho das partículas do PSA e da solução dos grupos hidrofílicos presentes na água. A capacidade de absorção do PSA pode ser definida como a relação entre a massa do meio absorvido até que o equilíbrio seja atendido e a massa inicial do polímero seco.

A determinação desta propriedade envolve vários fatores externos e internos aos PSA's. De acordo com Jensen e Hansen (2001a), a transição de fase entre um polímero no estado seco e inchado se dá através de um balanço entre forças repulsivas que tendem a expandir o polímero e as forças atrativas que buscam retrai-lo.

Os polímeros superabsorventes sofrem expansão ao serem colocados em água pela ação da força osmótica. Fenômeno físico-químico conhecido por osmose surge quando duas soluções são colocadas em contato por meio de uma membrana semipermeável com diferentes concentrações. Este fenômeno é responsável pela migração da água do lado de menor concentração para o mais concentrado. É o que ocorre, pois por ter em seu interior elevada concentração de íons, origina uma pressão osmótica tal que o fluxo de água passa a ser de fora para dentro do polímero, ocorrendo então absorção, como mostrado na Figura 2.3.

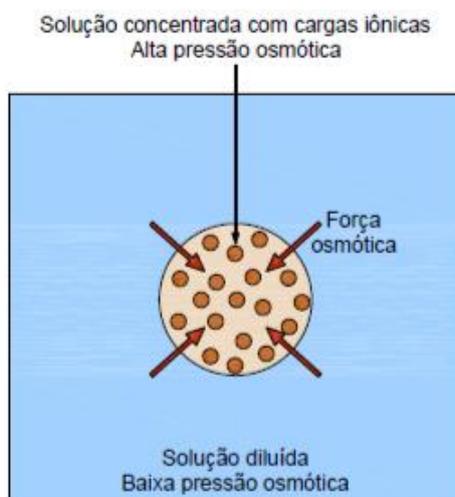


Figura 2.3 – Representação do esquema de absorção do PSA (TRALDI; AGUIRRE, 2013).

A absorção também pode ser influenciada pela solução de grupos hidrofílicos na água, evidentes por toda a cadeia polimérica. Por outro lado, a energia das moléculas impedem o inchamento do PSA. Da mesma forma, a salinidade da solução aquosa dificulta o seu inchamento, motivada pelas interações inter e intramoleculares de polieletrólitos, devido à proteção de cargas na cadeia polimérica. Além disso, como a concentração de íons fora do PSA aumenta, a pressão osmótica no interior do gel diminui, o que conduz a uma redução do inchaço do polímero (JENSEN; HANSEN, 2001a).

Outro fator que influencia na absorção do PSA é o seu próprio tamanho. Para Jensen e Hansen (2002), as partículas muito grandes, maiores que 100  $\mu\text{m}$ , apresentam redução da absorção, por não haver tempo suficiente para o seu inchamento durante a mistura.

Pode acontecer, no entanto, um fenômeno chamado bloqueio de gel (*gel blocking*), onde partículas com tamanho inferior a 100  $\mu\text{m}$  colocadas em contato com água, em estado puro, apresentam baixa absorção na superfície, pois as partículas levemente inchadas impedem a continuidade da absorção ao se juntarem formando um gel. Assim, para evitar este efeito e manter uma absorção eficiente, deve-se fazer a dispersão das partículas do PSA fino antes do inchamento (FRIEDRICH, 2012).

De acordo com Assmann (2013), é possível se obter uma dispersão eficiente do polímero, evitando o bloqueio de gel, misturando-o por 30 segundos com o cimento, antes da adição de água. O efeito do bloqueio de gel pode ser utilizado como material de vedação, pois uma vez que as partículas se juntam, não podem mais ser separadas.

Porém, na região externa ao polímero, com o avanço da hidratação do cimento e a consequente diminuição da umidade relativa na matriz cimentícia, há o aumento da concentração de íons na solução aquosa pela redução de água, e a pressão osmótica passa a ser maior no ambiente externo ao PSA, fazendo com que o fluxo se inverta e a água saia do polímero, ocorrendo dessorção.

No processo inicial, absorção do polímero, as cargas iônicas em seu interior diminuem a concentração devido ao ingresso de água, conseqüentemente, a pressão osmótica é reduzida e há expansão da rede polimérica até atingir o equilíbrio. Por outro lado, a rede polimérica e a pressão osmótica externa trabalham se opondo à pressão osmótica interna agora menor com o

inchamento do PSA. Assim, na hidratação do cimento, a pressão osmótica externa se torna maior, gerando um fluxo de água para fora do PSA, desinchando-o. Desta forma, quando a concentração do PSA é maior do que a concentração do meio cimentício, a água quer passar do PSA para o material cimentício, como é mostrado na Figura 2.4 (MANZANO *et al.*, 2014).

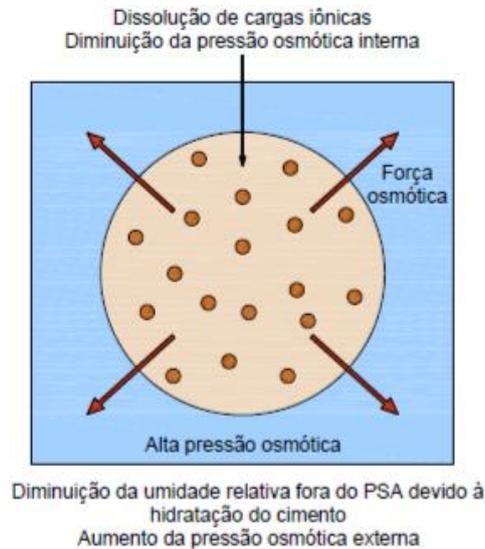


Figura 2.4 – Representação do esquema de dessorção do PSA (TRALDI; AGUIRRE, 2013).

Para Lura *et al.* (2012), as partículas secas de PSA ao serem colocadas em contato com água, numa mistura de concreto, rapidamente iniciam a absorção e formam cavidades cheias de água. A cinética de absorção e a quantidade de água absorvida irão depender tanto da natureza do polímero, quanto da pasta de cimento ou concreto em que está inserido. Quando o PSA absorver sua capacidade máxima, formam-se inclusões estáveis cheias de água, a partir dessas a água é posteriormente absorvida dentro dos poros capilares menores e consumida pela hidratação do cimento. Segundo Monnig (2009), com o avançar da hidratação, a água armazenada será liberada paulatinamente para a matriz de concreto (Figura 2.5).

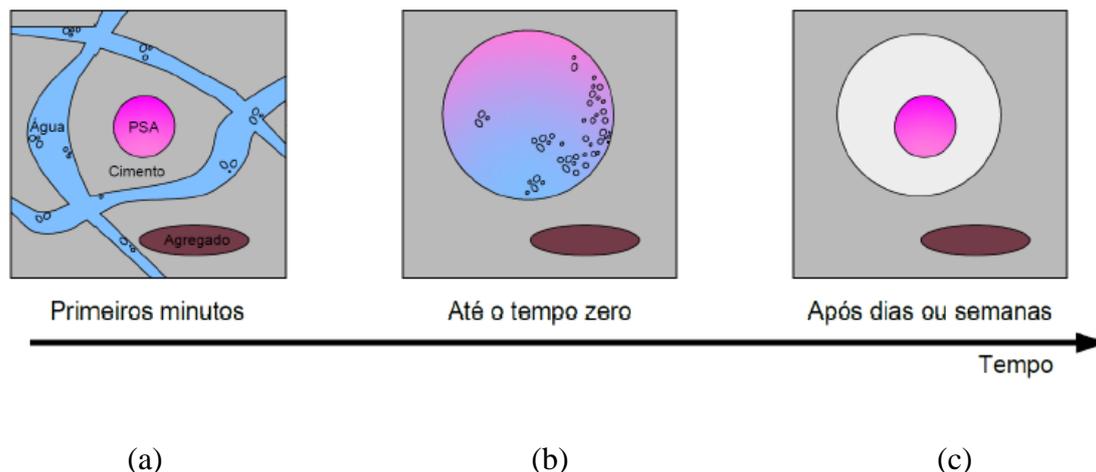


Figura 2.5 – Representação da evolução da hidratação de um material cimentício contendo PSA. (a) De 0 a 5 minutos: dispersão homogênea de partículas de cimento, PSA, água e agregado; (b) de 5 a 10 minutos: capacidade máxima de absorção do PSA; (c) após 7 dias: por dessorção, a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece (MONNIG, 2009).

#### a) Capacidade de Absorção Livre

Esta característica analisa a absorção dos polímeros quando colocados em contato com água ou por imersão. A capacidade de absorção baseia-se na relação entre a massa do meio absorvido, até que exista o equilíbrio, e a massa inicial do polímero seco.

A absorção livre pode ser determinada por três diferentes métodos: método do tea bag, cilindros graduados e o método por microscopia e comparação de tamanho das partículas, apresentados a seguir.

- Método do *tea bag*

Este método é bastante comum para determinação da absorção do polímero chamado de método do saquinho de chá (*tea bag*). O ensaio consiste em colocar uma quantidade conhecida de PSA em um saquinho lacrado, porém permeável, permitindo o contato do polímero com o fluido externo. O saquinho é inserido em uma solução de teste, o que permite o inchamento do polímero no saquinho. O conjunto é retirado e pendurado para remover o excesso de líquido e, em seguida, pesado. Assim, se obtém a capacidade de absorção comparando a massa do saquinho após a imersão e a massa do polímero seco. Para Jensen (2011), este ensaio não é representativo para determinar a absorção quando o polímero está imerso num meio cimentício.

- Método dos cilindros graduados

O método dos cilindros graduados é de simples execução e feito rotineiramente para estimar a capacidade de absorção de água do PSA. O método consiste em colocar uma massa de polímero em contato com água e medir o aumento do volume à medida que ocorre a absorção. Neste ensaio é possível medir o estado de equilíbrio para absorção de água, podendo ainda, com absorção lenta, medir alguns pontos de desenvolvimento no tempo.

Primeiramente, a relação entre o volume e a massa do PSA seco é determinada. Para isto, preenche-se um cilindro graduado, em seu volume máximo, com PSA seco, e determina-se a massa de PSA ( $m_1$ ). O volume é dado pela máxima leitura realizada com as partículas de PSA soltas ( $V_1$ ). A seguir, é colocada uma pequena amostra de PSA, com massa conhecida, dentro do cilindro. Desta forma, com a relação entre volume e massa, antes mencionada, pode-se calcular o volume com precisão maior do que pela simples leitura no cilindro graduado. A Figura 2.6 ilustra o procedimento realizado para esse ensaio.

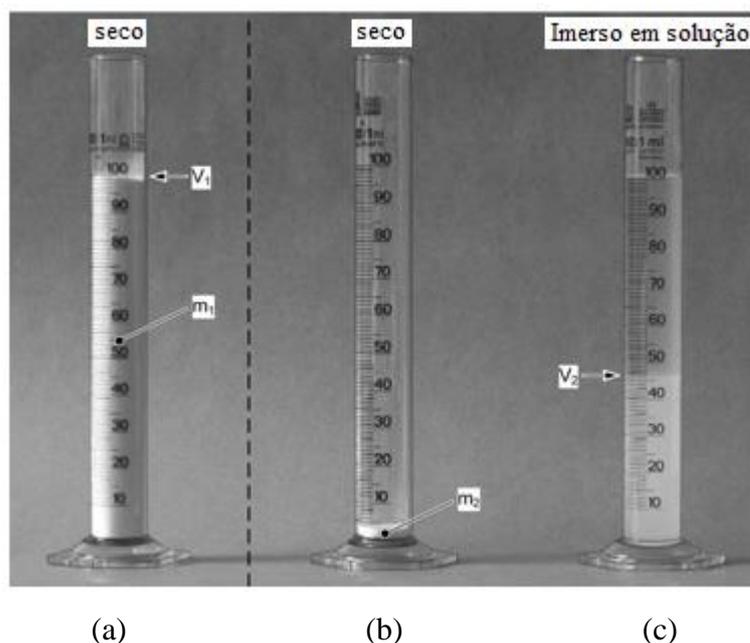


Figura 2.6 – Realização do ensaio de absorção pelo método dos cilindros graduados: (a) relação entre o volume e a massa das partículas de PSA soltas, (b) pequena amostra de PSA seco depositada no interior do cilindro, e (c) adicionado um fluido de interesse. Espera-se a estabilização do conjunto para fazer a leitura do volume (JENSEN 2011).

De posse das leituras e conhecendo as densidades do polímero seco ( $\rho_{\text{PSA}}$ ) e da água ( $\rho_{\text{água}}$ ), é possível calcular a capacidade de absorção ( $k$ ) com a Equação 2.1 (JENSEN 2011).

$$k = \frac{\rho_{\text{água}}}{\rho_{\text{psa}}} \left[ \frac{V_2}{V_1} \times \frac{m_1}{m_2} - 1 \right] \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Esse método envolve algumas proposições, tais como: (i) assumir que a densidade de assentamento do PSA seco é a mesma do PSA inchado e (ii) assumir que o volume do PSA seco inicialmente, somado ao volume de água antes da absorção pelo polímero, é equivalente ao volume do PSA inchado. Mesmo sem a comprovação dessas proposições, este método tem se mostrado satisfatório para estimar a absorção.

- Método por microscopia e comparação de tamanho das partículas

Esteves (2009, 2010, 2011) determinou a cinética de absorção dos PSA's com este método. O ensaio se baseia no afastamento de algumas partículas no microscópio para que depois ocorra a hidratação com água ou fluido sintético. Desta forma, os tamanhos e tempo são medidos, e com as imagens geradas, a capacidade de absorção pode ser calculada, assim como, a velocidade de inchamento. A Figura 2.7 mostra etapas do ensaio executado para um PSA, em diferentes idades (ESTEVES, 2011).

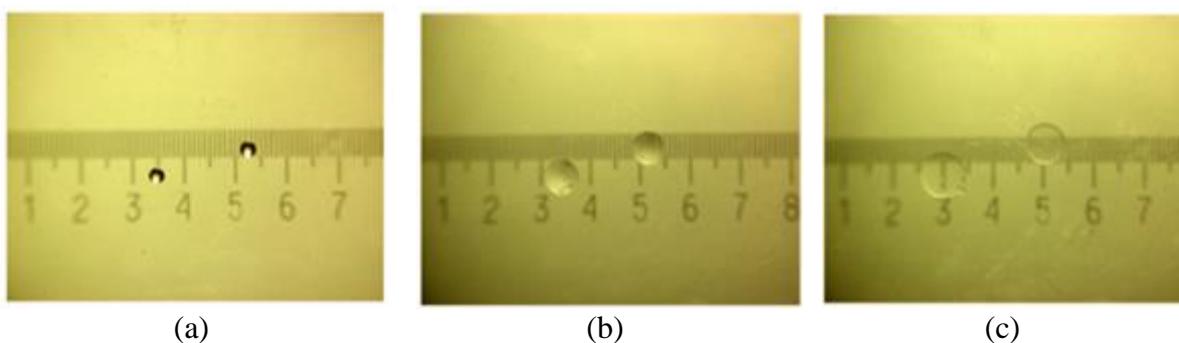


Figura 2.7 – Imagens de partículas de PSA em expansão durante a absorção em solução sintética: (a) no instante em que foi adicionado à solução, (b) com quatro minutos após a adição, e (c) na capacidade máxima de inchamento. Os números da escala utilizada referem-se a milímetros (ESTEVES, 2011).

A capacidade de absorção de água pelo PSA depende do meio e, para o caso do uso em materiais cimentícios, sua capacidade de absorção será consideravelmente menor do que a determinada no meio aquoso, já que a concentração iônica nessa situação, sendo maior, atinge o equilíbrio em menor tempo com a concentração iônica interna do polímero, dificultando seu inchamento.

## b) Absorção em meio cimentício

O fato do PSA ser considerado um eficiente agente de cura interna faz dessa propriedade a mais importante ao utilizar o PSA em materiais cimentícios. A partir do conhecimento da absorção em meio cimentício pode-se determinar a quantidade de polímero a ser utilizado na mistura para evitar a autodessecação e a conseqüente retração autógena.

Por não ser um ensaio normalizado, ao longo da literatura são encontradas diversas formas de se investigar esta propriedade nos polímeros. Segundo Jensen (2011), uma das metodologias mencionadas é a avaliação da absorção medindo-se os poros deixados pelo PSA inchado, utilizando tomografia computadorizada. Outra forma mencionada na literatura técnica é por meio do método de espalhamento ou *slump-flow* de argamassas (MONNIG, 2005).

A metodologia proposta por Monnig (2005) foi utilizada nessa pesquisa por ser de fácil execução e utilizar equipamentos usuais, encontrados em laboratório de ensaio de materiais cimentícios. O conceito do método é comparar o espalhamento de uma argamassa contendo uma quantidade determinada de PSA com o espalhamento de argamassas de referência, sem PSA, com diferentes relações a/c. A capacidade de absorção é determinada assumindo-se que a água absorvida pelo PSA não contribui para o espalhamento. Então considera-se que a quantidade de água não absorvida pelo PSA é igual a quantidade de água adicionada a argamassa de referência que apresenta a curva de espalhamento mais similar ao traço com PSA.

O ensaio segue as recomendações da norma DIN 18555-2, porém sem golpes. A água absorvida pelo PSA é encontrada pela diferença entre o total de água adicionada no traço com PSA e a quantidade considerada como não absorvida. A capacidade de absorção,  $\chi$ , de água do polímero superabsorvente pode então ser calculada pela Equação 2.2.

$$\chi = \frac{m_{\text{água}} - m_{\text{dispon}}}{m_{\text{PSA}}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde,  $\chi$  é a absorção da água por g de polímero,  $m_{\text{água}}$  é a massa de água total da mistura com inclusão de polímero,  $m_{\text{PSA}}$  é a massa de PSA e  $m_{\text{dispon}}$  é o conteúdo de água presente na argamassa de referência que apresentou os espalhamentos mais próximos da mistura com PSA.

Na Figura 2.8 apresenta-se o resultado do ensaio de absorção do PSA em meio cimentício (argamassas), feito por Monnig (2005).

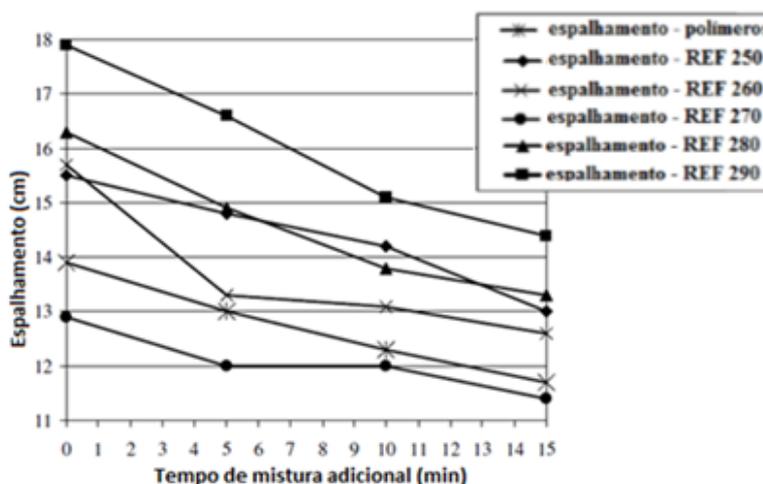


Figura 2.8 – Resultado do ensaio de absorção pelo método do espalhamento de argamassa (MONNIG, 2005).

No experimento citado, a comparação dentre as diversas curvas de referência para observar a que mais se aproxima da mistura contendo PSA é realizada nos tempos mais avançados, onde é possível dizer que o polímero já obteve sua máxima absorção. No ensaio realizado por Monnig (2005), seu PSA de estudo foi comparado com a argamassa de referência REF 270, pois esta é a que apresenta espalhamento mais próximo da mistura contendo PSA. A absorção deste polímero foi encontrada usando a Equação 2.2, e resultou num valor de 45 ml<sub>água</sub>/g<sub>PSA</sub>.

### 2.1.3.2 Massa específica

A determinação da massa específica dos PSA é um importante parâmetro para auxiliar os ensaios de absorção dos polímeros. A massa específica funciona como um instrumento de transformação de unidades de medida, possibilitando a existência tanto de métodos de determinação de absorção por volume, quanto por massa. A massa específica dos PSA estudados nessa pesquisa foi desenvolvida a partir do analisador automático de densidade (picnômetro).

### 2.1.3.3 Distribuição Granulométrica

As variações na fabricação dos polímeros superabsorventes causam mudanças em diversas propriedades, desde o tipo de suspensão usada na produção, definindo a sua forma, à concentração de íons em seu interior. Também, aplicações técnicas são influenciadas por sua distribuição do tamanho das partículas, pois PSA's com tamanho de partículas inferior a  $100\mu\text{m}$  são mais utilizados, pelo efeito do bloqueio de gel, como materiais de vedação. Quando suas partículas têm diâmetro próximo a  $100\mu\text{m}$ , tamanho ideal para absorção, funcionam melhor como agente de cura interna no combate a retração autógena, como visto na Figura 2.9 (JENSEN; HANSEN, 2002).

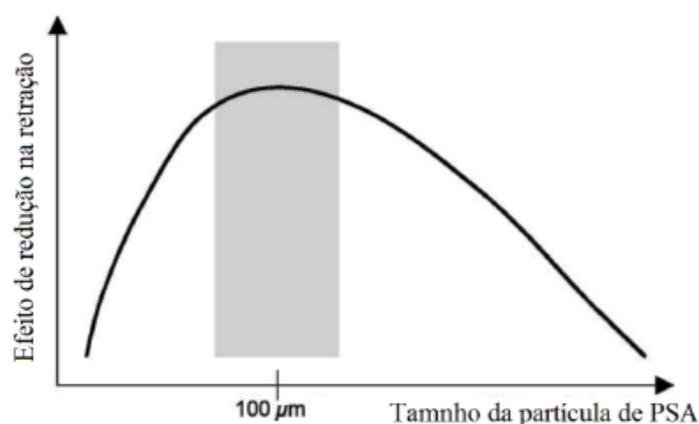


Figura 2.9 – Curva de eficiência do diâmetro do PSA inchado no combate à retração autógena (JENSEN; HANSEN, 2002).

A caracterização da granulometria do PSA pode ser realizada por várias metodologias. Monnig (2009) e Assmann (2013) desenvolveram em suas pesquisas o método para encontrar a granulometria pelo peneiramento por jato de ar. Outra forma, é utilizando a granulometria a laser. A norma *European Disposals and Nonwovens Association* – EDANA ERT 420.2-02:2002 apresenta o procedimento para ensaio de granulometria a laser. Este será aplicado para determinar a granulometria dos polímeros desta pesquisa. A Figura 2.10 mostra o resultado de uma distribuição granulométrica obtida com o ensaio de granulometria a laser de dois tipos de PSA's utilizados na pesquisa de Assmann (2013).

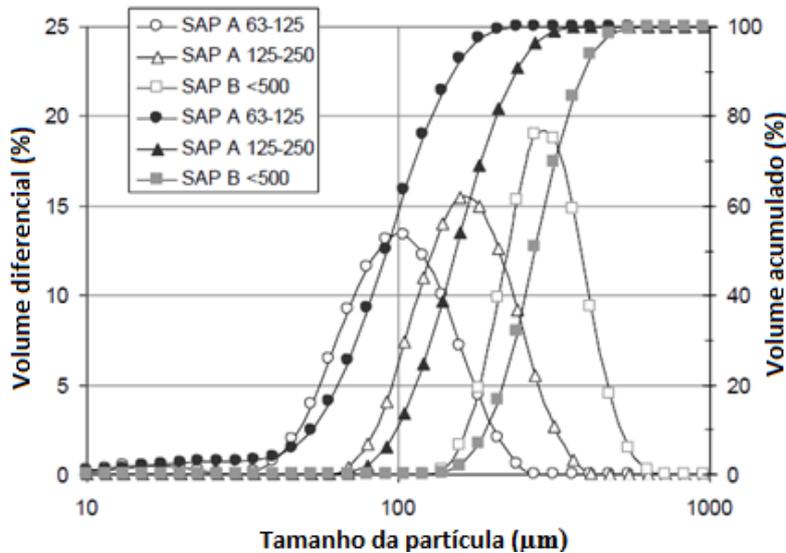


Figura 2.10 – Determinação do tamanho da partícula de PSA pelo ensaio de granulometria a laser (ASSMANN, 2013).

As partículas do PSA A no intervalo de tamanho 63-125  $\mu\text{m}$  resultaram em um diâmetro médio ( $d_{50}$ ) de 90  $\mu\text{m}$ , ao passo que as partículas no intervalo 125-250  $\mu\text{m}$  obtiveram um  $d_{50}$  de 150  $\mu\text{m}$ . O PSA B obteve diâmetros médio de 270  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.4 Efeitos do PSA nos materiais cimentícios

O PSA é um material capaz de interferir nas condições de umidade, pois a partir de sua cinética de absorção e dessorção, pode alterar a relação a/c dos materiais cimentícios. As condições de umidade em que estão submetidos os materiais cimentícios podem causar alterações em suas características, tais como mudanças na resistência, na microestrutura, na durabilidade, etc.

Das características do PSA, possivelmente, a que causa maior alteração nos materiais cimentícios talvez seja o fato de ele promover a cura interna. A água de cura interna efetivamente evita a auto dessecação das pasta de cimento, porém também pode influenciar outras propriedades, tanto no material fresco, quanto endurecido. A resistência e a durabilidade são duas propriedades muito importantes relacionadas ao concreto de alta resistência e também podem ser influenciadas. Assim, a água de cura interna deve ocorrer, de preferência, como inclusões esféricas bem espaçadas para reduzir seu efeito ao máximo possível nessas propriedades (JENSEN; HANSEN, 2001a).

Segundo Jensen e Hansen (2001a), a pasta de cimento com água de cura interna de  $a/c = 0,30 + 0,05$  é idêntica à uma pasta de cimento sem água de cura interna de  $a/c = 0,35$ ; de um ponto de vista do grau máximo de hidratação ou porosidade total. No entanto, a distribuição do tamanho dos poros das duas pastas de cimento hidratado difere significativamente. A pasta de cimento com água de cura interna contém inclusões de macro poros geometricamente predefinidos em detrimento de poros capilares mais finos, irregulares e parcialmente conectados característicos em uma pasta sem cura interna. Portanto, a pasta de cimento entre os macro poros é uma pasta com relação  $a/c$  igual a 0,30, com ótimas condições de cura, uma vez que se hidrata localmente sob o livre acesso à água.

Assim, o PSA, sendo um agente de cura interna, desenvolve no material cimentício alterações em suas propriedades tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido. Porém, há poucos trabalhos a respeito dos efeitos do PSA no estado fresco. Apenas seis trabalhos foram desenvolvidos sobre reologia de materiais cimentícios com adição de PSA: Paiva *et al.* (2009), Toledo Filho *et al.* (2012), Secrieru (2012), Mechtcherine *et al.* (2015), Senff *et al.* (2015) e Secrieru *et al.* (2016). Isto mostra a pequena quantidade de pesquisas necessárias para conhecer o comportamento e as mudanças que, porventura, venham a trazer aos materiais cimentícios contendo os polímeros superabsorventes.

#### 2.1.4.1 Na trabalhabilidade

De acordo com Toledo Filho *et al.* (2012) o PSA é comprovadamente um eficiente agente de cura interna, mitigando ou mesmo eliminando a retração autógena, porém pouco se sabe sobre sua influência na trabalhabilidade, e mais pesquisas precisam ser realizadas no intuito de compreender o comportamento reológico do concreto contendo PSA.

O PSA consiste de cadeias reticuladas em que há a dissociação iônica dos grupos funcionais facilitando a absorção de grandes quantidades de água. Dessa forma, eles podem absorver água muitas vezes o seu próprio peso. Se não houver adição de água extra para compensar esta ação, haverá aumento da tensão de escoamento e da viscosidade plástica como demonstrado pelas determinações realizadas com reômetro (TOLEDO FILHO *et al.*, 2012).

A absorção desempenhada pelo PSA pode causar mudanças nas propriedades do concreto fresco. Para Paiva *et al.* (2009), deve haver um efeito claro dos agentes retentores de água, por

exemplo, os polímeros superabsorventes, sobre as propriedades de argamassas, tanto no estado fresco, quanto no endurecido. O comportamento reológico, o desenvolvimento da microestrutura e as várias propriedades físicas parecem ser afetadas por sua presença.

Paiva *et al.* (2009) avaliaram a influência de diversos teores de PSA (de 0% a 15%), além de outros agentes retentores de água, nas propriedades reológicas de argamassas, com e sem aditivo superplastificante. As argamassas, quando observada a sua reologia, apresentaram comportamento semelhante a um fluido de Bingham, pela comparação da tensão de escoamento e viscosidade plástica entre eles. Para determinar as propriedades reológicas, foi utilizado um reômetro (*Viskomat PC, Schleibinger*) próprio para argamassas. Na Figura 2.11, podem ser vistos os resultados da influência de dois agentes retentores de água, neste caso o PSA (S) e o hidroxipropil metil celulose (E), tanto na viscosidade plástica ( $h$ ) como na tensão de escoamento ( $g$ ) das argamassas.

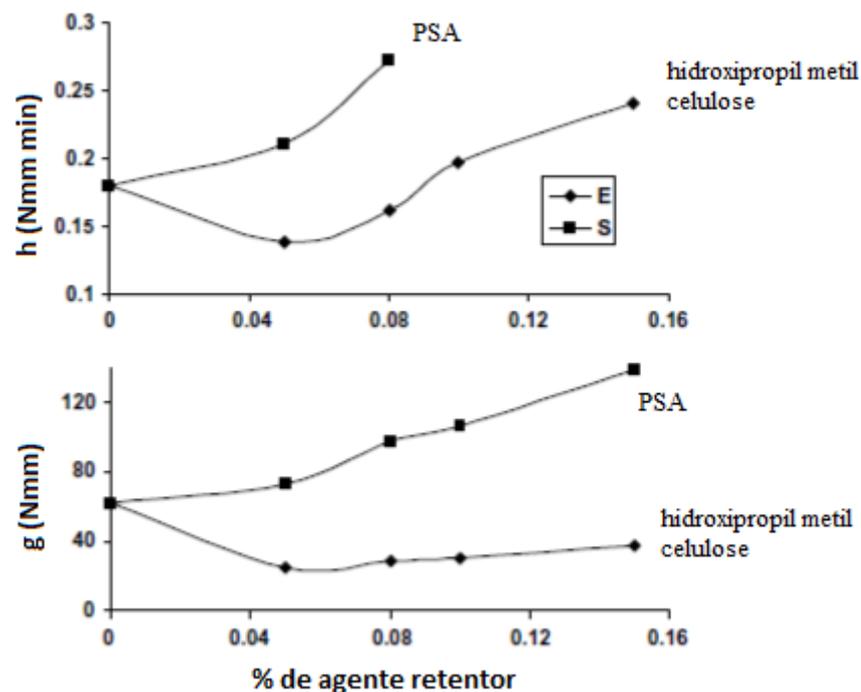


Figura 2.11– Análise das características reológicas em argamassas modificadas com agentes retentores de água (PAIVA *et al.*, 2009).

Os autores concluíram que o PSA causa um aumento nos parâmetros reológicos. O incremento do polímero aumenta a remoção de água no sistema, gerando redução da trabalhabilidade.

Segundo Toledo Filho *et al.* (2012), a tensão de escoamento e a viscosidade são suficientes para caracterizar o comportamento reológico do concreto fresco. Estas propriedades podem ser obtidas em reômetros de pastas e de argamassas, mas muitas vezes também são aplicados testes empíricos e seus resultados comparados com as propriedades reológicas citadas. Por exemplo, um ensaio empírico realizado em concretos auto adensáveis é o funil V. Este ensaio consiste em medir o tempo que a amostra de aproximadamente 10 litros de concreto necessita para fluir totalmente através do orifício inferior do funil. O resultado deste ensaio determina a resistência à segregação do concreto, mas também pode ser associado ao parâmetro reológico viscosidade plástica.

A reologia dos polímeros também foi estudada por Mechtcherine *et al.* (2015), onde avaliaram argamassas com dois tipos de PSA, com diferentes cinéticas de absorção e dessorção de água. Foram três misturas de referência variando a relação água/ligante (a/b), a presença de sílica ativa e o teor de superplastificante. A análise da reologia foi realizada no decorrer de 90 minutos após a mistura. O reômetro utilizado foi do tipo de reometria de fluxo contínuo (Figura 2.12).

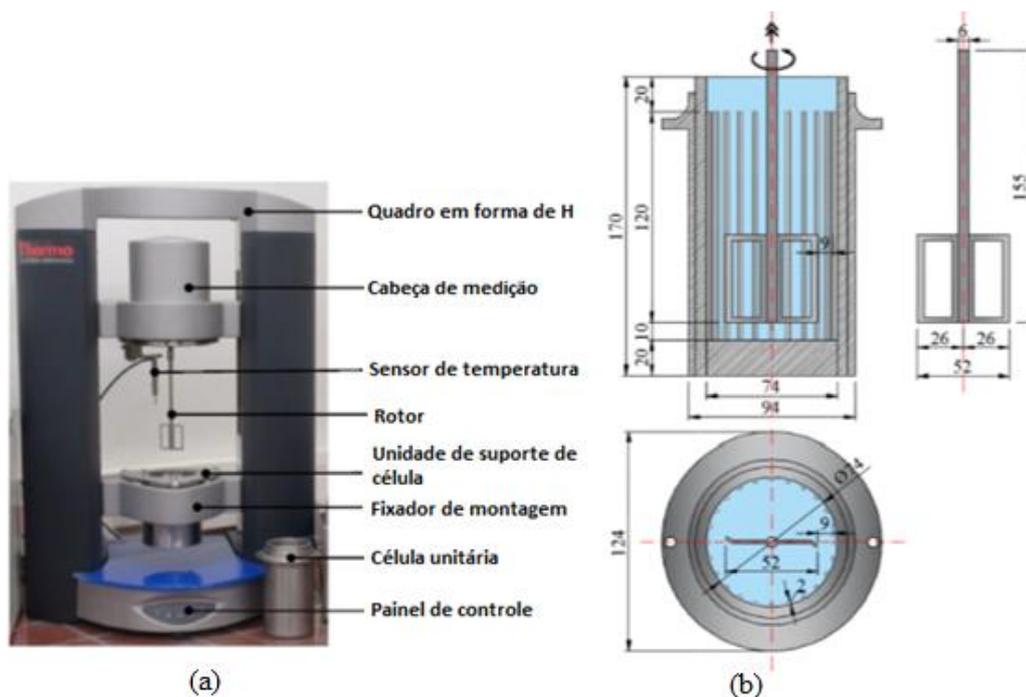


Figura 2.12– Equipamento para caracterização reológica. a) Reômetro universal com rotor e célula unitária, e b) dimensões da geometria utilizada (MECHTCHERINE *et al.* 2015).

Os resultados da reologia das argamassas do grupo A, denominado por eles para as argamassas sem sílica ativa e com 1,40% de teor de aditivo superplastificante, modificadas com dois tipos

de PSA (B e DN), com teores variando entre 0,30 e 0,50% para o PSA B, e 0,15 a 0,30% para o PSA DN. Os resultados obtidos podem ser vistos nas Figuras 2.13 e 2.14.

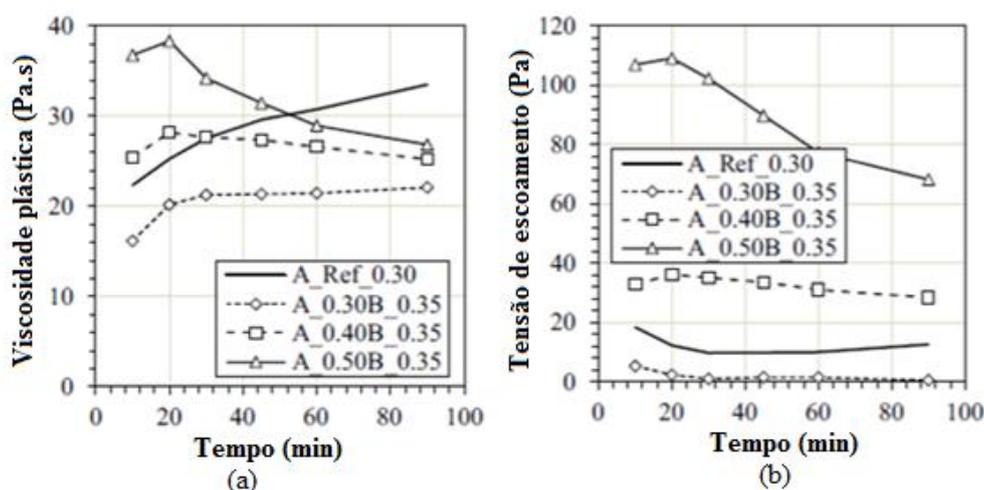


Figura 2.13 – Desenvolvimento do comportamento reológico ao longo do tempo para as argamassas do grupo A sem e com o PSA B em vários teores e água extra (0,05). a) viscosidade plástica e b) tensão de escoamento (MECHTCHERINE *et al.*, 2015).

O comportamento das misturas observado em relação à viscosidade plástica no tempo foi semelhante em todas as argamassas ensaiadas com o PSA B. Todas apresentaram um aumento inicial seguido de uma diminuição deste parâmetro. Por outro lado, nenhuma delas teve comportamento parecido com a mistura de referência, onde houve aumento da viscosidade plástica.

Já para a tensão de escoamento, as mudanças foram mais significativas na presença do PSA B. Como pode ser observado na Figura 2.13 – b, o aumento da tensão de escoamento em relação à viscosidade foi de quase uma ordem de grandeza. Para a mistura com 0,40% de PSA B, os valores da tensão de escoamento foram duas ou mais vezes maiores que a argamassa de referência. Além disso, semelhante aos resultados apresentados para a viscosidade plástica, uma clara diminuição da tensão de escoamento ao longo do tempo foi observada para as argamassas contendo teores de 0,3% a 0,5% de PSA B e relação a/c fixa em 0,35, o que seria motivo para elevar os valores deste parâmetro reológico. Porém, este fenômeno pode ser explicado por um liberação prematura da água absorvida por este tipo de PSA.

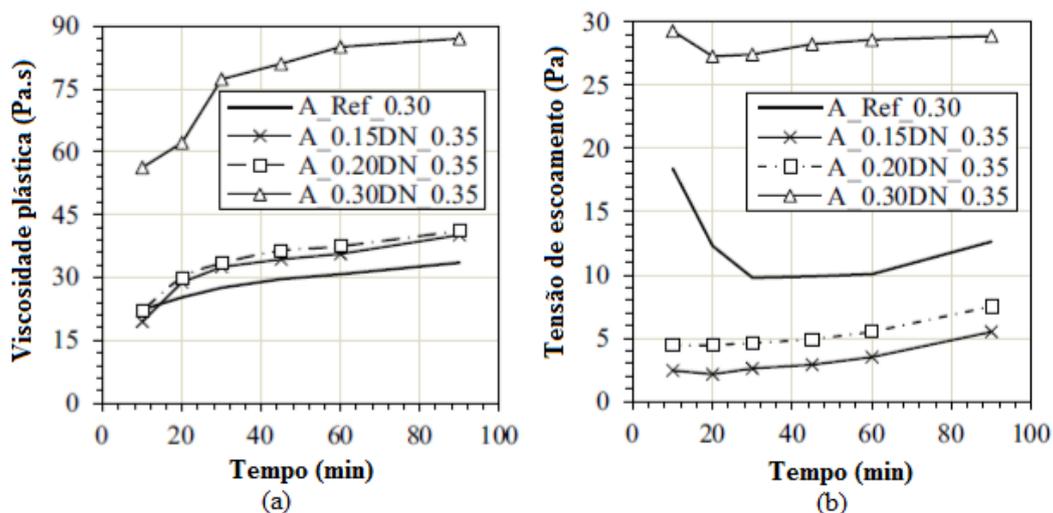


Figura 2.14 – Desenvolvimento do comportamento reológico ao longo do tempo para as argamassas do grupo A sem e com o PSA DN em vários teores e água extra (0,05). a) viscosidade plástica e b) tensão de escoamento (MECHTCHERINE *et al.*, 2015).

Os valores da viscosidade plástica, visto na Figura 2.14 – a, para as argamassas contendo 0,15 e 0,20% PSA DN, são próximos aos da argamassa de referência. Isto indica que a quantidade deste polímero foi adequada para fornecer resultados comparáveis. Já uma dosagem de 0,30%, se mostrou bastante elevada, uma vez que causou um aumento excessivo na viscosidade plástica.

Observando a Figura 2.14 – b, com relação a tensão de escoamento, é possível perceber que apenas para a argamassa de referência houve uma queda brusca aos 30 minutos deste parâmetro. Entre 30 e 90 minutos as misturas contendo 0,15 e 0,20% de PSA DN tiveram comportamento semelhante a referência. Por outro lado, a argamassa com 0,30% de PSA DN mostrou ter uma quantidade elevada de polímero para a quantidade de água extra disponível na mistura. Assim é possível supor que parte da água da mistura, além da água extra, foi absorvida pelo PSA, fazendo com que a tensão de escoamento apresentasse um aumento expressivo.

Neste estudo observou-se que a adição de PSA ao concreto pode mudar consideravelmente sua reologia. A diferença entre a absorção e dessorção dos PSA's é capaz de afetar os parâmetros reológicos das argamassas frescas. Foi visto, por exemplo, que a adição de certo tipo de PSA em relação a massa de cimento remove a água adicional do sistema. Se não for adicionado uma específica quantidade de água extra à mistura para compensar esta tendência, um aumento na tensão de escoamento e na viscosidade plástica do sistema cimentício é observado.

#### 2.1.4.2 Na retração autógena

O PSA, quando utilizado como agente de cura interna, visa reduzir a autodessecação em materiais de baixa relação a/c e, assim reduzir a retração autógena.

Jensen e Hansen (2002) foram os primeiros pesquisadores a estudar os PSA's como agente de cura interna. Eles observaram as mudanças na umidade relativa interna, e a deformação autógena em condições isotérmicas (Figura 2.15) de pastas de cimento modificadas com dois tipos de PSA, com diferentes teores em relação ao peso do cimento. Para a determinação da deformação autógena utilizaram moldes de polietileno finos, corrugados, com relação comprimento/diâmetro, de aproximadamente 300:30 mm.

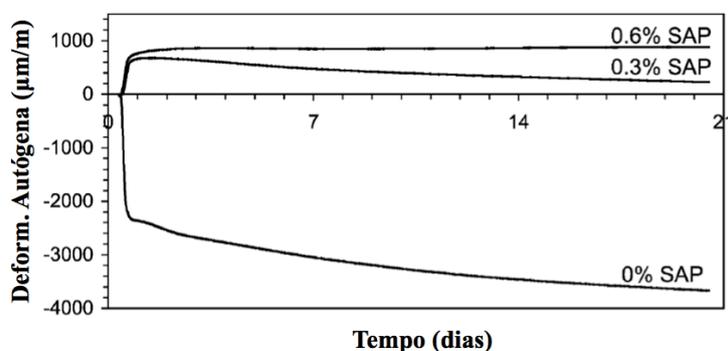


Figura 2.15 – Deformação autógena a partir da pega de pastas de cimento com relação a/c básica 0,3 e diferentes quantidades de PSA Tipo A (JENSEN e HANSEN, 2002).

Foi encontrado pelos autores que é possível evitar a autodessecação em concretos de alto desempenho (CAD) ao fornecer água de cura interna. Além disso, a eliminação completa de retração autógena baseado na água de cura interna pode não ser necessária. Idealmente, só a quantidade de água requerida para evitar as fissuras devido à retração autógena deve ser utilizada. Isto será economicamente mais atrativo, e minimizará possíveis efeitos colaterais negativos, como retração residual ou influência adversa sobre as propriedades reológicas.

Ordoñez et al. (2013) avaliaram duas estratégias para a mitigação da retração autógena em microconcretos de alta resistência, a adição de polímero superabsorvente (PSA) e de aditivo redutor de retração (ARR). O PSA utilizado apresentava partículas esféricas produzidas usando a técnica de polimerização por suspensão inversa. A autora investigou três teores de PSA e dois teores de ARR, a metodologia usada para determinação da retração autógena foi a prescrita pelo

JCI - *Technical Committee on Autogenous Shrinkage of Concrete*, em corpos de prova prismáticos. Na Figura 2.16 são apresentados os principais resultados obtidos.

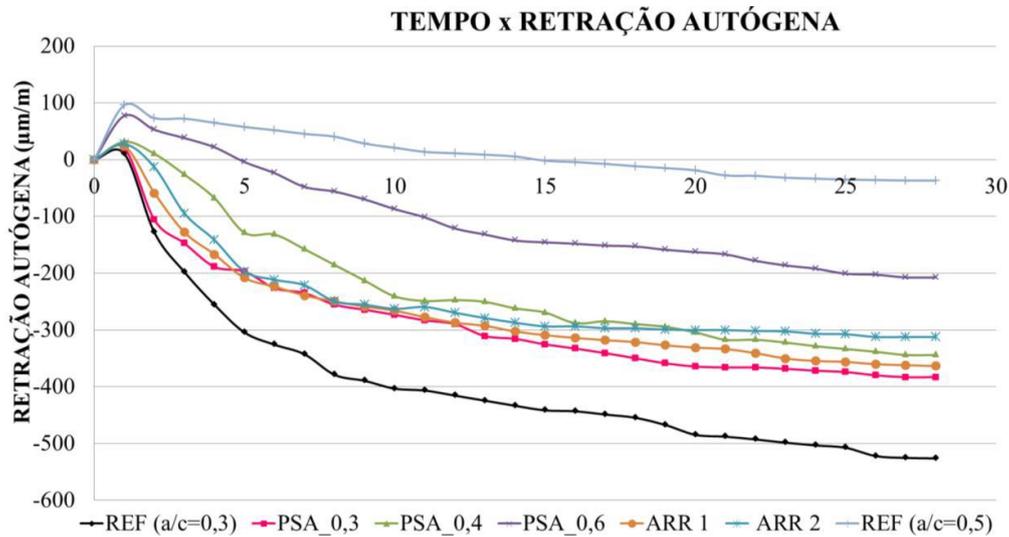


Figura 2.16 – Resultados médios da evolução da retração autóloga dos microconcretos a partir tempo zero ( $t_0$ ) até a idade de 28 dias, em corpos-de-prova prismáticos de 75mm x 75mm x 285mm, selados (ORDOÑEZ et al., 2013).

Os resultados indicam que as duas estratégias mitigadoras são eficazes na redução da retração autóloga, sem alterar de forma relevante as propriedades mecânicas e a durabilidade. O PSA é bastante promissor, pois no teor de 0,6% em relação à massa de cimento, na idade de três dias, a redução na retração autóloga foi de 80% com pequena redução nas propriedades mecânicas (até 15%) em relação à mistura de referência.

Após a análise dessas pesquisas citadas, pode-se afirmar que o uso de PSA como agentes de cura interna, é uma estratégia promissora no combate à retração autóloga em materiais cimentícios de baixa relação  $a/c$ .

#### 2.1.4.3 Nas propriedades mecânicas

Embora o PSA mitigue ou mesmo neutralize a retração autóloga, diversos autores concluíram que o polímero causa também redução das propriedades mecânicas. Mechtcherine *et al.* (2014) desenvolveram uma pesquisa interlaboratorial proposta pela Rilem, utilizando dois tipos de PSA. Como conclusão deste estudo obtiveram que, a adição de PSA e de água extra, resultam numa diminuição em ambas as resistências, à tração na flexão e à compressão.

Silva *et al.* (2014) avaliaram o efeito da adição de três tipos de PSA sobre a retração autógena e a resistência à compressão de microconcretos de alta resistência. As misturas tinham uma relação a/c de 0,3 com adição de 10% de sílica ativa, os teores de PSA estudados foram 0,3% e 0,6%. A trabalhabilidade dos microconcretos foi fixada através do espalhamento sem golpes da norma DIN 18555-2. A Figura 2.17 mostra os resultados da resistência relativa à compressão das misturas contendo diferentes teores de PSA (em relação a mistura de referência) e nas idades de estudo.

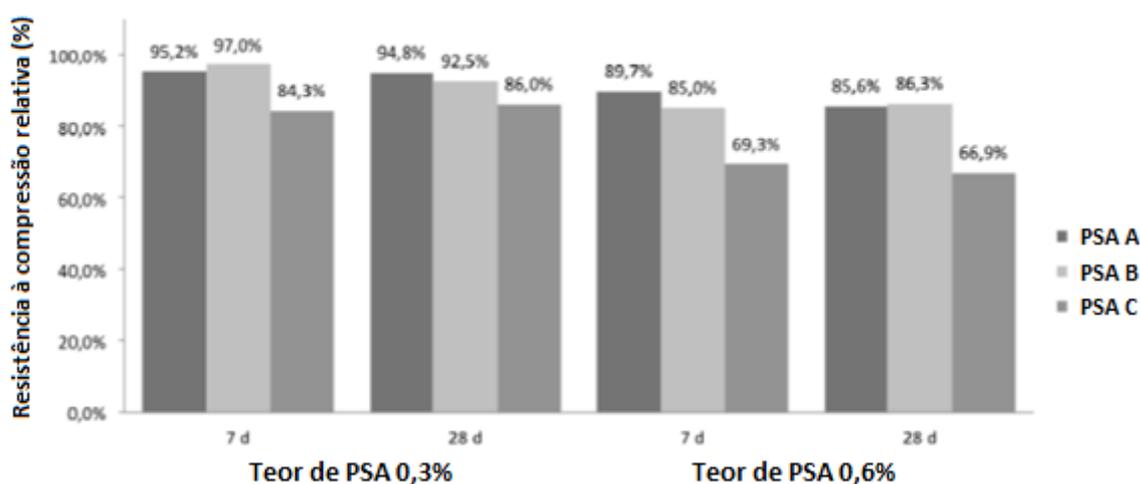


Figura 2.17 – Resistência relativa à compressão de microconcretos de alta resistência modificados com diferentes teores de PSA ensaiados aos 7 e 28 dias de idade (SILVA *et al.*, 2014).

Segundo os autores, a resistência à compressão dos microconcretos de referência sempre foi maior, nas duas idades, comparadas com as misturas com adição de PSA. Nota-se que o teor mais elevado de PSA (A, B e C) nas misturas provocou maior redução na resistência à compressão. Este efeito na resistência pode ser explicado pela modificação da microestrutura da pasta de cimento, após o desinchamento do PSA deixando vazios maiores e, portanto, aumentando a sua porosidade.

Outra pesquisa abordando este tema foi desenvolvida por Lura *et al.* (2006). Eles investigaram a influência do PSA na resistência de pastas e argamassas. As misturas tinham relação a/c de 0,300; 0,315; 0,320, além de água extra (0,05), para as que continham PSA. Foi utilizado 1% de aditivo superplastificante nas misturas e, para efeito comparativo, em algumas misturas foi adicionado 20% de sílica ativa em relação à massa de cimento. A resistência à compressão foi medida em corpos de prova cilíndricos de acordo com a norma ASTM C39. As amostras tinham

15 mm de diâmetro e aproximadamente 30 mm de altura para as pastas de cimento, 24 mm de diâmetro e cerca de 50 mm de altura para as argamassas. As Figuras 2.18 e 2.19 mostram os resultados da resistência à compressão em diferentes idades para as pastas e as argamassas, respectivamente.

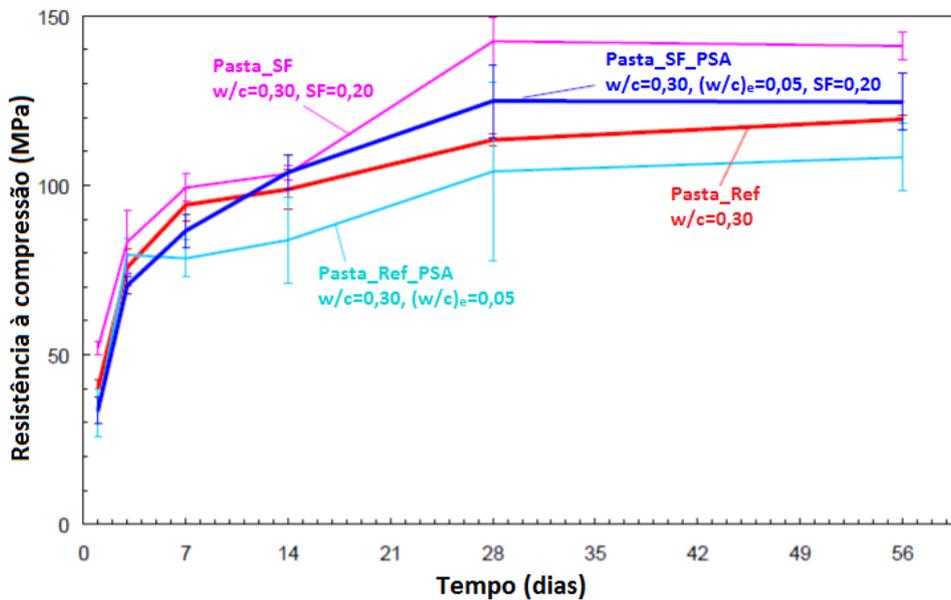


Figura 2.18 – Resistência à compressão de pastas de cimento, com e sem PSA. O gráfico mostra a média e o desvio padrão de 3-5 amostras ensaiadas para cada idade (LURA *et al.*, 2006).

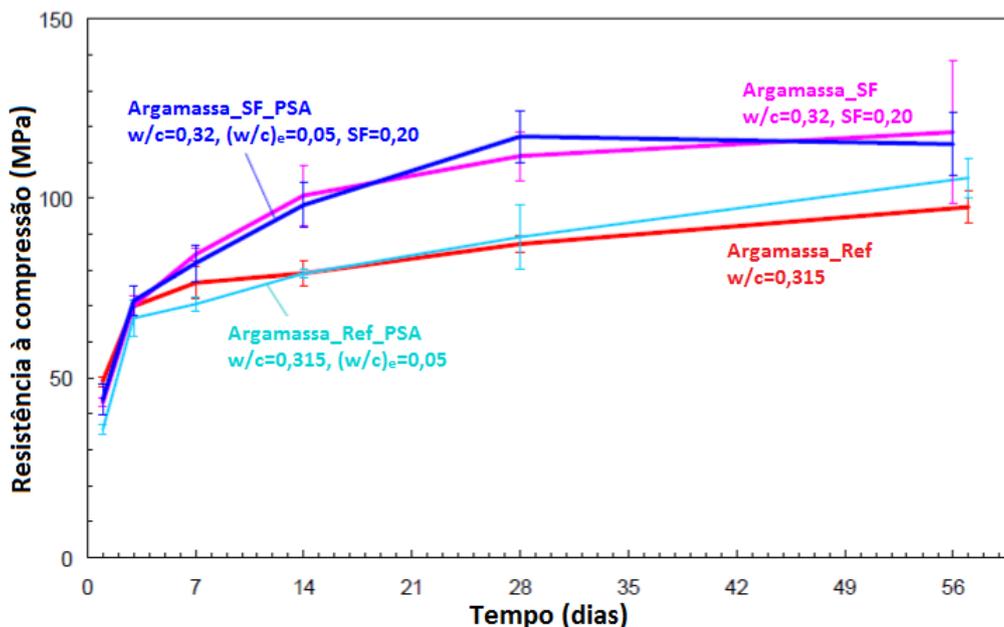


Figura 2.19 – Resistência à compressão de argamassas, com e sem PSA. O gráfico mostra a média e o desvio padrão de 3-5 amostras ensaiadas para cada idade (LURA *et al.*, 2006).

Lura *et al.* (2006) observaram que o PSA reduz a resistência à compressão nas idades iniciais das pastas em cerca de 20%, enquanto que para idades avançadas a redução dessa resistência é de aproximadamente 10%. Nas argamassas, no entanto, não é possível perceber uma influência clara do PSA na resistência. Isto pode ser explicado pela fragilidade da zona de transição e uso de agregados fracos nas argamassas, tornando essas menos sensíveis à redução da resistência causada pelo PSA.

## **2.2 REOLOGIA**

### **2.2.1 Conceitos básicos de reologia**

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão (SHYSHKO, 2013). Este conceito foi formulado e consolidado em 1929 por E. C. Bingham, porém as primeiras relações entre força aplicada ao material e sua consequente deformação foram observadas por Hooke e Newton em meados do século XVII (TANNER, 1988).

Portanto, a reologia analisa o comportamento de um material provocado pela aplicação de uma tensão ou de uma deformação, ou seja, ela tem interesse nas relações entre tensão, deformação, taxa de deformação e tempo (TATTERSALL; BANFILL, 1983).

De acordo com Banfill (2003), os estudos em reologia são tratados como um assunto com elevado nível de complexidade, principalmente por suas formulações matemáticas. Com o avanço das pesquisas os conceitos relacionados à reologia ficaram mais acessíveis, ajudando a superar a percepção da dificuldade existente, melhorando a sua compreensão.

Tattersall e Banfill (1983) afirmam que a reologia é melhor aplicada aos materiais cujas propriedades do escoamento são mais complexas do que as de um fluido simples, como líquido ou gás, ou as de um sólido ideal, embora um material apresente um comportamento considerado simples, sob determinadas condições de ensaio, poderá apresentar características reológicas de maior complexidade em condições adversas.

Um dos exemplos da influência das condições no comportamento reológico do material foi dado por Tanner (1988), afirmando que a temperatura pode alterar as propriedades dos materiais e gerar variações dos efeitos não-newtonianos no escoamento. Tattersall e Banfill (1983)

também consideram uma dependência da pressão, mas na maioria das situações práticas isso não é importante.

Em vários estudos foi encontrado que o grau de complexidade envolvido não é determinante, pois o comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito com uso de relações matemáticas entre a tensão aplicada ( $\tau$ ) e sua respectiva deformação ou fluxo ( $\gamma$ ), além de suas variações em relação ao tempo.

Segundo Pandolfelli *et al.* (2000), nos sólidos e líquidos perfeitos, onde a deformação independe da direção de aplicação da solicitação mecânica, caracterizando materiais isotrópicos, é aparentemente simples definir uma relação entre a tensão aplicada e deformação resultante. Por outro lado, para sólidos elásticos, Hooke propôs, em 1676, que existe uma proporção entre a deformação e a carga aplicada sobre estes materiais. Já Newton definiu o comportamento dos líquidos perfeitos e no "Principia", publicado em 1687, desenvolveu o primeiro modelo que possibilitou relacionar a taxa de deformação de um fluido ( $\dot{\gamma}$ ) com a tensão externa exercida sobre ele. Porém, se tratando dos fluidos, não há razão em relacionar a tensão aplicada ( $\tau$ ) com um valor absoluto de deformação ( $\gamma$ ), pois os fluidos quando submetidos a qualquer tensão externa, diferente dos sólidos, se deformam continuamente até se depararem com alguma barreira física que impeça o escoamento. Isto ocorre por não existir ligações primárias entre as moléculas dos fluidos, fazendo com que a sua caracterização reológica não seja determinada pela deformação absoluta, mas pela taxa de deformação do material com o tempo ( $\dot{\gamma}$ ).

Ainda de acordo com Pandolfelli *et al.* (2000), Newton, buscando investigar a relação entre a tensão ( $\tau$ ) e a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) dos fluidos recomendou um modelo composto por duas lâminas paralelas de fluido de área igual a "A", espaçadas por uma distância infinitesimal "dx", e movimentadas na mesma direção, porém com velocidades distintas ( $V_1$  e  $V_2$ ), como pode ser visto na Figura 2.20.

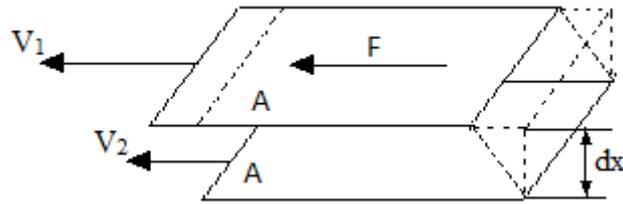


Figura 2.20 – Modelo proposto por Newton para definição da viscosidade.

A defasagem entre as lâminas ( $dv = V_2 - V_1$ ) é causada pela diferença de velocidade, mas é mantida pela aplicação da força ( $F$ ) em uma das lâminas de fluido. É motivado por essa diferença entre as velocidades ( $dv$ ), que o volume do fluido interno às lâminas é submetido à uma solitação de cisalhamento simples, onde a taxa de deformação equivale ao gradiente de velocidade ao longo da distância “ $dx$ ” e é conhecida como taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma} = dv/dx$ ).

Utilizando este modelo, Newton observou uma relação direta de proporcionalidade, para diversos fluidos, entre a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e a tensão exercida sobre uma das lâminas, chamada de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ). A constante de proporcionalidade entre estas duas variáveis é conhecida como a viscosidade do fluido ( $\eta$ ), representado na Equação 2.3.

Os autores dividem a viscosidade em: viscosidade diferencial ( $\mu$ ), que corresponde à inclinação de um ponto da curva de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento; e viscosidade aparente ( $\eta$ ), termo mais usual aplicado às curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento não-lineares, que é obtida a partir da inclinação de uma reta ligando um ponto particular da curva com a origem.

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Assim, para o caso dos fluidos, a reologia está relacionada a um sistema de forças que faz com que escoem. A compreensão deste fenômeno está relacionada não só com a tensão e a taxa de deformação, mas também com a viscosidade. Para Pandolfelli *et al.* (2000), isto evidencia a viscosidade como a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica a sua capacidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. Já, segundo Schultz e Struble (1993), a tensão de escoamento é responsável por permitir ou não o início do escoamento do material. Ou seja, caso seja aplicado uma tensão que não exceda a tensão de

escoamento, o material se comporta como um sólido, isto é, abaixo desta deformação/tensão as partículas permanecem unidas e são capazes de recuperar elasticamente as deformações que lhes são impostas. Mas, acima desta deformação/tensão o material escoar e passa a se comportar como líquido.

No Sistema Internacional de Unidades, a tensão de escoamento é dada em (Pa) e a viscosidade é dada em (Pa.s).

### 2.2.2 Classificação dos modelos reológicos

Segundo Pandolfelli *et al.* (2000), os fluidos apresentam mudanças em seu comportamento conforme suas características de suspensão, ou seja, dependem da mistura sólido/líquido que o compõem. O emprego disseminado de suspensões com diferentes teores de sólido, geralmente aplicado em indústrias, aumenta a necessidade de conhecer os detalhes de suas características reológicas. Desta maneira, foi descrito o efeito da adição de partículas na viscosidade de um líquido, imaginando a presença de um sólido esférico no interior das lâminas paralelas de fluido do modelo de Newton. Este sólido irá dificultar o escoamento do fluido, agindo como uma barreira e perturbando o fluxo que agora terá linhas curvadas (Figura 2.21).

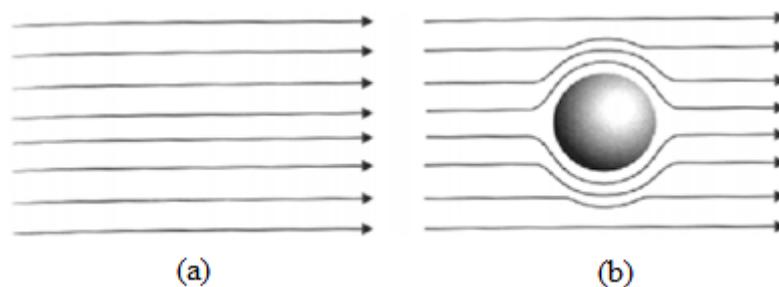


Figura 2.21 – Representação da influência de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: a) fluido sem a partícula e b) com a partícula (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

Assim, o comportamento reológico dos fluidos divide-se em Newtonianos e não-Newtonianos. Esta divisão ocorre pela diferença de comportamento dos fluidos diante da tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, além disso, podem ser relacionados de acordo com a dependência ou independência do tempo de aplicação da tensão sobre eles.

### 2.2.2.1 Fluidos newtonianos

Os fluidos Newtonianos apresentam uma linearidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento aplicada e, conseqüentemente, viscosidade constante, para certas condições de temperatura e pressão.

Desta forma, a curva de escoamento para um fluido newtoniano é uma linha reta que passa pela origem e apresenta uma inclinação cujo o inverso é igual à viscosidade diferencial ( $\mu$ ) (Figura 2.22). Portanto, apenas para os fluidos newtonianos, as características de escoamento podem ser definidas por uma determinação experimental simples, ou seja, por um ensaio que determina apenas um parâmetro reológico (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).



Figura 2.22 – Relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, para fluido newtonianos.

### 2.2.2.2 Fluidos não-newtonianos

Os fluidos não-newtonianos são caracterizados por não apresentarem linearidade entre a tensão cisalhante e taxa de cisalhamento, ou seja, não possuem viscosidade constante, além de que podem ser dependentes ou independentes do tempo de aplicação da tensão.

Para esses fluidos, a relação de linearidade gera uma viscosidade aparente, já mostrada na Equação 2.3, que deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e dos outros fatores já mencionados, como temperatura e pressão.

Os comportamentos descritos pelas curvas de escoamento não correspondem a linhas retas passando pela origem e as propriedades do escoamento deste tipo de fluido não podem ser determinadas por uma única constante com um ensaio simples (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

Estes fluidos são divididos em três grupos e classificados de acordo com seu comportamento:

a) Fluidos não-newtonianos independentes do tempo

Este tipo de fluido é caracterizado pela necessidade da aplicação de uma tensão mínima ( $\tau_0$ ), denominada como tensão limite de escoamento, onde para acontecer o escoamento, ela deve ser excedida. Os modelos viscoplásticos são particularmente utilizados para descrever líquidos com grandes teores de sólidos em suspensão (BIRD *et al.*, 1987). A Equação 2.4 apresenta o modelo de Bingham.

$$\tau = \mu_p \cdot \dot{\gamma} + \tau_0 \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Onde a  $\mu_p$  é a viscosidade plástica. A viscosidade aparente é obtida fazendo uma combinação entre as Equações 2.3 e 2.4, resultando na Equação 2.5.

$$\eta = \mu_p + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

No entanto, a maioria dos fluidos que apresentam tensão de escoamento e utilizados em processos industriais, são caracterizados por comportamentos reológicos muito mais complexos do que o descrito pela equação de Bingham (Equação 2.4). Por este motivo, outras equações de estado reológico têm sido propostas para descrever o comportamento desses fluidos. Dentre elas, destacam-se a equação proposta por Casson (Equação 2.6):

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (\eta_c \dot{\gamma})^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Onde  $\tau_c$  é a tensão de escoamento de Casson e  $\eta_c$  é a viscosidade de Casson; além do modelo proposto do Herschel – Bulkley (Equação 2.7):

$$\tau = \tau_y + k(\dot{\gamma})^p \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Onde  $\tau_y$  é a tensão de escoamento Herschel – Bulkley,  $k$  é uma constante, e  $p$  é um índice de consistência do fluido obtido a partir do ajuste dos dados experimentais de  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ .

Outra característica dos fluidos independentes do tempo é que a taxa de cisalhamento em qualquer ponto é função apenas da tensão de cisalhamento. De acordo com Tanner (1988), este tipo de fluido é subdividido em:

- Fluidos pseudoplásticos: A viscosidade aparente, determinada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, diminui progressivamente à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Esse tipo de fluido torna-se mais delgado em altas taxas. Os fatores que contribuem para esse efeito são o tipo de interação entre as partículas e a concentração, o peso molecular e a conformação das moléculas do dispersante presente no meio do líquido. Exemplos: soluções poliméricas, suspensões coloidais e polpa de frutas.
- Fluidos dilatantes: No caso desses fluidos, a curva de escoamento descreve um aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, fazendo dos fluidos dilatantes mais espessos em elevadas taxas de cisalhamento. O que contribui para este efeito é a proximidade entre as partículas, e isto é influenciado pela presença de partículas com alta rugosidade superficial, formato assimétrico e distribuição granulométrica bastante estreita e a existência de elevadas forças de repulsão entre elas. Exemplos: suspensões de amido e areia, PVC e alguns polímeros carregados.
- Fluido de Bingham: Aparentemente com aspecto de um sólido até que a tensão aplicada sobre ele ultrapasse a tensão limite de escoamento. A partir de então se comporta como fluido e sua viscosidade aparente, linear. Esses fluidos são dispersões que podem formar uma rede de interpartículas mantidas por forças quando deixado em repouso. Essas forças são responsáveis pelo travamento dos elementos, formando um material de caráter sólido com alta viscosidade. Assim, para sua estrutura entrar em colapso e o fluido escoar, é necessário uma força externa maior do que a existente entre as partículas.

A distinção de comportamento para a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, para cada modelo apresentado, pode ser melhor compreendido na Figura 2.23. Outro ponto característico em cada fluido é a presença ou não da tensão limite de escoamento.

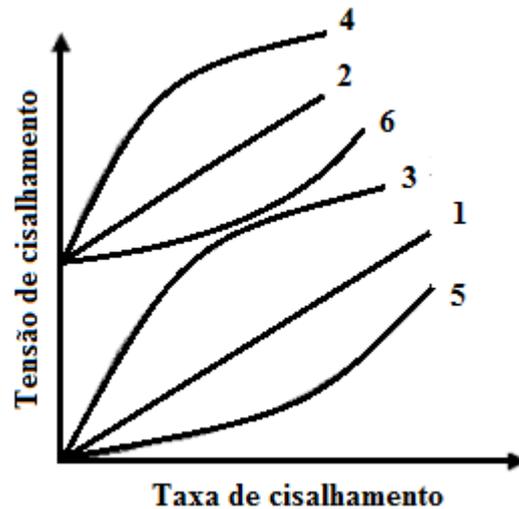


Figura 2.23 – Comportamento reológico dos fluidos: 1) newtoniano; 2) de Bingham; 3) pseudoplástico; 4) pseudoplástico com tensão de escoamento; 5) dilatante; 6) dilatante com tensão de escoamento (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

#### b) Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo

Segundo Tattersall e Banfill (1983), os fluidos dependentes do tempo são mais complexos quanto à relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, pois as propriedades são influenciadas de acordo com o tempo em que o fluido é cisalhado. Os tipos de comportamento reológico dependentes do tempo são:

- Tixotropia: Este fenômeno consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa de cisalhamento constante. Desta forma, torna-se mais fluido com o aumento do tempo de escoamento sob condições de estado estacionário. É importante ressaltar que este comportamento é considerado reversível. Exemplos: tintas, produtos alimentícios, cosméticos, farmacêuticos.
- Reopexia: Na reopexia há o aumento da viscosidade aparente em função do tempo de cisalhamento devido a formação gradual da estrutura. Neste caso, o fluido exibe maior resistência ao escoamento quando sujeito ao cisalhamento

constante. Líquidos com esse comportamento podem permanecer num longo ciclo entre o aumento da viscosidade dependente do tempo em que a taxa é aplicada e a diminuição da viscosidade caso esta taxa seja retirada. Porém, existe um limite, onde não haverá mais a reestruturação interna do fluido e a ruptura acontece. A reopexia é contrária à tixotropia, e também é um fenômeno reversível. Exemplos: suspensão aquosa diluída de pentóxido de vanádio e oleato de amônio.

Assim, estes são fluidos que apresenta mudança em seu comportamento reológico com o avanço do tempo em que uma determinada taxa de cisalhamento é exercida sobre eles e podem ser melhor compreendidos quanto à seu efeito se tixotrópico ou reopético na Figura 2.24.

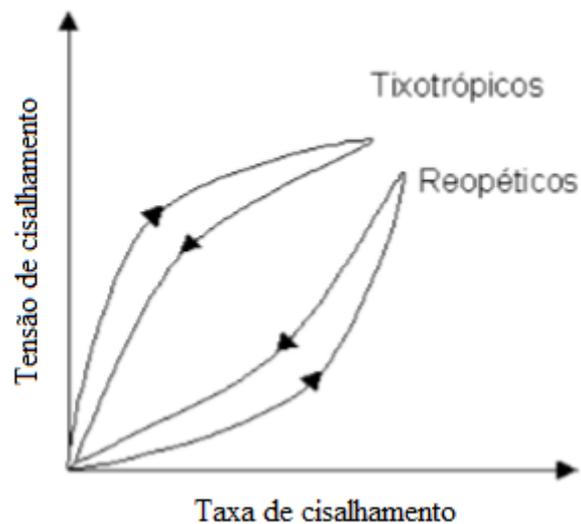


Figura 2.24 – Comportamento reológico dos fluidos newtonianos dependentes do tempo (PINTO, 2012).

É importante frisar que os comportamentos dependentes do tempo apresentam grande ligação com a “história do cisalhamento” do material, que consiste na sequência e duração das taxas aplicadas anteriormente aos testes de análise reológica (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

### 2.2.2.3 Fluidos viscoelásticos

São fluidos que possuem características de líquidos viscosos com propriedades elásticas (Modelo de Maxwell) ou sólidos com propriedades viscosas (Modelo de Kelvin- Voigt), ou

seja, materiais viscoelásticos possuem propriedades elásticas e viscosas simultâneas, sendo capazes de exibir uma recuperação elástica parcial após a deformação.

De fato, a elasticidade de um fluido viscoelástico, sujeito a um dado estado de tensão não hidrostático, reside na capacidade de inverter (ou reverter) parcialmente o processo de deformação após a anulação desse estado de tensão, assemelhando-se nisto à resposta elástica de um sólido (FERREIRA, 2006).

### **2.2.3 Caracterização Reológica**

As características reológicas são fundamentais para entender um dos principais parâmetros do concreto na construção civil, a trabalhabilidade. Porém, os ensaios usuais que determinam esse parâmetro, analisam apenas uma constante. Segundo Tattersall e Banfill (1993), os ensaios onde somente uma constante é determinada (normalmente ensaio de abatimento e ensaio de fator de compactação) não são suficientes para classificar a trabalhabilidade do concreto, pois podem determinar como semelhantes dois concretos com comportamentos distintos e ainda ressalta a subjetividade na classificação desses comportamentos. Segundo esses autores, o mais indicado são ensaios que determinem dois pontos, pois essas duas constantes podem ser expressas em termos de quantidades físicas fundamentais, tais como viscosidade, mobilidade, tensão de escoamento e consistência. Há um consenso de que essas quantidades fundamentais são a tensão de escoamento e a viscosidade plástica (Wallevik, 2006). É usualmente aceito que o concreto fresco pode ser considerado, com boa precisão, como fluido de Bingham (TATTERSALL; BANFILL, 1983).

Desta forma, o conceito de trabalhabilidade é relativo, pois depende não somente das propriedades do material, mas também da forma de aplicação e do método de avaliação. Existem inúmeros equipamentos disponíveis para fazer a caracterização reológica do concreto, são os chamados reômetros.

Os reômetros são equipamentos voltados à avaliação de propriedades reológicas de fluidos, suspensões, argamassas e concretos. Eles determinam parâmetros como viscosidade e tensão de escoamento em função de outras variáveis, como tempo, pressão, temperatura, etc.

O primeiro reômetro, limitado apenas ao uso em concreto, foi desenvolvido em 1968 por Powers, no conceito de cilindros coaxiais. Para exemplificar, pode ser visto na Figura 2.25 – a o reômetro BML, também de cilindros coaxiais. A partir deste modelo, diversos outros foram desenvolvidos utilizando conceitos novos através do cisalhamento do material, destaque para o reômetro BTRHEOM (Figura 2.25 - b) desenvolvido no Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), França (De LARRARD *et al.*, 1997).



(a)



(b)

Figura 2.25 – Tipos de Reômetro. a) Reômetro BML, de geometria com cilindros coaxiais e b) Reômetro BTRHEOM, com geometria baseada no sistema placa/placa (De LARRARD, 1999).

Segundo Stein (1986), os diversos reômetros disponíveis comercialmente se baseiam em dois princípios básicos de funcionamento: o reômetro em que o torque aplicado ao fluido é controlado, sendo avaliado o cisalhamento resultante – indicado para avaliações em que a tensão de escoamento é a principal propriedade a ser determinada; e o reômetro em que o cisalhamento aplicado ao material é controlado, sendo registrada a força necessária para tal – indicado para avaliações do comportamento da viscosidade do material sob diversas taxas de cisalhamento.

Assim, como já dito anteriormente, a avaliação do comportamento do material depende do tipo do ensaio realizado. Para o caso de avaliação em materiais à base de cimento, na etapas de manuseio e aplicação, o mais indicado é o ensaio de escoamento com diferentes taxas de cisalhamento. Por outro lado, quando se pretende acompanhar a evolução da hidratação do material, a consolidação da estrutura e a influência de aditivos ou adições, os ensaios dinâmicos são os mais indicados, pois, além de não afetarem a estrutura em processo de consolidação, simulam o material no molde ou já aplicado (QUARCIONI, 2008).

Devido à complexidade dos fenômenos reológicos e às diferentes solicitações às quais os materiais cimentícios são submetidos, a sua caracterização reológica requer uma associação de técnicas complementares. Existem diversas técnicas para caracterização reológica. As mais comuns para materiais à base de cimento são a reometria rotacional (ensaios oscilatório e de fluxo), a técnica *creeprecovery* e os ensaios tradicionais tais como o cone *Marsh*, o *Vane test* e o *mini-slump*.

Como exemplo, as argamassas colantes que, ao serem aplicadas, sofrem cisalhamento, sendo o ensaio mais adequado para esta situação o de fluxo rotacional. Na etapa de assentamento da placa cerâmica, onde a argamassa sofre um esmagamento, poderia ser realizado o ensaio de *squeeze-flow*. Por fim, o ensaio mais indicado para avaliar a fase de consolidação da argamassa colante na parede seria o oscilatório (BETIOLI, 2007).

Durante uma análise reológica, por exemplo de uma argamassa, estes ensaios podem ser associados dependendo do que se quer investigar na amostra, desta forma, eles se complementam para uma análise mais detalhada. Os ensaios oscilatório, de fluxo rotacional e *squeeze-flow* serão descritos a seguir.

#### 2.2.3.1 Reometria Rotacional – Ensaio oscilatório

O ensaio oscilatório é muito utilizado quando se pretende avaliar a cinética de hidratação do cimento sem causar qualquer tipo de dano à estrutura que se forma à medida que a hidratação avança. Este é muito usado para avaliar as propriedades de pastas de cimento desde a mistura até o início de pega do cimento (PAPO; CAUFIN, 1991; SCHULTZ; STRUBLE, 1993; NACHBAUR *et al.*, 2001).

A técnica consiste em submeter a amostra à uma deformação ou tensão senoidal obtendo-se, respectivamente, a tensão ou deformação. Aplicando-se uma deformação senoidal sobre a amostra, modelizada conforme a Equação 2.8, obtém-se como resposta à esta solicitação, a tensão ( $\tau$ ), obtida pela Equação 2.9, ambas as ilustradas na Figura 2.26.

$$\gamma = \gamma_0 \times \text{sen } \omega t \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$\tau = \tau_0 \times \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. 2.9}$$

Onde,  $\omega$  é a velocidade angular,  $t$  é o tempo,  $\gamma_0$  é a amplitude máxima de deformação e  $\delta$  é o ângulo de fase. Os comportamentos limite para os materiais são: sólido Hookeano, quando a tensão está em fase com a deformação ( $\delta = 0$ ), e fluido Newtoniano, no qual a tensão está defasada em relação à deformação ( $\delta = 90^\circ$ ). A maioria dos materiais existentes não apresenta comportamento de sólidos ou líquidos ideais, mas sim, uma combinação dos mesmos, denominado de viscoelasticidade ( $0 < \delta < 90^\circ$ ) (BETIOLI, 2007).

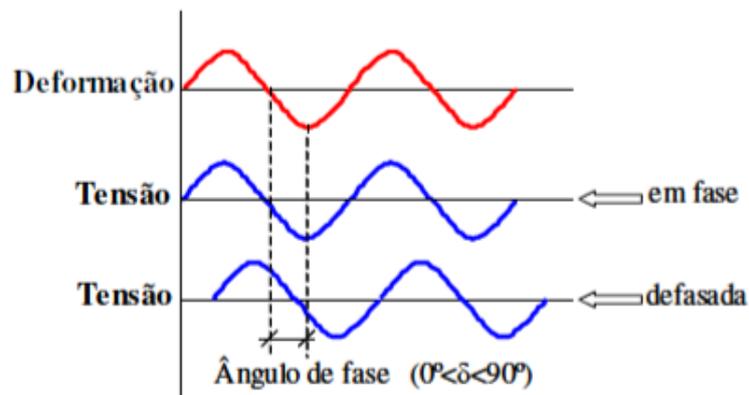


Figura 2.26 – Ilustração para o esquema do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta, em fase e defasada (BETIOLI, 2007).

Utilizando as Equações 2.8 e 2.9 pode-se encontrar o módulo  $G^*$ , denominado módulo complexo, relacionando a tensão pela deformação, conforme a Equação 2.10:

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0 \quad \text{Eq. 2.10}$$

Este módulo, por se tratar de um número complexo, pode ser dividido em duas partes, real e imaginária. Onde, a parte real, elástica, denominada de módulo de armazenamento ( $G'$ ), visto na Equação 2.11 e, a parte imaginária, viscosa ou módulo de perda ( $G''$ ), segundo a Equação 2.12.

$$G' = G^* \cos \delta \quad \text{Eq. 2.11}$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad \text{Eq. 2.12}$$

Para Schultz e Struble (1993) e Nachbaur *et al.* (1997), ao avaliar a viscoelasticidade de suspensões é preciso assegurar que as medidas reológicas sejam realizadas na região viscoelástica linear, onde o módulo elástico independe da deformação aplicada. Esta região

delimita a deformação crítica que se pode aplicar sobre o material, garantindo que sua estrutura não seja alterada.

Esta deformação é obtida a partir de um ensaio de varredura de deformação, em que se aumenta a amplitude com frequência constante, como pode ser visto na Figura 2.27 – a. Traça-se um gráfico deformação x componente elástica ( $G'$ ), com escala logarítmica em ambos os eixos. Assim, a deformação crítica é o ponto onde a curva de  $G'$  começa a diminuir, como ilustrado na Figura 2.27 – b, significando que a estrutura se rompeu. Esta deformação é tomada como fixa para realização dos ensaios oscilatórios.

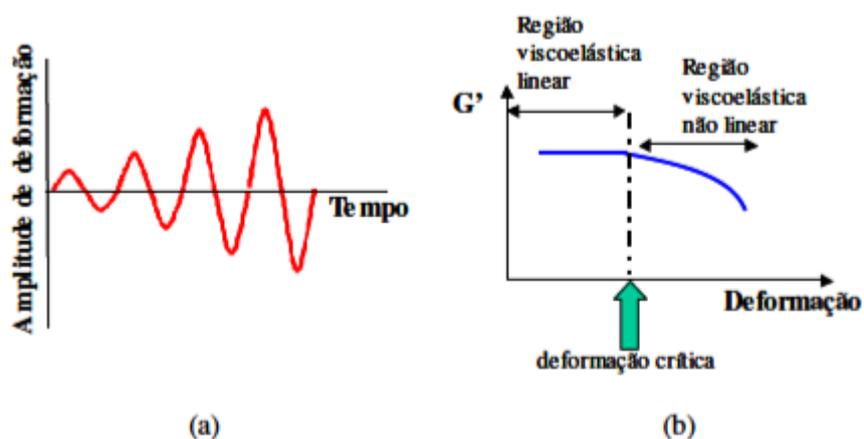


Figura 2.27 – Ilustração do ensaio de varredura de deformação ao longo do tempo (a), e método de determinação da deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear (BETIOLI, 2007).

Caso a deformação aplicada fique inferior à crítica, as partículas permanecem unidas e são capazes de recuperar elasticamente as deformações impostas. Assim, a microestrutura não se rompe e o comportamento será típico de um sólido, onde o valor de  $G'$  é constante. Entretanto, acima desta deformação, o material escoar e passa a se comportar como líquido, onde o  $G'$  diminui. Ambas as situações podem ser vistas na Figura 2.27 – b.

Geralmente, a deformação crítica é apresentada como valor adimensional relacionado à altura da amostra, podendo ser apresentada em radianos pela relação entre o raio da placa superior, a altura de amostra (altura entre as placas paralelas) e a porcentagem de amplitude aplicada, conforme Equação 2.13.

$$\delta = \frac{\varepsilon \times h}{r} \quad \text{Eq. 2.13}$$

onde,  $\delta$  é a deformação em radianos,  $\varepsilon$  é a porcentagem de amplitude,  $h$  é a altura de amostra entre as placas paralelas e  $r$  é o raio da placa paralela.

Além de determinar a deformação crítica, o ensaio de varredura de deformação, com frequência constante, pode estimar o valor da tensão de escoamento ( $\tau_0$ ) pelo do produto da deformação crítica e o  $G'$  nesta deformação, conforme a Equação 2.14.

$$\tau_0 = def_{crit} \times G' \quad \text{Eq. 2.14}$$

onde,  $G'$  é o modulo elástico na deformação crítica.

Este modelo, proposto por Chen e Zukoski (1990), é uma analogia à Lei de Hooke (Equação 2.15), onde a constante de proporcionalidade é o módulo de elasticidade (E) ou módulo de *Young*.

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad \text{Eq. 2.15}$$

### 2.2.3.2 Reometria Rotacional - Ensaio de fluxo

O ensaio de fluxo é denominado ensaio de cisalhamento estacionário e mede a tensão a uma dada taxa de cisalhamento (ou vice-versa). Com a variação da taxa ou da tensão de cisalhamento a curva de escoamento pode ser traçada e, através desta ou de equações de estado reológico podem ser determinadas as propriedades reológicas - viscosidade e tensão de escoamento. Os dados obtidos podem ser apresentados por curvas de tensão  $\times$  taxa de cisalhamento ou viscosidade  $\times$  taxa de cisalhamento. Através das curvas é possível verificar o comportamento reológico da pasta de cimento.

Para Betioli (2007), o ensaio de fluxo simula o comportamento do material durante o seu manuseio e aplicação. Basicamente, consiste em aplicar uma tensão ou deformação e medir a resistência do material a este esforço aplicado.

Este ensaio pode ser realizado de várias formas a depender da geometria escolhida entre as diversas existentes, a serem usadas no reômetro. Na figura 2.28 são mostradas algumas dessas geometrias utilizadas para o ensaio de fluxo em materiais cimentícios.

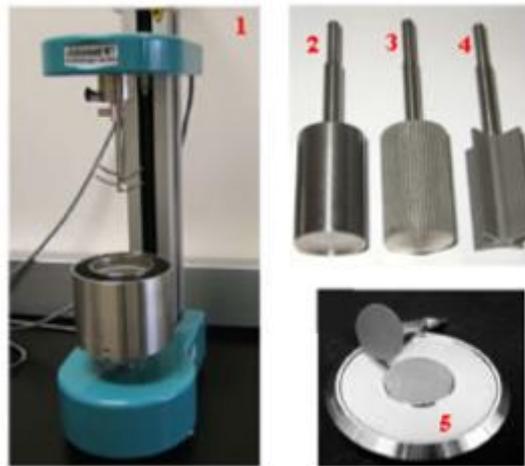


Figura 2.28 – Modelos de geometria utilizados para ensaios reológico de pastas de cimento e argamassas, 1-“espinha de peixe”; 2 - cilindro concêntrico liso, 3 - cilindro concêntrico ranhurado, 4 - cilindro concêntrico aletado (vane) e 5 - placas paralelas ranhuradas (BETIOLI, 2007).

### 2.2.3.3 Ensaio squeeze-flow

Este ensaio é baseado na determinação do esforço necessário para compressão uniaxial de uma amostra cilíndrica, colocada entre duas placas paralelas, conforme mostrado na Figura 2.29. É um ensaio de fácil execução, boa repetibilidade e seus resultados de carga são dados em função do tempo e do deslocamento (CARDOSO, PILEGGI e JOHN, 2005).

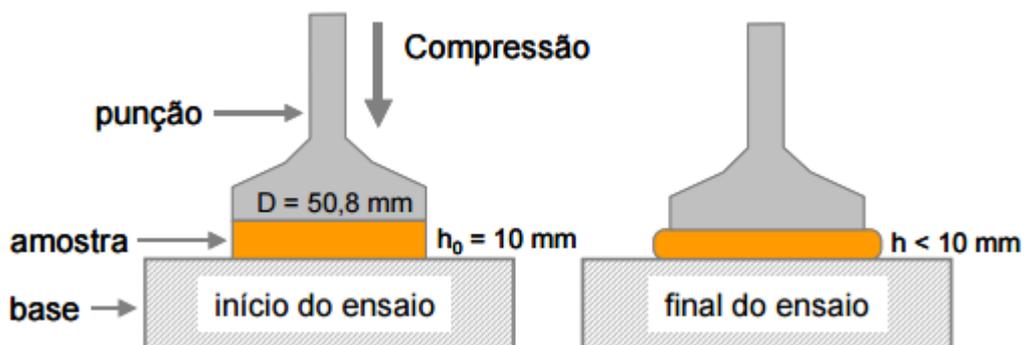


Figura 2.29 - Representação esquemática do ensaio reológico de *squeeze-flow* identificando a condição de início e fim do ensaio (CARDOSO, PILEGGI e JOHN, 2005).

Assim, o princípio fundamental deste método baseia-se no fato de que a deformação efetiva do material ocorre por cisalhamento radial, quando a razão entre o diâmetro (D) e a espessura da amostra (h) for elevada ( $D/h \gg 5$ ). Para razões inferiores, surgem tensões de compressão (MEETEN, 2004).

O perfil típico obtido de um ensaio de *squeeze-flow*, com controle por deslocamento, expresso na forma de carga x deslocamento, apresenta três regiões bem definidas (MIN *et al.*, 1994), como mostrado na Figura 2.30.

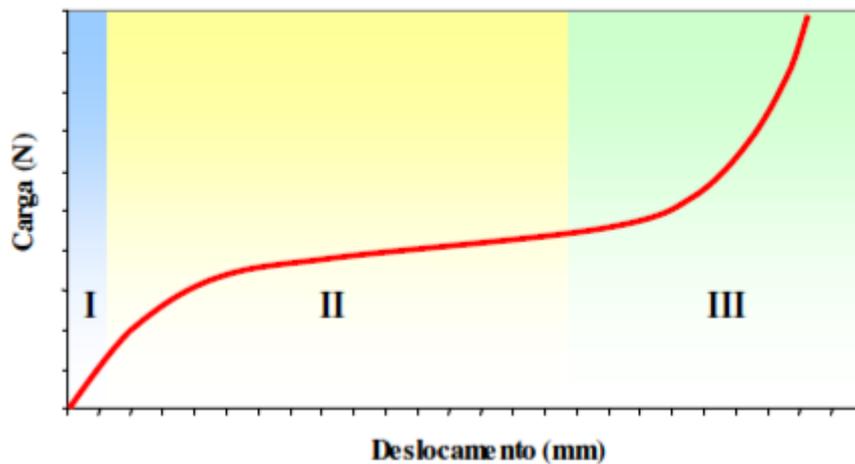


Figura 2.30 – Perfil típico de carga x deslocamento de um ensaio de *squeeze-flow* realizado com deslocamento controlado. Estágio I: pequeno deslocamento - deformação elástica; estágio II: deslocamento intermediário - deformação plástica e/ou fluxo viscoso; estágio III: grande deslocamento - enrijecimento por deformação (*strain hardening*) (BETIOLI, 2007).

No primeiro estágio, em baixas deformações, o material se comporta como um sólido, apresentando deformação elástica linear. Materiais cimentícios com comportamento predominante nesse estágio, possivelmente apresentará problemas de fissuração, ainda no estado fresco, devido à recuperação elástica após a retirada do esforço.

Para o estágio II, determinado pelos deslocamentos intermediários, onde a compressão resulta em deformação radial e de cisalhamento, superando as forças que mantinham o material sob comportamento elástico, e assim, o mesmo flui por deformação plástica e/ou viscosa dependendo das suas características. Ou seja, o material pode sofrer grandes deformações sem o devido aumento da força para o deslocamento.

Por fim, no estágio III, grandes deformações são impostas ao material, podendo ocorrer um aumento expressivo (exponencial) da carga necessária para o deslocamento do mesmo. Provavelmente, este é um estágio em que se tornam difíceis os procedimentos de aplicação e acabamento de materiais cimentícios, devido às altas cargas (tensões) necessárias para deformá-lo (CARDOSO, PILEGGI e JOHN, 2005).

O ensaio de *squeeze-flow*, assim como os outros dois citados anteriormente, pode gerar os parâmetros reológicos fundamentais, como viscosidade e tensão de escoamento. A viscosidade elongacional ( $\eta_B$ ) é calculada segundo a Equação 2.16 (STEFFE, 1996).

$$\eta_B = \sigma_B / \dot{\epsilon} = 2L \left[ h_0 - \frac{(vt)}{\nu\pi R^2} \right] \quad \text{Eq.2.16}$$

Onde,  $\sigma_B$  é a tensão,  $\dot{\epsilon}$  é a taxa de deformação elongacional,  $L$  é a carga,  $h_0$  é a altura inicial da amostra,  $\nu$  é a velocidade da punção,  $t$  é o tempo e  $R$  é o raio da punção.

Por outro lado, a tensão de escoamento é determinada, inicialmente pela transformação dos dados de carga em tensão. Em seguida divide-se a carga pela área da punção. Deve-se encontrar a transição entre a parte elástica (estágio I) e plástica (estágio II) na curva tensão x deformação. O ponto exato da transição entre os dois estágios pode ser relacionado com a tensão de escoamento do material, que pode então ser calculada por um artifício geométrico. Este procedimento consiste em se determinar a intersecção da extrapolação linear das curvas dos estágios I e II, como pode ser visto na Figura 2.31, onde é observado o resultado da tensão para a pasta de referência utilizada na pesquisa de Betioli (2007), após 15 minutos de hidratação do cimento.

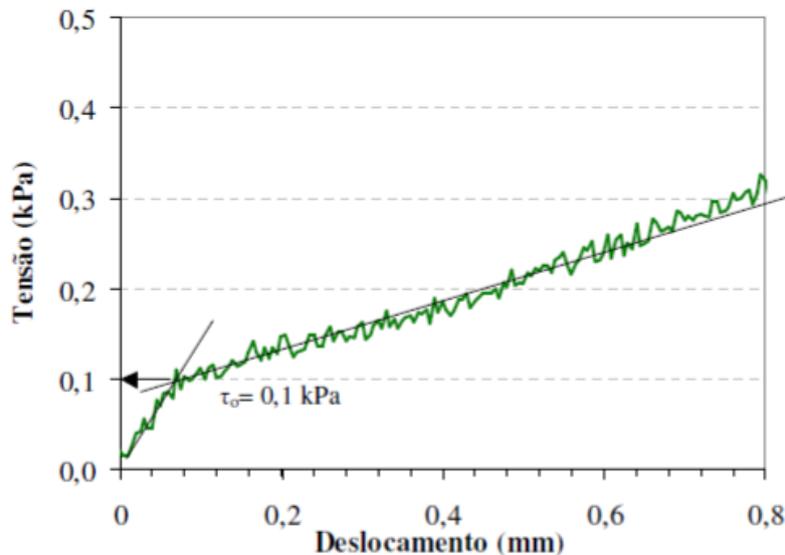


Figura 2.31 – Procedimento geométrico adotado para determinar a tensão de escoamento no ensaio de *squeeze-flow*. Região inicial da curva tensão x deslocamento da pasta de referência com 15 minutos de hidratação (BETIOLI, 2007).

Os resultados obtidos a partir das curvas carga x deslocamento e carga x tempo podem trazer informações das características reológicas dos materiais, analisando os perfis das curvas e dos níveis de carga atingidos no ensaio.

Nesta pesquisa, foi utilizado o ensaio do tipo fluxo rotacional na determinação dos parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade), das pastas de cimento Portland de alta resistência estudadas. Porém, também foi realizado o ensaio do tipo oscilatório apenas para investigar a ação do aditivo superplastificante, como será detalhado no capítulo a seguir.

#### 2.2.4 Parâmetros que influenciam o comportamento reológico de uma suspensão

O comportamento reológico das suspensões é bastante complexo e de difícil interpretação, principalmente quando estudada a atuação sinérgica dos diversos parâmetros que podem influenciar o sistema como um todo. Estes fatores são descritos a seguir, cabendo ao pesquisador uma avaliação minuciosa da influência de cada um deles, para atingir às exigências requisitadas nos mais diversos tipos de processamento de materiais.

Segundo Pandolfelli *et al.* (2000), dentre os principais fatores que afetam o comportamento reológico das suspensões, podem ser destacados:

- Características físicas do meio de dispersão (viscosidade, densidade, etc.);
- Concentração volumétrica de sólidos em suspensão;
- Características físicas das partículas (área superficial específica, distribuição granulométrica, densidade, forma, etc.);
- Peso molecular, conformação espacial e estrutura química da molécula de aditivos como dispersantes;
- Concentração de moléculas de dispersante no meio líquido;
- Magnitude de interação entre as partículas (indicativo da eficiência do mecanismo de estabilização empregado);
- Temperatura;
- pH (em sistemas aquosos).

O comportamento reológico do fluido pode ser controlado por um ou mais destes fatores, dependendo das propriedades de cada suspensão e da amplitude da taxa de cisalhamento aplicada no sistema.

Betioli (2007) desenvolveu um estudo sobre o polímero metil hidroxietil celulose (MHEC), num ensaio oscilatório, para verificar sua influência nas reações de hidratação de pastas de cimento e, conseqüentemente, no comportamento reológico dessas pastas. Os resultados obtidos, mostram uma mudança brusca da componente elástica ( $G'$ ), representado pelos círculos pretos em cada curva. Estes círculos também delimitam a transição da região II para III que indica o aumento da taxa de hidratação da pasta, ver Figura 2.32.

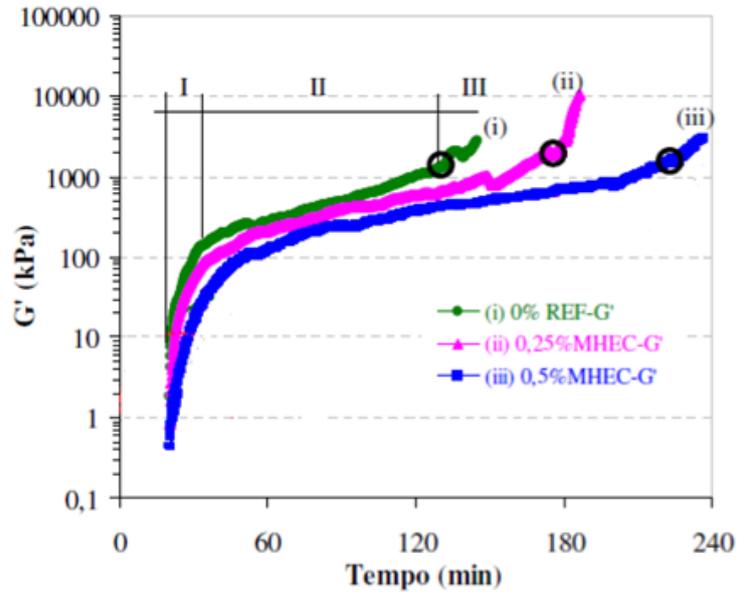


Figura 2. 32 – Evolução da componente elástica ( $G'$ ) através do ensaio de varredura de tempo após ensaio de varredura de deformação, para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC (BETIOLI, 2007).

Um reflexo direto do aumento da taxa de hidratação é o incremento na componente elástica ( $G'$ ). Para Jiang *et al.* (1996), ocorre uma elevada taxa de hidratação quando a componente elástica ( $G'$ ) aumenta significativamente, caracterizando um sólido, ou seja, iniciando a pega e, portanto, durante esse processo o material sofre alterações no comportamento reológico.

### 3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi desenvolvido no Laboratório de Ensaio de Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (LEM/UnB), nos laboratórios de FURNAS Centrais Elétricas S.A. - Aparecida de Goiânia - e no Laboratório de Geotecnia da UnB.

Na Figura 3.1 é apresentado o esquema do programa experimental dessa pesquisa. Observa-se que ele está dividido em três grandes análises: a primeira trata da caracterização dos polímeros estudados, utilizando técnicas não convencionais aos PSA's; a segunda refere-se aos estudos reológicos, realizada para investigar a influência dos quatro polímeros (A, B, C e D) nas propriedades reológicas das pastas e; a terceira, relacionada à resistência à compressão das pastas estudadas.

O estudo reológico foi desenvolvido em duas etapas: na etapa 1, realizada no PSA A, investigou-se a influência do teor de PSA em relação à massa de cimento (0%, 0,1%, 0,2% e 0,3%) e o efeito da relação  $a/c$  (0,25, 0,30, 0,35 e 0,40) nas propriedades reológicas das pastas ao longo do tempo. As pastas dessa etapa, contendo PSA, tiveram adição de água de cura interna ( $a/c_i$ ) de acordo com o teor de polímero de cada pasta e, desta forma, a relação  $a/c_{total}$  variou, pois esta trata-se da soma da relação  $a/c_{básica}$  com  $a/c_i$ . Na etapa 2, estudou-se a influência de quatro tipos de polímeros (A, B, C e D) nas propriedades reológicas das pastas. Já nesta etapa a adição de água de cura interna foi constante ( $a/c_i = 0,05$ ) e variou-se o teor adicionado do PSA a depender de sua capacidade de absorção, o que gerou nas pastas mesma relação  $a/c_{total}$ .

Na Figura 3.2 são apresentadas as propriedades estudadas das pastas tanto no estado fresco quanto no estado endurecido neste programa experimental.

## ESQUEMA GERAL DO PROGRAMA EXPERIMENTAL

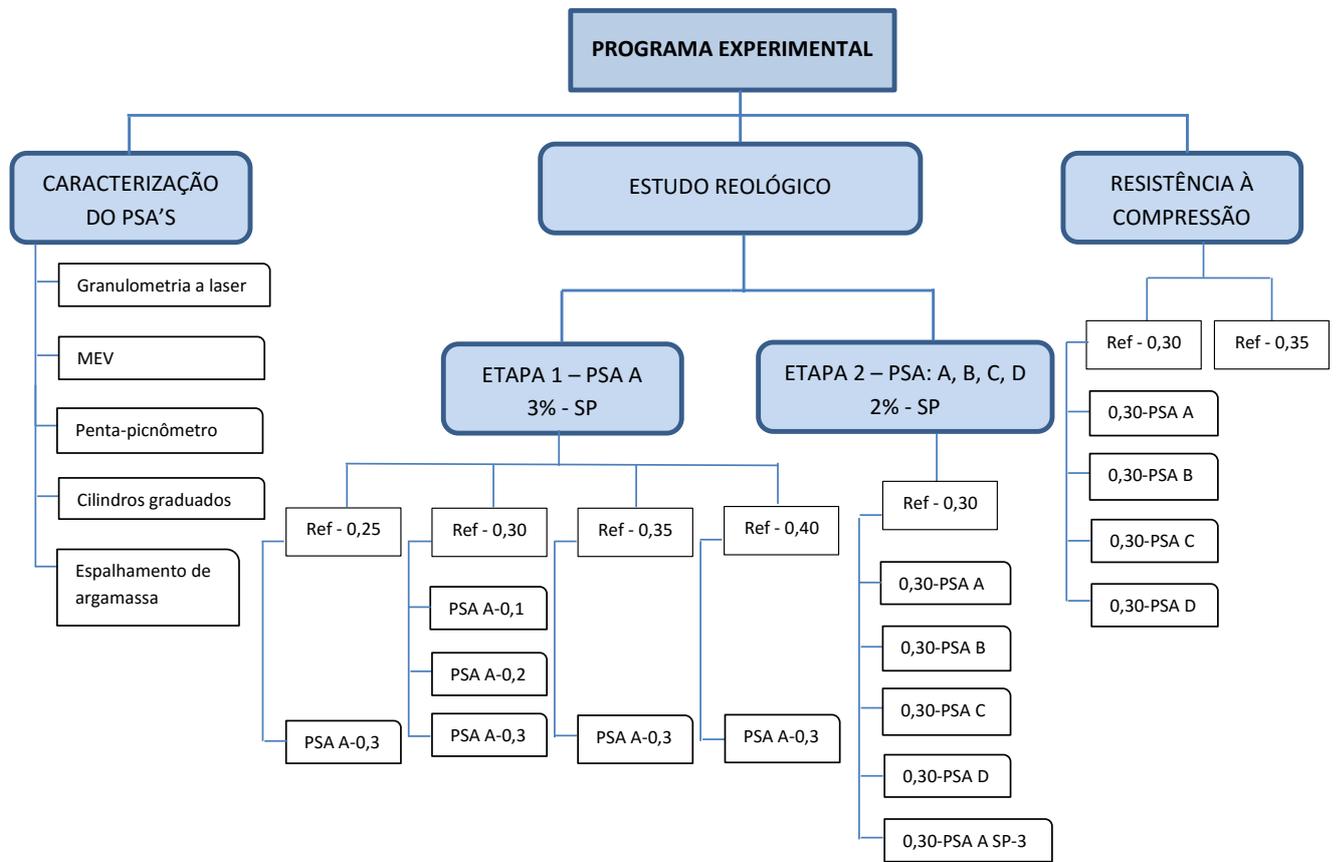


Figura 3.1 – Esquema do Programa Experimental

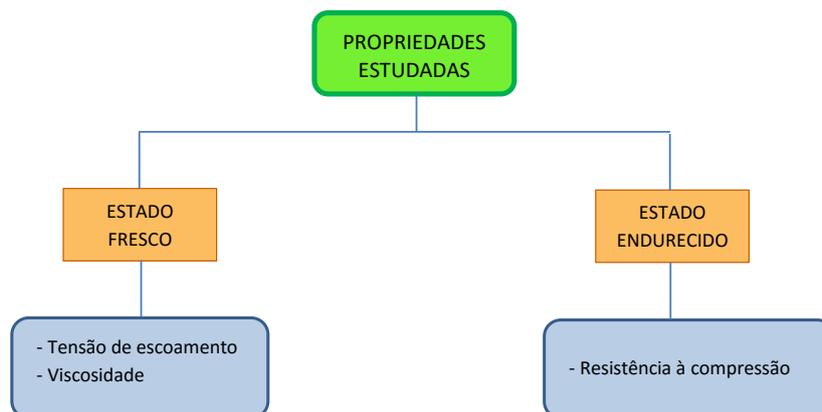


Figura 3.2 – Propriedades estudadas das pastas do programa experimental.

### **3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1.1 Determinação das variáveis de resposta do projeto experimental**

As variáveis resposta ou variáveis dependentes são representadas pelo efeito, consequência e resultado observados dos parâmetros conhecidos do objeto de estudo, ou seja, são as que possibilitam a quantificação de características e propriedades relacionadas à qualidade das pastas, podendo ser determinadas experimentalmente.

As variáveis dependentes consideradas para a pastas de cimento neste trabalho são: tensão de escoamento e viscosidade ao longo do tempo e resistência à compressão.

#### **3.1.2 Escolha das variáveis independentes do programa experimental**

As variáveis independentes são as variáveis conhecidas e, desta forma, não dependem dos padrões de reação inicial, intenções e características dos sujeitos da pesquisa, ou seja, são os parâmetros que podem exercer influência sobre as variáveis resposta ou dependentes.

As variáveis independentes na etapa 1, composta por 10 misturas, são: relação a/c (0,25; 0,30; 0,35 e 0,40), teor de PSA (0%; 0,1%; 0,2% e 0,3%) e o teor fixo de 3% de aditivo superplastificante.

Na etapa 2, constituída por 6 misturas, as variáveis independentes são: tipo de PSA (A, B, C e D), relação a/c (0,30), água de cura interna para as misturas contendo PSA ( $a/c_i = 0,05$ ) e teor de aditivo superplastificante fixo em 2%. Adicionalmente foi realizada uma mistura, 0,30-PSA A SP-3, com o teor de 3% de superplastificante para fins comparativos.

Para a resistência à compressão, constituída por 6 pastas, possuem as seguintes variáveis independentes: relação a/c (0,30 e 0,35), tipo de PSA (A, B, C e D), água de cura interna fixa para as misturas contendo PSA ( $a/c_i = 0,05$ ) e teor de aditivo superplastificante fixo em 2%.

### 3.1.3 Matriz experimental

#### 3.1.3.1 Etapa 1

Na Tabela 3.1 é apresentada a matriz experimental das dez pastas de cimento Portland para o desenvolvimento da etapa 1 de estudos reológicos desta pesquisa. Nessa etapa fixou-se o teor de aditivo superplastificante em 3% (em relação à massa de cimento) para todas as misturas. Esse teor foi escolhido devido às limitações apresentadas pelo equipamento. O teor de 3% conseguiu tornar todas as pastas (relação a/c 0,25 a 0,40) fluidas o bastante para realização do ensaio.

Tabela 3.1 – Matriz Experimental das Pastas utilizadas na etapa 1 do estudo reológico.

Traço	Composição das misturas	Variáveis de Resposta	
Ref-0,25	Relação a/c = 0,25	Viscosidade*	Tensão de escoamento*
0,25-PSA A-0,3	Relação a/c = 0,25 + a/c <sub>i</sub> e teor de PSA = 0,3%		
Ref-0,30	Relação a/c = 0,30		
0,30-PSA A-0,1	Relação a/c = 0,30 + a/c <sub>i</sub> e teor de PSA = 0,1%		
0,30-PSA A-0,2	Relação a/c = 0,30 + a/c <sub>i</sub> e teor de PSA = 0,2%		
0,30-PSA A-0,3	Relação a/c = 0,30 + a/c <sub>i</sub> e teor de PSA = 0,3%		
Ref-0,35	Relação a/c = 0,35		
0,35-PSA A-0,3	Relação a/c = 0,35 + a/c <sub>i</sub> e teor de PSA = 0,3%		
Ref-0,40	Relação a/c = 0,40		
0,40-PSA A-0,3	Relação a/c = 0,40 + a/c <sub>i</sub> e teor de PSA = 0,3%		

\*As variáveis reológicas serão avaliadas ao longo do tempo (ver item 3.5.2).

Todas as misturas contendo PSA possuem uma quantidade de água adicional a ser absorvida pelo polímero (água de cura interna), evitando que seja retirada a água da mistura. Para determinar o valor dessa água adicional, é necessário a determinação da capacidade de absorção do PSA. Os valores da absorção dos PSA dessa pesquisa foram determinados no Capítulo 4 deste trabalho.

### 3.1.3.2 Etapa 2

Na Tabela 3.2 é apresentada a matriz experimental das seis pastas utilizadas na etapa 2 para os estudos reológicos deste trabalho. As misturas desta etapa possuem teor de aditivo superplastificante fixo em 2%, porém a mistura PSA A SP-3 foi produzida com 3% para fins comparativos, como comentado anteriormente. Todas as misturas desta etapa apresentaram água de cura interna ( $a/c_i = 0,05$ ) fixa, para isso o teor de cada PSA adicionado às pastas variou.

Tabela 3.2 – Matriz Experimental das Pastas utilizadas na segunda etapa de estudos da pesquisa.

<b>Traço</b>	<b>Composição das misturas</b>	<b>Variáveis de Resposta</b>	
Ref-0,30	Relação $a/c = 0,30$	<b>Viscosidade*</b>	<b>Tensão de escoamento*</b>
0,30-PSA A	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificada com PSA A		
0,30-PSA B	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificada com PSA B		
0,30-PSA C	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificada com PSA C		
0,30-PSA D	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificada com PSA D		
PSA A SP-3	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificada com PSA A e 3% de aditivo superplastificante		

\*As variáveis reológicas serão avaliadas ao longo do tempo (ver item 3.5.2).

A água de cura interna foi fixada para possibilitar a comparação das propriedades reológicas das pastas contendo PSA com a pasta de referência (relação  $a/c = 0,30$ ) após a total absorção dos polímeros.

### 3.1.3.3 Resistência à compressão

Por fim, na Tabela 3.3 é apresentada a matriz experimental referente às pastas utilizadas para investigar a resistência à compressão. Todas as misturas utilizadas nesta análise foram produzidas com 2% de aditivo superplastificante. As misturas contendo PSA foram

executadas com água de cura interna constante ( $a/c_i = 0,05$ ). Uma mistura de referência, com relação  $a/c = 0,35$ , foi produzida para fins comparativos.

Tabela 3.3 – Matriz Experimental das Pastas utilizadas na análise de resistência à compressão.

<b>Traço</b>	<b>Composição das misturas</b>	<b>Variáveis de Resposta</b>
Ref-0,35	Relação $a/c = 0,35$	<b>Resistência à compressão</b>
Ref-0,30	Relação $a/c = 0,30$	
0,30-PSA A	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificado com PSA A	
0,30-PSA B	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificado com PSA B	
0,30-PSA C	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificado com PSA C	
0,30-PSA D	Relação $a/c = 0,30 + 0,05$ , modificado com PSA D	

## 3.2 MATERIAIS CONSTITUINTES

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram selecionados de acordo com a sua disponibilidade na região. Conseguídos por doações, foram utilizados da maneira como são fornecidos comercialmente, sem nenhuma modificação de suas características iniciais.

### 3.2.1 Cimento Portland

O cimento utilizado para concepção das pastas foi o cimento Portland de Alta Resistência Inicial, CP V – ARI. A intenção de se trabalhar com o CP V foi motivada pelo alto teor de clínquer presente neste cimento e, conseqüentemente, menor teor de adições minerais, minimizando o efeito proveniente dessa adição. Outro ponto que ajudou na escolha deste material foi a sua aplicabilidade na produção de concreto de alta resistência (CAR).

No laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A. foram desenvolvidos os ensaios de caracterização física, mecânica e química do cimento utilizado nessa pesquisa. Os resultados

são apresentados da seguinte forma: na Tabela 3.4 as propriedades físicas e mecânicas e na Tabela 3.5, as propriedades químicas.

Tabela 3.4 – Caracterização física e mecânica do cimento CP V – ARI

<b>Ensaio</b>		<b>Unidade</b>	<b>Resultado</b>	<b>Limites NBR 5733</b>	<b>Referência Normativa</b>
Massa específica		g/cm <sup>3</sup>	3,03	---	NBR NM 23:2001
Área específica – Blaine		cm <sup>2</sup> /g	5.723	≥ 3000	NBR NM 23:2001
Tempo de início de pega		h:min	03:00	≥ 1:00	NBR NM 65:2003
Tempo de fim de pega		h:min	04:10	≤ 10:00	NBR NM 65:2003
Água de consistência - Pasta		(%)	32,8	---	NBR NM 43:2003
Expansão em Autoclave		(%)	0,1	---	ASTM C151
Resistência à compressão	1 dia	MPa	22,3	≥ 14,0	NBR 7215:1996
	3 dias	MPa	30,7	≥ 24,0	NBR 7215:1996
	7 dias	MPa	39,5	≥ 34,0	NBR 7215:1996

Tabela 3.5 – Caracterização química do cimento CP V – ARI.

Composição química		Teores (%)	Limites NBR 5733	Método de ensaio
Perda ao fogo		2,18	≤ 4,5	NBR NM 18:2003
Resíduo insolúvel		0,59	≤ 1,0	NBR NM 15:2012
Trióxido de enxofre – SO <sub>3</sub>		4,22	≤ 4,5	NBR NM 16:2012
Óxido de Magnésio – MgO		4,45	≤ 6,5	NBR NM 11-2:2012
Dióxido de silício – SiO <sub>2</sub>		24,06	---	NBR NM 11-2:2012
Óxido de ferro – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,98	---	NBR NM 11-2:2012
Óxido de alumínio – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,27	---	NBR NM 11-2:2012
Óxido de cálcio – CaO		53,35	---	NBR NM 11-2:2012
Óxido de cálcio livre – CaO		1,2	≤ 3,0	NBR NM 13:2012
Sulfato de cálcio (CaSO <sub>4</sub> )		7,17	---	NBR NM 16:2012
Álcalis Totais	Óxido de sódio – Na <sub>2</sub> O	0,35	---	NBR NM 17:2012
	Óxido de Potássio – K <sub>2</sub> O	1,16	---	NBR NM 17:2012
	Equivalente alcalino	1,11	---	NBR NM 17:2012
Álcalis Solúveis em Água	Óxido de sódio – Na <sub>2</sub> O	0,17	---	NBR NM 17:2012
	Óxido de Potássio – K <sub>2</sub> O	0,62	---	NBR NM 17:2012
	Equivalente alcalino	0,58	---	NBR NM 17:2012

\* Quando C<sub>3</sub>A do clínquer < 8% - limite < 3,0; para cimento RS

Quando o C<sub>3</sub>A do clínquer > 8% - limite < 4,5

De acordo com os resultados e os comparando aos valores das normas brasileiras é correto afirmar que o material atende aos padrões exigidos. Além de se obter informações acerca do tipo do material, tais como, baixo teor de resíduos insolúvel; e que não se tem evidência da presença de material pozolânico; os teores de óxido de cálcio livre (CaO) e óxido de magnésio livre (MgO) por estarem em níveis abaixo do limite aceitável, minimizam a reação expansiva devido a sua hidratação tardia, diminuindo os possíveis problemas causados por este efeito.

### 3.2.2 Aditivo Superplastificante

O aditivo químico escolhido foi um redutor de água de grande eficiência (superplastificante de 3ª geração), de pega normal, tendo como base química o policarboxilato, de acordo com a classificação da ABNT NBR 11768:2011. As informações a respeito das características físico-químicas do aditivo utilizado nesse trabalho foram cedidas pelo fabricante e são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Propriedades e características do aditivo superplastificante.

<b>Característica/propriedade</b>	<b>Resultado</b>
Base química	Éter policarboxilato
Aspecto	Líquido Viscoso
Cor	Branco turvo
Massa Específica	1,067 – 1,107 g/cm <sup>3</sup>
pH	6
Teor de Sólidos	30%
Teor de Cloretos	Isento

O aditivo químico escolhido para o desenvolvimento da pesquisa, foi de acordo com o observado na literatura, em trabalhos como de Mechtcherine *et al.* (2014) e Schröfl *et al.* (2012), em que o aditivo utilizado foi o de terceira geração Glenium 51, sendo esse adotado nas misturas dessa pesquisa.

Os teores utilizados nesta pesquisa foram baseados nas limitações do equipamento, como mencionado anteriormente, onde se estudou um valor de aditivo (3%) que tornasse as pastas fluidas o bastante para que o reômetro utilizado tivesse capacidade de realizar o ensaio em todas as relações a/c propostas na etapa 1 dos estudos reológicos. Na etapa 2, com uso de apenas uma relação a/c (0,30), o teor foi reduzido para 2%. Esse teor também não foi problema para as pastas executadas para a resistência à compressão, pois possuíam relação a/c = 0,30 e 0,35.

### 3.2.3 Polímeros Superabsorventes

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados quatro tipos de polímero superabsorvente, como descrito a seguir.

O primeiro, polímero “A” (PSA A), foi fornecido na forma seca e em pó pelo Prof. Ole Mejlhede Jesen e desenvolvido na Universidade Técnica de Dinamarca (DTU). É constituído de um copolímero de ácido acrílico/acrilamida interligado por ligações covalentes cruzadas, produzido pela técnica de polimerização por suspensão inversa (JENSEN e HANSEN, 2001a).

O segundo, polímero “B” (PSA B), cedido pelo comitê da RILEM TC 225-SAP Round Robin Test. O PSA B foi produzido por SNF Floerger, Andreziuex Cedex na França e foi fornecido na forma seca em pó. Foi constituído de ácido acrílico como monômero principal, potencialmente um acrilamida. Ele possui elevada quantidade de grupos aniônicos com altas densidades de ligações cruzadas. O PSA apresentava partículas esféricas produzidas usando a técnica de polimerização por suspensão inversa.

Já os polímeros “C” e “D” (PSA C e PSA D) foram fornecidos na forma seca e em pó pelo comitê TC 225-SAP da RILEM para a segunda etapa dos ensaios interlaboratoriais, onde avaliaram a influência da adição de PSA's na resistência ao gelo-desgelo do concreto. São constituídos por monômeros, em sua maioria, do tipo acrilamida e produzidos pela técnica de polimerização por gel.

Nenhuma informação adicional foi fornecida para auxílio da caracterização dos PSA utilizados nesta pesquisa.

Os polímeros superabsorventes foram utilizados em sua forma seca pré-misturados com o cimento Portland para evitar a formação do *gel blocking*. Com uso de um Microscópio estereoscópico marca *Wild* modelo M3B, com um aumento de 40X, e acoplado a esse, uma câmera fotográfica com um *zoom* de 7X, foi possível fotografá-los e assim ter uma visão nítida de como eles são. Na Figura 3.3 é mostrado o equipamento utilizado, este foi disponibilizado pelo laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A.



(a)

Figura 3.3 – Aparência dos PSA no estado seco vistos por um microscópio estereoscópico.

Para o PSA A, utilizado na etapa 1 de estudos reológicos, os teores utilizados foram 0,1%; 0,2%; e 0,3% em relação à massa de cimento. Este polímero foi usado por Manzano (2014) e Suarez (2015), onde estudaram a influência do PSA na mitigação da retração autógena e nesse intervalo apresentou resultados satisfatórios, reduzindo a RA e causando menor impacto nas propriedades mecânicas.

Para a etapa 2, onde foram utilizados os quatro PSA's (A, B, C e D), fixou-se a água de cura interna e, assim, garantir que a quantidade de água disponível em cada mistura fosse a mesma. Desta forma, os teores dos PSA foram determinados individualmente, de acordo com a capacidade de absorção apresentada por cada um.

### **3.3 PRODUÇÃO DAS PASTAS**

As misturas das pastas são apresentadas de acordo com o ensaio em que foram utilizadas, pelas diferenças trazidas no processo de mistura quando executadas para o ensaio das propriedades reológicas e mecânicas.

### 3.3.1 Ensaios reológicos

Na Figura 3.4 está mostrado o processo de mistura das pastas utilizadas nos ensaios de propriedades reológicas, o qual foi realizado da seguinte forma: inicialmente, foram colocados num béquer, com capacidade para 300 ml, os materiais secos (cimento e PSA) e realizada uma mistura manual com auxílio de uma espátula durante um minuto para dispersão do PSA no cimento. Em seguida, foi adicionada a água pré-misturada ao aditivo superplastificante e feita uma homogeneização dos materiais com uma mistura manual, durante um minuto, utilizando uma colher. Nas misturas contendo PSA, a água adicionada já inclui a água de cura interna. Após esse período, os materiais foram levados a um misturador modelo IKA RW 20 digital, submetidos a uma velocidade de rotação em torno de 2500 rpm, durante três minutos. Esse procedimento foi realizado no laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A.

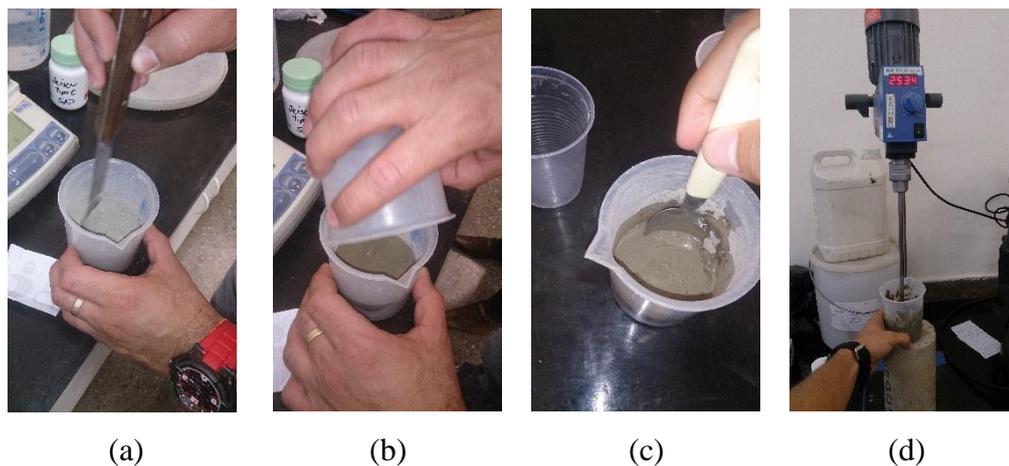


Figura 3.4 – Processo de mistura das pastas: a) mistura manual dos materiais secos para dispersão do PSA no cimento; b) adição da água + superplastificante à mistura seca (cimento + PSA); c) mistura manual logo após adição da água; d) mistura mecânica das pastas numa velocidade de aproximadamente 2500 rpm.

### 3.3.2 Ensaio de resistência à compressão

O processo de mistura para execução das pastas para o ensaio de resistência à compressão ocorreu de acordo com as recomendações do Comitê TC 225-SAP (RILEM, 2012). É possível visualizar a sequência de mistura na Figura 3.5. Foram adicionados os materiais secos, cimento e PSA na argamassadeira para dispersão do PSA, durante 3 minutos na velocidade de baixa rotação do equipamento. A água foi adicionada durante um minuto com

o aditivo superplastificante pré-dissolvido. Misturou-se por três minutos na velocidade intermediária do equipamento. Em seguida, houve uma raspagem do material aderido à parede do misturador. O término da mistura ocorreu com mais três minutos na velocidade intermediária da argamassadeira.

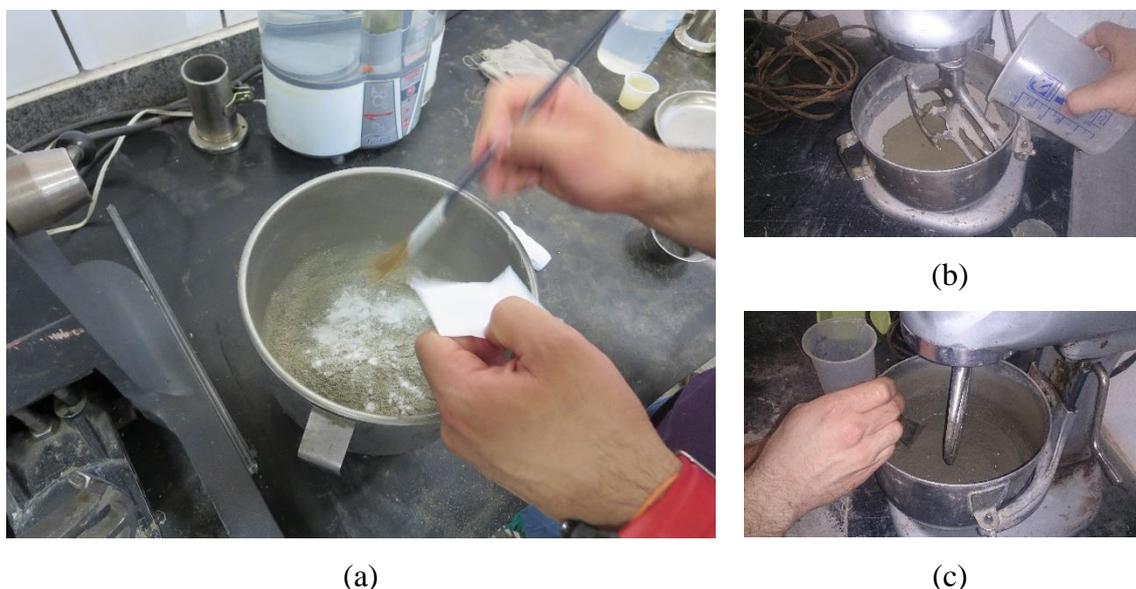


Figura 3.5 – Roteiro da mistura para os microconcretos. a) homogeneização dos materiais secos no misturador; b) colocação da água pré-misturada com o aditivo superplastificante; c) raspagem do material retido na parede do misturador.

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB) e utilizado um misturador planetário de massas Hobart modelo N50, capacidade de 5 litros, com rotação em torno do eixo de 140 rpm e movimento de translação de 60 rpm aproximadamente, na velocidade baixa. Na Tabela 3.7 é mostrado um resumo da sequência dos procedimentos de mistura das pastas e seus respectivos tempos.

Tabela 3.7 – Tempo de mistura das pastas para ensaio de resistência à compressão.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Atividade</b>	<b>Duração de cada etapa (min)</b>
-03:00 – 00:00	Homogeneização dos materiais secos	3
00:00 – 01:00	Adição de água com o superplastificante pré-dissolvido	1
01:00 – 04:00	Mistura inicial	3
04:00 – 05:00	Raspagem do material retido na parede do misturador	1
05:00 – 08:00	Mistura final	3

Após o processo de mistura prosseguiu-se com a moldagem dos corpos de prova prismáticos com dimensões de 4cm x 4cm x 16cm. Em seguida, os corpos de prova foram desmoldados depois de 24 h e iniciado o processo de cura em uma câmara úmida com 100% de umidade relativa. Os corpos de prova foram retirados apenas na idade determinada para o ensaio de resistência à compressão.

### 3.4 MÉTODOS DE ENSAIO

A seguir, serão descritos os ensaios realizados para obtenção dos resultados desta pesquisa. Primeiramente, são apresentados os ensaios relacionados à caracterização dos polímeros superabsorventes, seguidos dos realizados para investigação das propriedades reológicas das pastas e, por fim, os ensaios de resistência à compressão.

#### 3.4.1 Caracterização dos polímeros superabsorventes

##### 3.4.1.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica dos polímeros foi realizada pelo ensaio de granulometria a laser, determinado conforme a norma ERT 420.2-02:2012a do EDANA. O ensaio foi feito no laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A., utilizando um granulômetro da marca CILAS, modelo Microcuve, em associação ao software “The Particle Expert”, para a análise dos dados. O equipamento é mostrado na Figura 3.6.

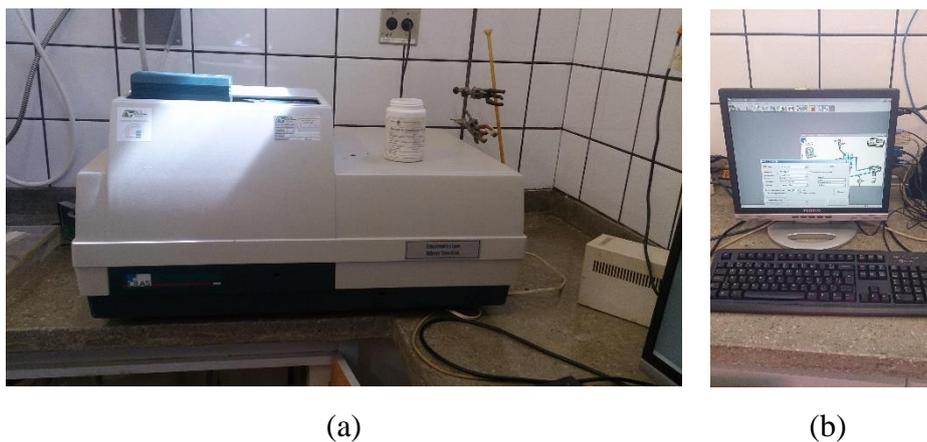


Figura 3.6 – (a) Granulômetro a laser modelo Microcuve, CILAS. (b) Software “The Particle Expert”.

Para essa determinação, foi realizada uma lavagem do equipamento com o mesmo líquido dispersante utilizado no ensaio. O líquido dispersante apropriado para este ensaio é o álcool

absoluto (99,5%), pelo fato do PSA não absorvê-lo. Em seguida, a amostra do polímero é colocada dentro do equipamento em contato com o líquido dispersante onde são postos em circulação através de mangueiras, obtendo uma concentração numa faixa de 130 a 180 ml/l (ml de PSA por litro de líquido dispersante). A amostra do polímero foi colocada em pequenas quantidades até a obtenção da concentração de 150 ml/l.

O ensaio se inicia e feixes de laser são emitidos a cada 60 segundos durante 12 segundos, até o fim do ensaio. Os feixes incidem na amostra em movimento e suas partículas causam desvios nos feixes de laser. Os sensores captam esses desvios e, com o auxílio do software, determinam o diâmetro das partículas, gerando um gráfico de granulometria da amostra.

Esteves (2014) também utilizou este ensaio com outra finalidade: determinar a capacidade de absorção dos polímeros superabsorventes. O procedimento de ensaio é análogo ao descrito anteriormente, porém usando-se uma solução sintética de poros, simulando uma matriz cimentícia, para analisar a granulometria do PSA inchado. Assim, de posse do resultado de distribuição granulométrica do polímero seco e, após a execução do ensaio de granulometria do PSA inchado, compara-se os diâmetros médios nas duas situações, obtendo a absorção do PSA. Porém, não foi possível a realização deste ensaio por prevenção de danos ao equipamento, pois o gel do PSA inchado poderia causar prejuízos ao equipamento.

Outra técnica que poderia ser utilizada para determinar a distribuição granulométrica é a microscopia eletrônica de varredura, mas apesar de uma boa percepção do tamanho geral das partículas, não se consegue classificar qual a distribuição dos grãos da amostra. Para isso seria necessário o auxílio de um software de análise de imagens. Por outro lado, este ensaio torna-se uma excelente ferramenta para classificar os polímeros quanto à sua forma e composição química, como é visto a seguir.

#### 3.4.1.2 Forma e composição química

Para analisar estas características nos PSA's foi utilizado o método da microscopia eletrônica de varredura, disponibilizado pelo laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A. O equipamento usado neste ensaio foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Leica, modelo S440i, de magnificação 5 x a 300.000 x, resolução de 3,5 nm e voltagem de aceleração de 300 V a 30 kV. Este, a partir de imagens tridimensionais, permite uma análise

de superfícies de amostras espessas. Para isto, faz uso de elétrons secundários; com o emprego de elétrons retroespalhados, observa-se e analisa-se imagens planas com diferenciação de cor, de acordo com o número atômico do elemento.

Os PSA's (A, B, C e D) foram ensaiados na sua forma natural, seco e em pó. Para a preparação da amostra (Figura 3.7), primeiro é colada uma fita dupla face no porta amostra de alumínio (Figura 3.7 – a), em seguida, coloca-se uma pequena quantidade de PSA numa placa de petri, esta é levada ao porta amostra e aplicada uma pressão na placa contra o porta amostra para que seja feita a coleta (Figura 3.7 – b). A última etapa é realizar o processo de metalização da amostra (Figura 3.7 – c), neste caso, a metalização foi feita com ouro. Esta etapa é importante para torná-la condutora, permitindo a passagem de elétrons por sua superfície, neste procedimento a amostra é submetida à vacuo. Terminado este processo, inicia-se o ensaio (Figura 3.7 – d).

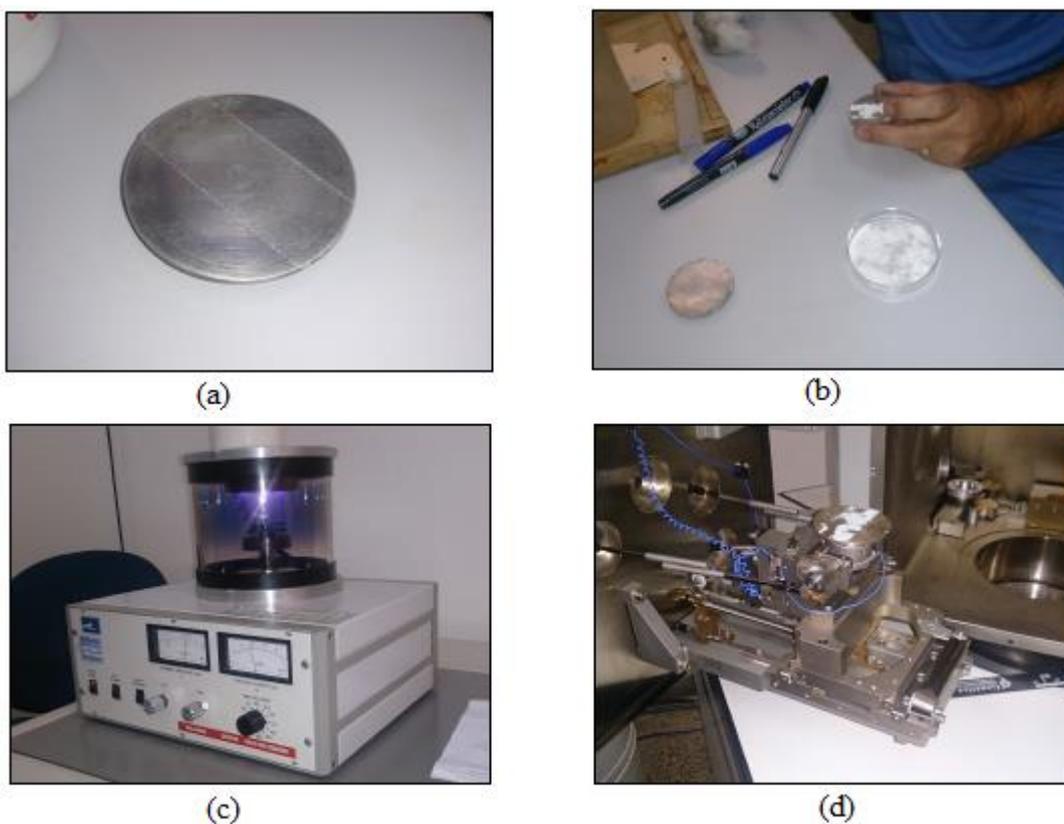


Figura 3.7 – Procedimento realizado para realização do ensaio MEV. (a) fita dupla face colada na placa de alumínio, (b) coleta da amostra, após pressionar a placa de petri no porta amostra, (c) processo de metalização da amostra e (d) início do ensaio no MEV.

Nesta pesquisa utilizou-se os elétrons secundários (SE) para formação da imagem no MEV, além de fornecer informações topológicas da amostra. Para identificação e quantificação dos elementos químicos presentes no material foi utilizada a microanálise semi-quantitativa através da Espectrofotometria por Energia Dispersiva – EDS.

#### 3.4.1.3 Massa específica

O ensaio de massa específica para caracterização dos polímeros superabsorventes foi realizado no Laboratório de Geotecnia da UnB, com um analisador automático de densidade (picnômetro), da marca Quantachrome Instruments e modelo PENTAPYC 5200e. O aparelho usa injeção de gás hélio, ao invés de água. O gás preenche os vazios e pelo volume de gás injetado, o volume ocupado pela massa da amostra é calculado. Foram ensaiadas duas amostras para cada tipo de PSA. O equipamento utilizado está mostrado na Figura 3.8.



Figura 3.8 – Picnômetro utilizado para determinar a massa específica do PSA. (MANZANO, 2014).

#### 3.4.1.4 Métodos para determinação da capacidade de absorção

##### a) No meio aquoso

O método utilizado para determinar a absorção dos polímeros, em meio aquoso, foi o método dos cilindros graduados. A metodologia consiste em medir a variação do volume de uma determinada massa de PSA solta à medida que absorve água. Este método foi desenvolvido por Jensen (2011) conforme detalhado no item 2.1.3.1 – a).

A Figura 3.9 ilustra a realização do ensaio de cilindros graduados. Primeiramente, observa-se a proveta com o volume solto das partículas do polímero B e, em seguida, tem-se a massa

de PSA seco para calcular o volume unitário solto. Por fim, é mostrada a leitura do volume máximo ocupado pelas partículas inchadas do polímero na proveta.

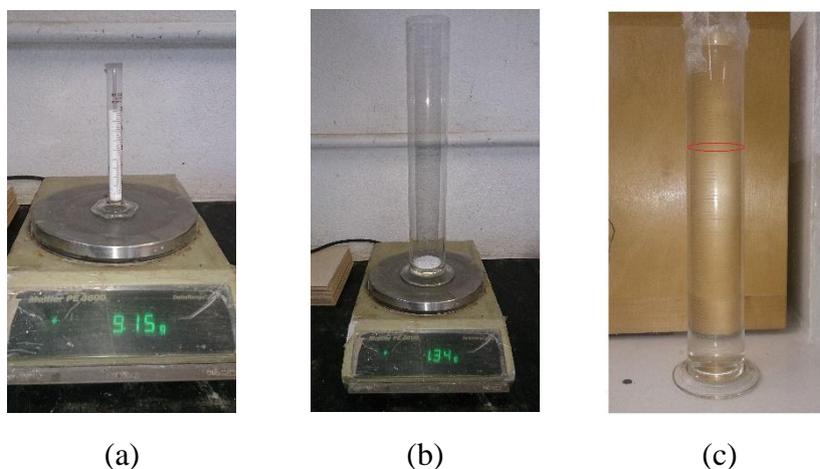


Figura 3.9 – Etapas do ensaio de cilindros graduados para determinação da absorção em meio aquoso do PSA B: a) volume do polímero seco solto ( $V_1$ ) e sua massa ( $m_1$ ); b) massa de PSA seco ( $m_2$ ); e c) proveta com a marcação em vermelho para o volume do polímero inchado ( $V_2$ ).

A finalização do ensaio se deu com a leitura final ( $V_2$ ) após 24 horas do início do ensaio.

#### b) No meio cimentício

A absorção em meio cimentício foi determinada pelo método de espalhamento de argamassa, ou *slump-flow test* desenvolvido por Monnig (2005) e modificado por Manzano (2014). Na metodologia inicial, proposta por Monnig (2005), o espalhamento é realizado seguindo a norma DIN 18555-2 que utiliza golpes na mesa de ensaio. A modificação proposta por Manzano (2014) retirou o uso dos golpes em virtude da elevada fluidez das argamassas.

O ensaio se baseia na determinação experimental da absorção do polímero pela comparação entre os espalhamentos obtidos numa mistura de argamassa contendo PSA e outras argamassas que não tenham o polímero, mas que possuem diferentes relações a/c. As misturas sem PSA (misturas de referência) são produzidas com diferentes quantidades de água. Para cada uma dessas misturas, são determinados os espalhamentos a cada 6 minutos, iniciando logo após o término da mistura (8 minutos após a adição de água ao cimento) até 56 minutos. A mistura de referência que apresentar valor de espalhamento próximo ao da argamassa com PSA aos 56 minutos, será determinante para se conhecer a capacidade de absorção do polímero, pois assume-se, neste tempo, que o PSA já absorveu toda a sua

capacidade e, portanto, a quantidade de água absorvida não influencia no espalhamento e, nesse momento, as argamassas possuem o mesmo espalhamento por apresentarem a mesma quantidade de água livre. Finalmente, a água absorvida pelo PSA é definida pela diferença entre o total de água adicionada ao traço com PSA e a quantidade adicionada à mistura de referência com mesmo espalhamento aos 56 minutos. A determinação da capacidade de absorção do polímero foi realizada pela Equação 2.2, como visto no tópico 2.1.3.1 – b).

### **3.4.2 Comportamento reológico**

#### **3.4.2.1 Procedimento comum do ensaio de fluxo**

Para determinação das propriedades reológicas das pastas (tensão de escoamento e viscosidade) utilizou-se a técnica de reometria rotacional. Foi utilizado o reômetro rotacional modelo AR G2, fabricado pela TA *Instruments* (Figura 3.10 – a), com as características listadas na Tabela 3.8.

A geometria do equipamento, utilizada neste ensaio, é composta por duas placas paralelas, uma inferior com um adesivo texturizado para dar aderência à amostra inserida e uma placa superior com 40 mm de diâmetro, que apresenta ranhuras para manter a aderência. Este reômetro possui uma célula de carga na placa inferior (estacionária) que possibilita medidas de esforço normal durante todo o ensaio.

Os ensaios foram desenvolvidos no laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A. Os ensaios realizados tanto na etapa 1, quanto na etapa 2 foram do tipo fluxo rotacional de placas paralelas, porém com alguns procedimentos diferentes em suas programações. A seguir, são descritos os procedimentos comuns nas duas etapas e, posteriormente, são mostradas as características que diferenciam os ensaios.

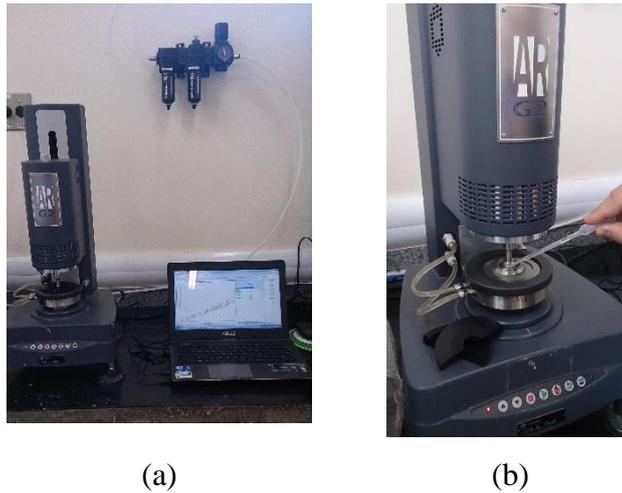


Figura 3.10 – Ensaio de caracterização reológica das pastas. a) Reômetro de pastas; b) Adição de água para controle de umidade do ensaio.

Tabela 3.8 – Características do Reômetro de pastas utilizado neste trabalho.

Torque	0,1 $\mu\text{N.m}$ a 200 $\text{mN.m}$
Frequência	0,12 $\mu\text{Hz}$ a 100 $\text{Hz}$
Velocidade angular	$10^{-8}$ a 300 $\text{Rad.s}^{-1}$
Deformação mínima	0,00006
Força normal	0,005 a 50 $\text{N}$

Durante o ensaio, o reômetro é ligado a um computador e, com auxílio do software *Rheology Advantage Instrument Control AR*, são obtidos, a partir de um conjunto de fórmulas, gráficos e tabelas, constando o comportamento reológico da amostra em termos de parâmetros prontos para análise, como: tensão de cisalhamento ( $\sigma$ ), taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e viscosidade ( $\eta$ ), determinadas, respectivamente, pelas Equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$\sigma = \frac{2\Gamma}{\pi R^3} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{h} \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$\eta = \frac{\Gamma 2h}{\pi \Omega R^4} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Onde,  $R$  é o raio da geometria,  $h$  é a distância entre elas,  $\Gamma$  é o torque de cisalhamento e  $\Omega$  é a velocidade angular.

Este *software* também é responsável pelo controle do equipamento e pelas características do ensaio. Ele permite controlar as condições em que o ensaio será realizado como a temperatura, a distância entre as placas (*Gap*), a força normal na superfície de contato placa/amostra, a intensidade da taxa de cisalhamento aplicada, o tempo em que a taxa de cisalhamento leva para chegar a seu valor máximo (aceleração), o tempo em que ela leva para chegar ao valor mínimo (desaceleração) determinado para o ensaio, a quantidade de leituras realizadas e a duração total do ensaio.

O ensaio foi realizado de forma padronizada para reduzir a influência do meio externo. A sala tinha temperatura controlada em  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . E o ensaio foi programado para que o equipamento permanecesse na temperatura de  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Antes do início do ensaio, a amostra é colocada no equipamento e a placa superior é abaixada até ficar a distância de 1 mm da placa inferior (*Gap*). Ao aproximá-las, deve-se verificar a célula de carga no software os valores de força normal (entre a placa superior e a amostra) para que não seja superior a 50 N, pois sendo este valor acima, o equipamento paralisa o ensaio para que não ocorra danos.

O ensaio de fluxo rotacional foi programado em determinações compostas por três ciclos e com duas rampas cada, sendo a primeira, conhecida como rampa de ida, com a taxa crescente de cisalhamento e a segunda, chamada rampa de volta com a desaceleração da taxa de cisalhamento (Figura 3.11). A aplicação da taxa na rampa de ida (aceleração) foi de 0 a  $400\text{ s}^{-1}$ , durante um minuto e na rampa de volta (desaceleração) foi de  $400$  a  $0\text{ s}^{-1}$ , durante mais um minuto. Foram coletados 30 pontos por rampa, ou seja, um ponto a cada 2 segundos. Assim, cada ciclo é executado em dois minutos e, conseqüentemente, as determinações duram 6 minutos para serem concluídas.

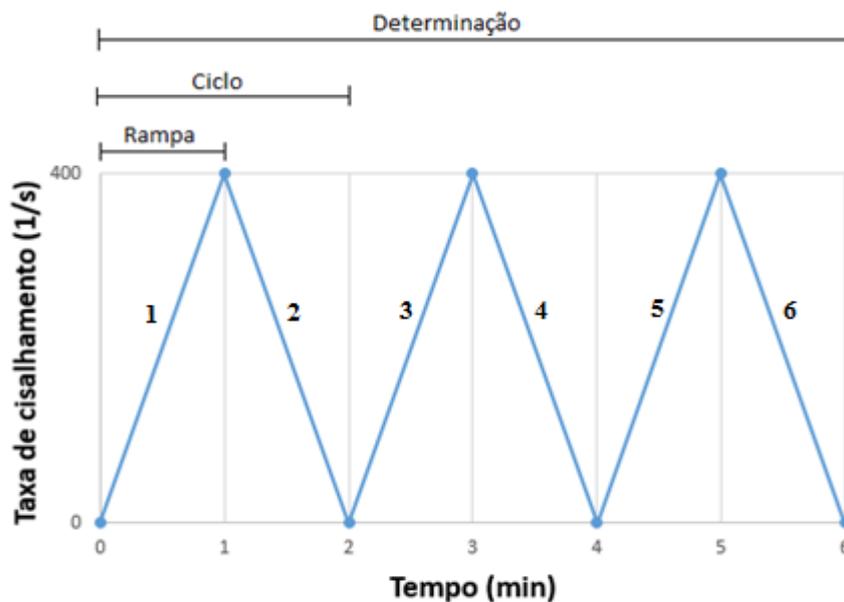


Figura 3.11 – Procedimento adotado para uma determinação.

Esta forma de procedimento com três ciclos é necessária por apresentar maior confiabilidade dos resultados. O primeiro ciclo costuma apresentar valores não representativos, pois ainda está havendo uma homogeneização após a colocação da amostra no equipamento. O segundo ciclo, com a amostra homogeneizada, apresenta valores mais precisos para as características reológicas. O terceiro foi realizado para confirmar as características reológicas da amostra determinadas no segundo ciclo. Portanto, os resultados do segundo e o terceiro ciclos de cada determinação, foram os utilizados para análise.

Em ambas as etapas (1 e 2), os critérios de coleta dos valores utilizados para composição dos gráficos foram os mesmos. Na Figura 3.12, é mostrado um gráfico típico de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento gerado pelo *software* utilizado no ensaio. Nele estão representados os valores utilizados para determinação da viscosidade e da tensão de escoamento.

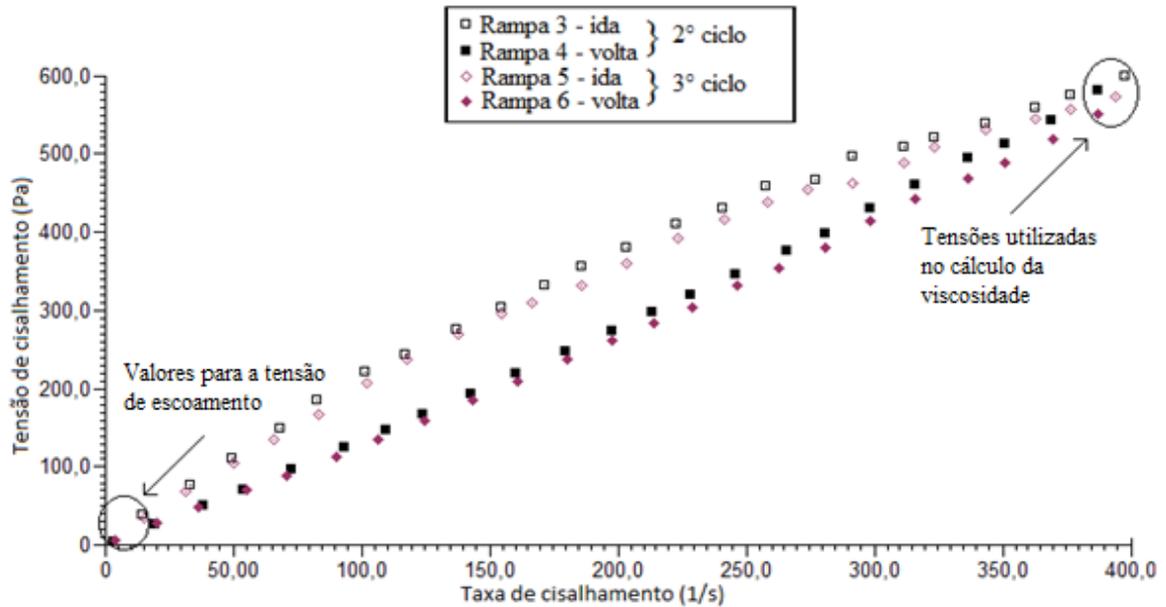


Figura 3.12 – Representação dos valores escolhidos para análise da tensão de escoamento e viscosidade das misturas.

Diante de tantos pontos obtidos, 30 por rampa, foi preciso definir quais deles seriam utilizados na determinação da viscosidade e da tensão de escoamento.

A viscosidade foi tomada nas maiores taxas de cisalhamento, por apresentar uma tendência à estabilidade, mostrando que não depende mais do aumento da taxa. Na Figura 3.13 é possível perceber as variações dos valores da viscosidade em função das taxas de cisalhamento. À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a viscosidade tende para um valor constante. Estes valores, um para cada rampa, foram retirados de uma tabela fornecida pelo *software* do equipamento para cada determinação e, em seguida, realizada média entre eles. Ou seja, a cada determinação se obtinha quatro valores de viscosidade: dois das rampas de ida e dois das rampas de volta. Estes representaram, após a média, apenas um ponto por determinação. Desta forma, gerados os gráficos viscosidade  $\times$  tempo, apresentados no capítulo 4.

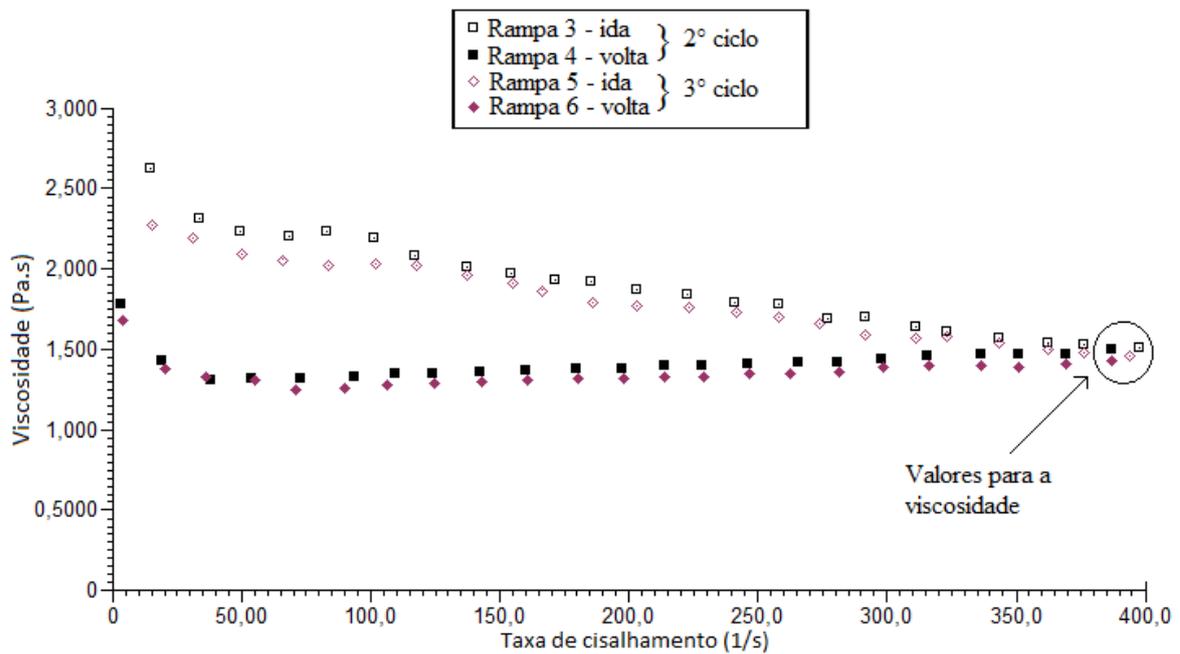


Figura 3.13 – Representação dos valores escolhidos para análise da viscosidade das misturas.

Para a tensão de escoamento, os valores utilizados foram os referentes às menores taxas de cisalhamento, concordando com a definição física de ser a menor tensão para que o material entre em fluxo. Porém, o ensaio apresenta variações quanto às menores taxas para as rampas de ida e para as rampas de volta.

Assim, para determinar a tensão de escoamento nas rampas de ida foi realizada uma projeção da curva gerada pelo modelo de Herschel-Bulkley. Desta forma, foi possível obter a tensão de escoamento para a taxa de cisalhamento próxima à zero nas duas rampas de ida de cada determinação (Figura 3.14). Já nas rampas de volta, como a taxa de cisalhamento era mais próxima a zero, foram coletados os valores para a tensão de escoamento da tabela gerada pelo *software* do equipamento para cada rampa e, em seguida, de posse dos quatro valores, foi feita a média entre eles para cada determinação. Deste modo, foram realizados os gráficos tensão de escoamento  $\times$  tempo, apresentados no capítulo 4.

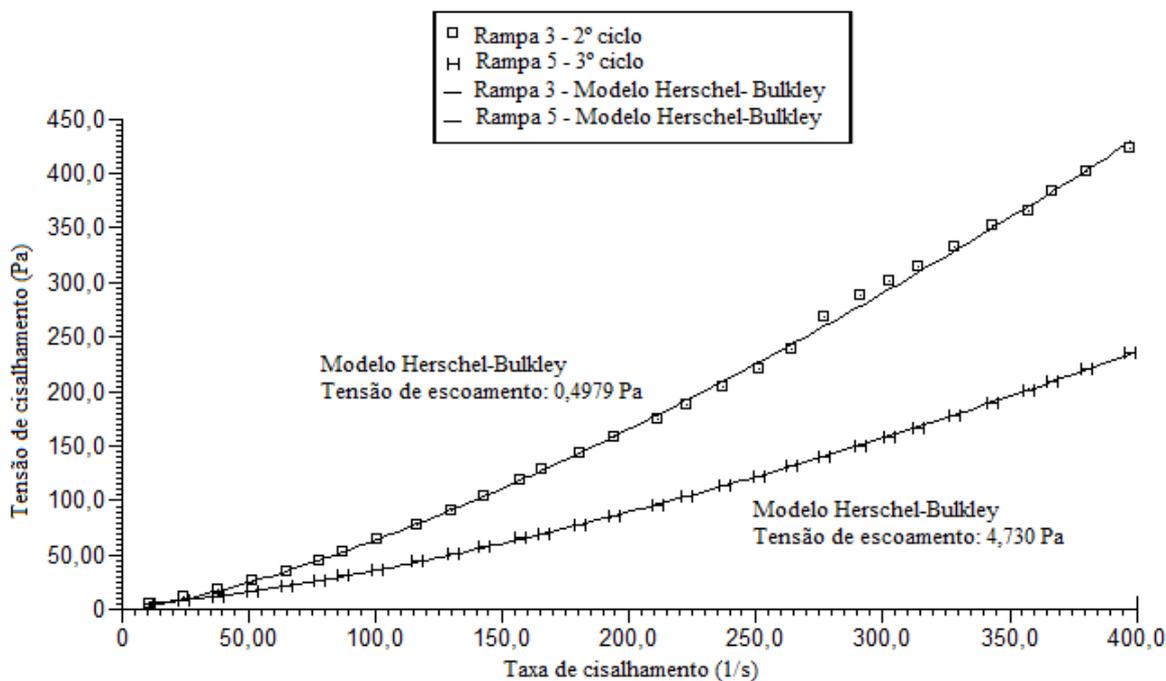


Figura 3.14 – Representação do método adotado para a determinação da tensão de escoamento nas rampas de ida.

Para ambos os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade) foram analisadas 400 rampas na etapa 1 e 80 rampas na etapa 2. Entre as duas etapas foram realizadas 240 projeções pelo modelo de Herschel-Bulkley para encontrar a tensão de escoamento das pastas. As rampas tiradas do segundo e terceiro ciclos estão mostradas no apêndice B.

### 3.4.2.2 Ensaio de reologia tipo fluxo rotacional – Etapa 1

Nessa etapa, o ensaio foi iniciado aos 10 minutos contados a partir da mistura dos materiais secos com a água. Esse tempo foi necessário para a execução do procedimento de mistura e colocação da amostra no equipamento. O tempo total de ensaio foi de 96 minutos para cada pasta. Esse tempo foi dividido em 10 determinações, com intervalo de quatro minutos entre uma determinação e outra, quando a amostra ficava em repouso, sem rotação no equipamento. Desta maneira, a última determinação foi iniciada aos 100 minutos. Esse procedimento é ilustrado na Figura 3.15.

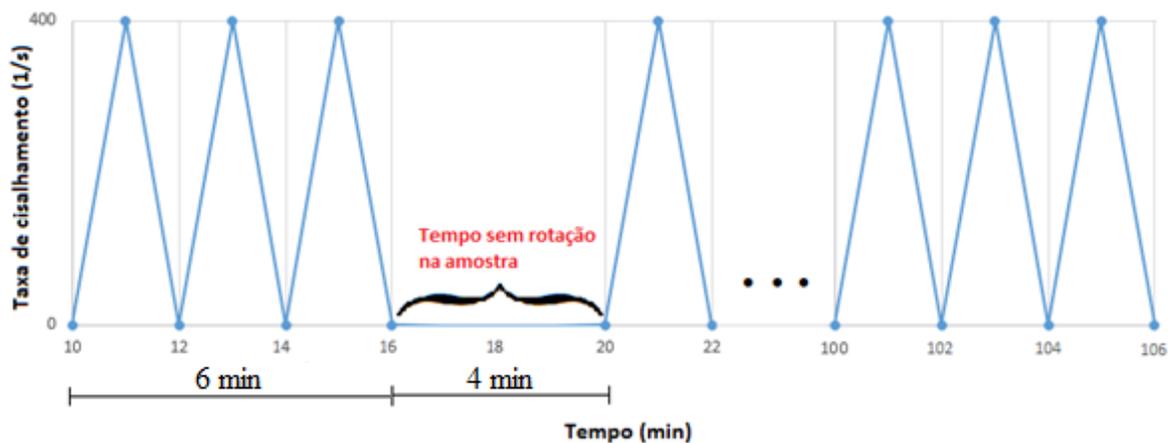


Figura 3.15 – Procedimento adotado para o ensaio reológico do tipo fluxo rotacional contínuo das pastas modificadas com o PSA A.

Outra característica deste ensaio foi a utilização da mesma amostra do princípio ao fim, ou seja, a amostra preparada, permanecia no equipamento para que fossem realizadas todas as dez leituras.

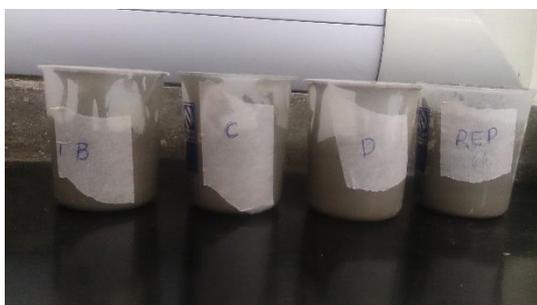
#### 3.4.2.3 Ensaio de reologia tipo fluxo rotacional – Etapa 2

Nesta etapa, as pastas apresentaram uma redução do teor de aditivo superplastificante para 2%, com exceção da pasta 0,30 – PSA A que permaneceu com 3% para efeitos de comparação. Isto foi possível por que todas as misturas desta etapa possuem relação  $a/c = 0,30$ , diferente da etapa 1 que possuía pastas com relação  $a/c = 0,25$ . Aqui o teor de 2% de aditivo superplastificante se mostrou suficiente, conferindo às pastas fluidez necessária para a realização do ensaio.

Neste ensaio foram realizadas quatro determinações no tempo (0, 2, 4 e 6h). Ou seja, além da redução do teor de aditivo, o tempo de ensaio foi aumentado para 6 horas (em relação à etapa 1).

Para este ensaio, preparou-se uma quantidade de pasta suficiente para coletar quatro amostras diferentes para cada determinação, Figura 3.16. Cada amostra após o ensaio, foi retirada e descartada. Essa mudança em relação ao ensaio anterior, busca evitar que a amostra ensaiada fique em constante agitação pelo equipamento o que reduz o efeito tixotrópico do material e, provavelmente, modifique os parâmetros reológicos da amostra. Antes das

amostras serem utilizadas, elas recebiam uma pré-mistura durante um minuto, com 500 rpm apenas, para homogeneizar a pasta que estava há duas horas em repouso.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.16 – (a) Amostras em repouso para conclusão de ensaio de reologia da segunda etapa; (b) pré-mistura por um minuto à 500 rpm antes de serem colocadas no reômetro e (c) amostra sendo colocada no equipamento para início de mais uma determinação.

#### 3.4.2.4 Ensaio reológico do tipo oscilatório

O ensaio oscilatório é utilizado para avaliar a cinética de hidratação dos materiais cimentícios e, assim, perceber se há qualquer alteração no processo de hidratação desses materiais.

O equipamento foi o mesmo utilizado para o ensaio de fluxo rotacional, AR G2, fabricado pela TA Instruments, com a mesma temperatura ( $23 \pm 2$  °C) e geometria ( $gap = 1$  mm), mas com uma programação própria para este ensaio. A fim de evitar perda da umidade da amostra ensaiada, foi colocado água acima da geometria superior do equipamento (Figura 3.10 – b) e, em seguida, coberto com um anteparo.

A finalidade deste ensaio é avaliar a consolidação dos materiais sem romper a estrutura de partículas, formada continuamente com o tempo, devido à aplicação de deformações pequenas, mantendo a estrutura em repouso. Foram utilizados como parâmetros, a amplitude de deformação de  $10^{-4}$ , frequência de 1 Hz e duração de 6 horas, conforme ilustrado na Figura 3.17.

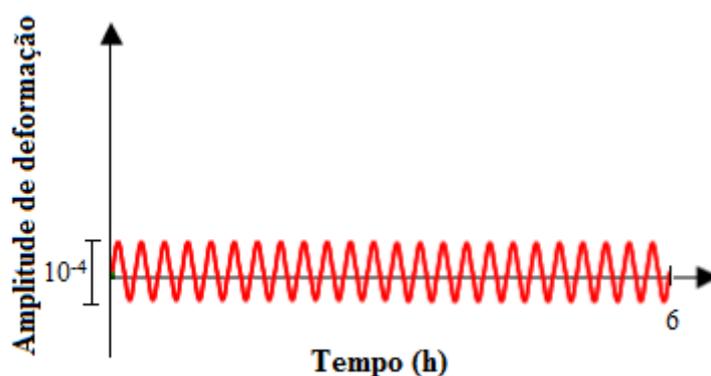


Figura 3.17 – Ilustração dos parâmetros do ensaio reológico do tipo oscilatório.

### 3.4.3 Ensaio de resistência à compressão

O ensaio para determinação da resistência à compressão das pastas foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (LEM/UnB).

Os traços utilizados nesta parte da pesquisa estão descritos na Tabela 3.3. Estes foram submetidos ao ensaio de compressão axial, nas idades de 7 e 28 dias.

A mistura das pastas seguiu a metodologia descrita no tópico 3.4.1, em seguida foram moldados corpos de prova prismáticos de 4 cm x 4 cm x 16 cm. A moldagem foi realizada em duas camadas, com 30 golpes na mesa de consistência (*flow table*), como mostrado na Figura 3.18. Foram moldados três corpos de prova por idade.



Figura 3.18 – Aplicação dos 30 golpes durante a moldagem dos corpos de prova prismáticos.

Completada a etapa de moldagem dos prismas, foi feito um acabamento na superfície exposta e, ainda nas formas, foram envoltos com papel filme para evitar a perda de umidade para o meio. No dia seguinte, os corpos de prova foram desmoldados e levados para câmara úmida e lá permaneceram submersos em compartimentos saturados de cal, até atingir a idade para o ensaio (7 e 28 dias).

Este ensaio foi realizado usando uma prensa da marca Dinateste com 100 toneladas de capacidade; a determinação do carregamento foi efetuada com auxílio de uma célula de carga com indicação digital, do Laboratório de Ensaio de Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (LEM/UnB). Na Figura 3.19 é mostrado o ensaio sendo executado.

Neste ensaio foram utilizados as duas metades de cada corpo de prova prismático de 4 x 4 x 16 cm. Foram moldados seis corpos de prova para cada mistura, três para os 7 dias e três para os 28 dias. Desta forma, o ensaio foi desenvolvido de acordo com a norma ABNT NBR 13279:2005 e realizado em 6 metades por idade.



Figura 3.19 – Realização do ensaio de resistência à compressão uniaxial.

## 4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados determinados no programa experimental, na seguinte sequência: caracterização dos polímeros superabsorventes, propriedades reológicas das pastas, foco principal desta pesquisa e, por fim a resistência à compressão das referidas pastas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SUPERABSORVENTES

Os ensaios de caracterização foram realizados nos quatro polímeros (A, B, C e D) estudados nessa pesquisa, com intuito de validar técnicas não convencionais para qualificação de PSA's.

#### 4.1.1 Granulometria a laser

Na Figura 4.1 são mostrados os resultados de granulometria a laser obtidos para os quatro PSA's.

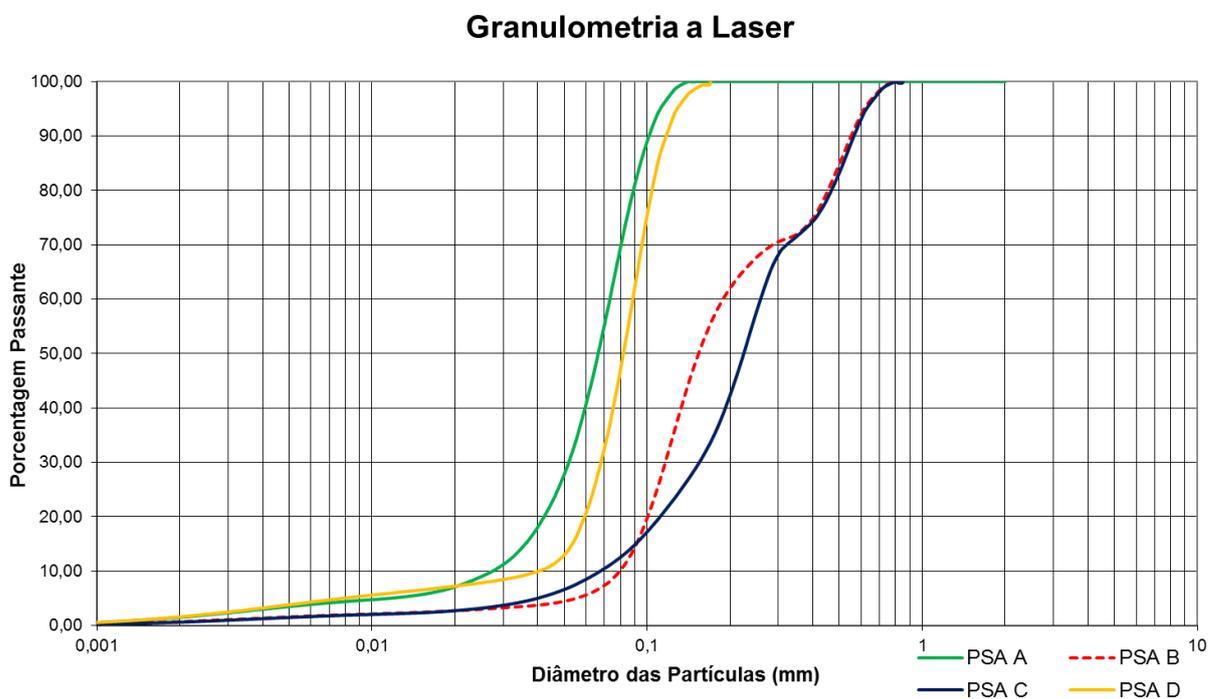


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica dos polímeros estudados.

As curvas apresentadas mostram dois tipos de distribuição granulométrica, permitindo classificar os PSA's ensaiados em duas formas: mais finos (A e D) e menos finos (B e C).

A diferença entre o tamanho e a distribuição das partículas desses PSA's (A, B, C e D) fica melhor visualizada pela comparação dos valores presentes na Tabela 4.1. A partir das curvas de distribuição granulométrica foram obtidos os parâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ . Os parâmetros  $D_{10}$  e  $D_{90}$ , estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro  $D_{50}$  está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ).

Tabela 4.1 – Resumo do ensaio de granulometria para o PSA's.

<b>Amostra</b>	<b><math>D_{10}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>D_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>D_{90}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
PSA A	27	66	102
PSA B	79	154	551
PSA C	67	224	565
PSA D	40	82	118

É possível observar que os polímeros menos finos (B e C) tem maior abrangência de diâmetros de partículas do que os polímeros mais finos (A e D). Os PSA's B e C possuem uma varredura de diâmetros mais ampla, indo de  $D_{10}$  com 79  $\mu\text{m}$  a  $D_{90}$  com 551  $\mu\text{m}$ , para o PSA B e de  $D_{10}$  com 67  $\mu\text{m}$  a  $D_{90}$  com 565  $\mu\text{m}$ , para o PSA C. O mesmo não foi observado para os PSA's A e D com uma varredura de diâmetros de  $D_{10}$  com 27  $\mu\text{m}$  a  $D_{90}$  102  $\mu\text{m}$ , para o PSA A e  $D_{10}$  com 40  $\mu\text{m}$  a  $D_{90}$  com 118  $\mu\text{m}$ , para o PSA D.

A granulometria do material pode ser definida em função do  $D_{50}$ , ou seja, quanto maior esse valor, maior serão as partículas da amostra ensaiada. Desta forma, a ordem crescente da dimensão das partículas dos polímeros é: A, D, B e C.

O PSA A estudado neste trabalho foi semelhante ao utilizado na pesquisa de Assmann (2013), mas em seu trabalho o resultado para a granulometria deste polímero ( $D_{50}$ ) foi de 130  $\mu\text{m}$ . Já o PSA B é semelhante ao polímero utilizado no trabalho de Schröfl *et al* 2012, porém em sua pesquisa o  $D_{50}$  foi de 324  $\mu\text{m}$ . A diferença entre as granulometrias pode ser atribuída ao ensaio realizado tanto por Schröfl *et al.* (2012) quanto por Assmann (2013), pois ambos utilizaram a técnica de peneiramento por jato de ar, esta quando utilizada em partículas muito finas, algo em torno de 40 $\mu\text{m}$ , é prejudicada pela aglomeração das partículas (CALDEIRA; CIMINELLI, 1998), o que não ocorre na técnica de granulometria a laser por

utilizar um líquido dispersante. Assim, o ensaio de granulometria a laser, utilizado nessa pesquisa, é mais preciso do que o ensaio de peneiramento por fato de ar. Isto permite dizer que as granulometrias para os outros dois polímeros (C e D) estão bem representadas.

Desta forma, o ensaio de granulometria a laser é uma técnica adequada para uso em polímeros superabsorventes, capaz de determinar a granulometria das partículas de maneira precisa e confiável.

#### 4.1.2 Microscópio Eletrônico de Varredura

Na Figura 4.2, são mostradas as imagens obtidas no MEV, com a mesma distância de trabalho (*work distance* –  $WD = 25\text{mm}$ ), para os PSA's A, B, C e D. As imagens dos polímeros estão na mesma escala.

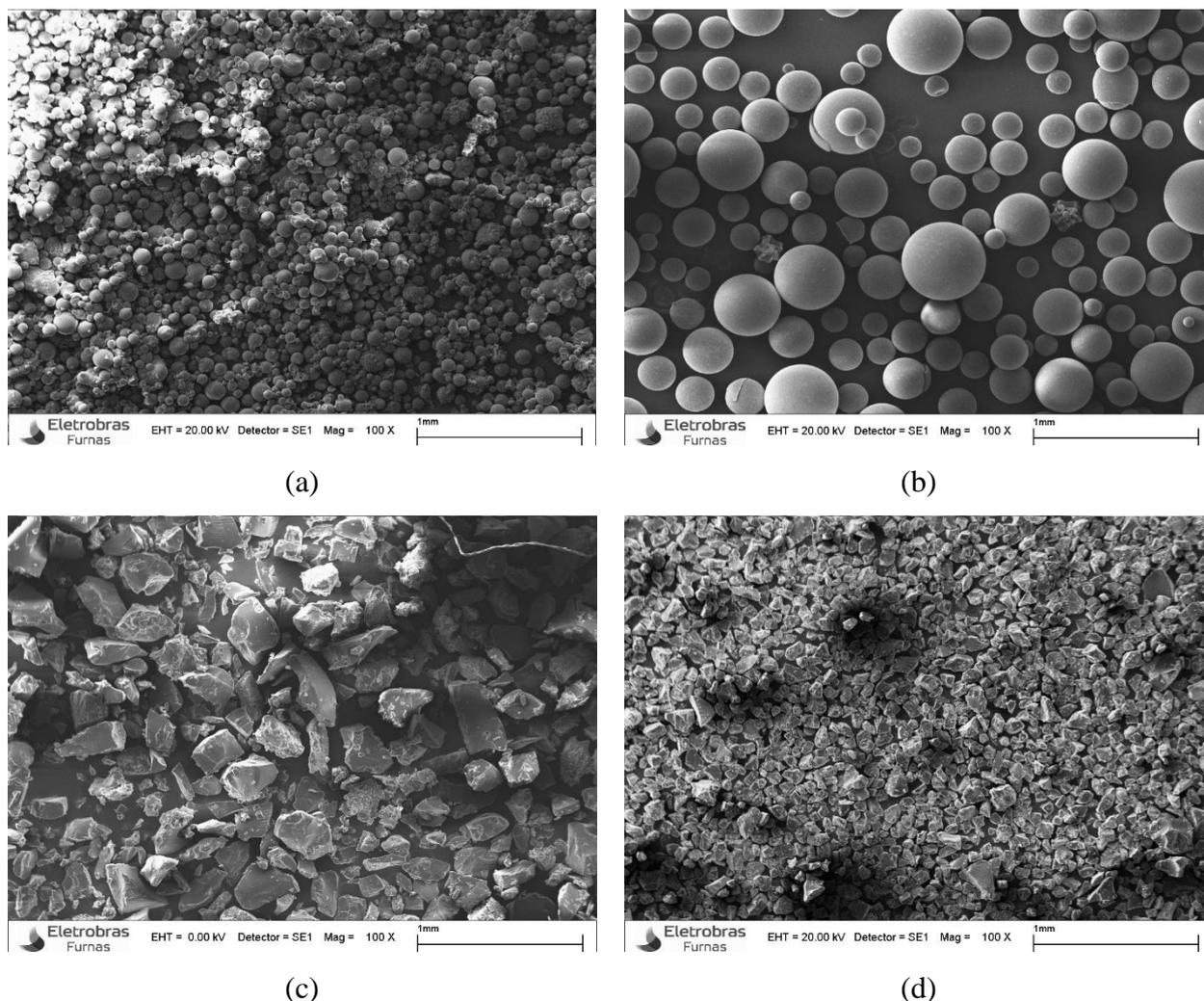


Figura 4.2 – Imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura para os quatro polímeros. (a) PSA A, (b) PSA B, (c) PSA C e (d) PSA D.

Comparando as imagens, percebe-se a técnica MEV permite analisar o tamanho dos PSA's de forma qualitativa, ou seja, afirmar qual polímero tem partículas maiores. Observa-se, assim, como na técnica de granulometria a laser, que existem a classificação para os PSA's: mais finos (A e D) e menos finos (B e C). Porém, não se consegue determinar a distribuição granulométrica.

Esta técnica também permite avaliar a forma das partículas. É possível perceber os dois métodos de produção destes polímeros. Os PSA A e B foram produzidos pelo processo de polimerização por suspensão inversa, pelo formato esférico de suas partículas. Por outro lado, os outros dois polímeros foram produzidos por polimerização por gel (ou polimerização por solução), PSA C e PSA D, pela forma granular de suas partículas.

Adicionalmente a técnica foi usada, também, para identificar os elementos químicos presentes em cada amostra de polímero, usando-se a microanálise semi-quantitativa pela Espectrofotometria por Energia Dispersiva (EDS). Nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, são mostradas, respectivamente as composições químicas para os PSA A, B, C e D. Como dito anteriormente, o processo de metalização foi realizado com ouro, o que causou o surgimento deste elemento nos espectrogramas.

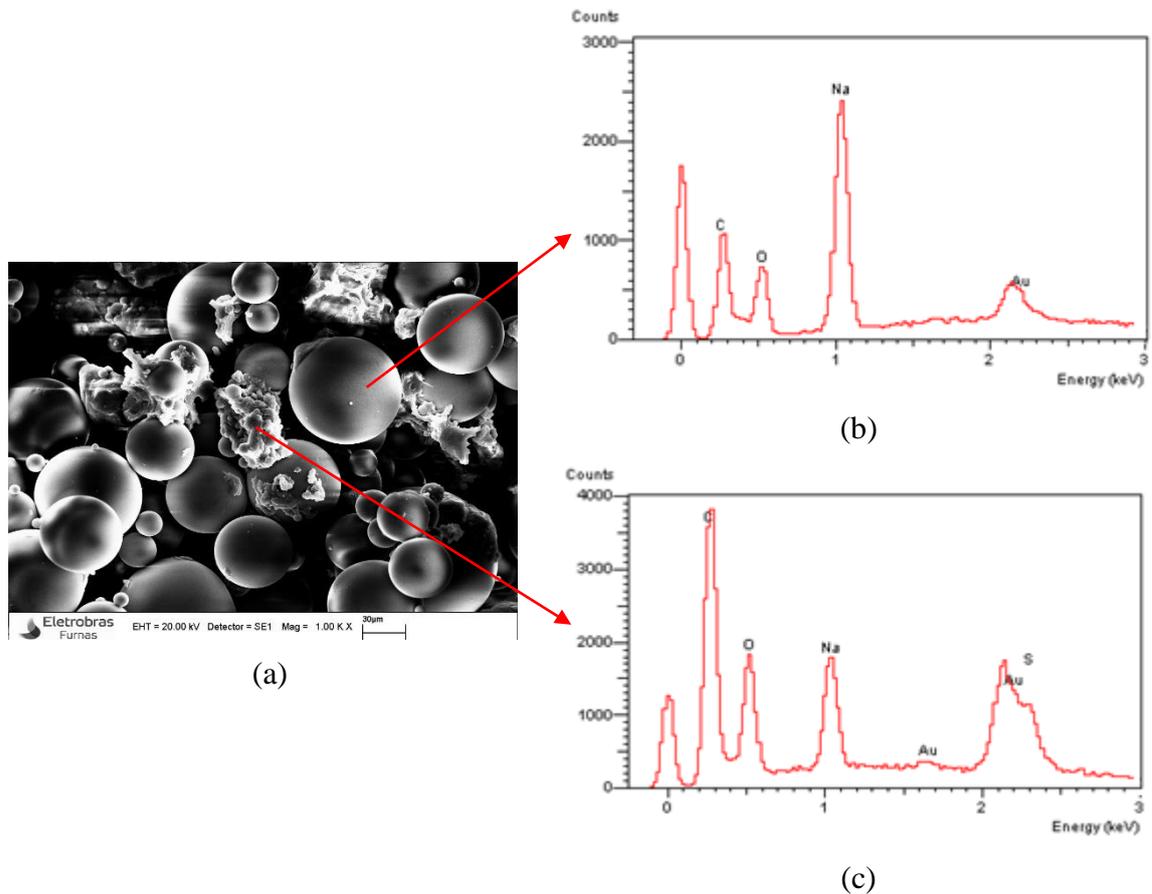


Figura 4.3 – Esquema representativo para composição química do PSA A. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula esférica e (c) espectrograma da partícula framboidal.

A partir desses espectrogramas é possível perceber que a composição química do PSA A numa partícula esférica é constituída por carbono (C), oxigênio (O) e sódio (Na). Já para a partícula com formato framboidal foi encontrado, além dos elementos encontrados na partículas esféricas, o enxofre (S). Acredita-se que esta mudança de composição química seja causada pelo processo de polimerização, onde partículas mais finas se aglomeram o que gera mudanças na estrutura das partículas.

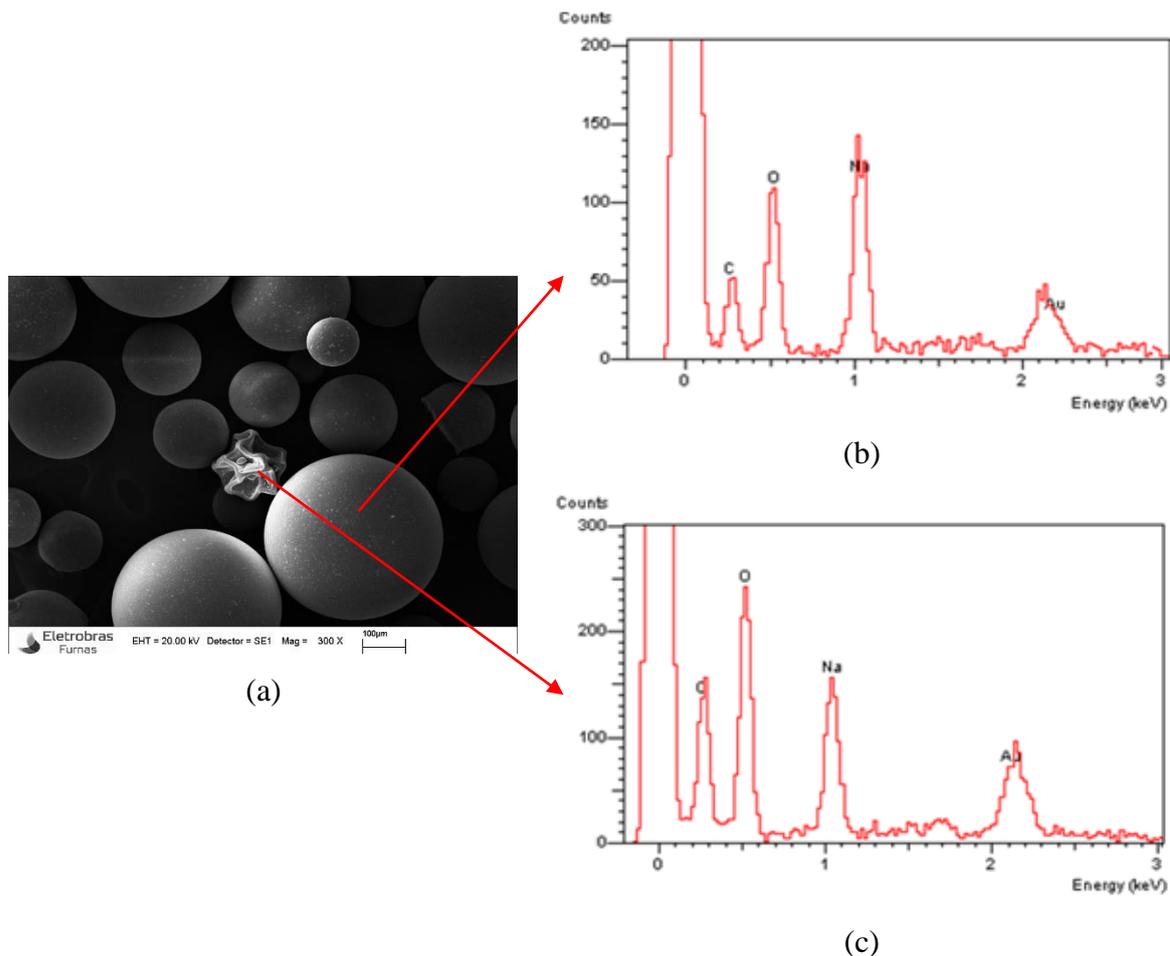


Figura 4.4 – Esquema representativo para composição química do PSA B. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula esférica e (c) espectrograma da partícula granular.

A composição química apresentada para o PSA B é composta por carbono (C), oxigênio (O) e sódio (Na). Para este caso, as partículas esféricas e framboidais não apresentaram composições químicas diferentes. Diferente do PSA A, o PSA B apresenta diâmetro bem superior o que pode ter influenciado na formação das partículas em formato de framboesas e, conseqüentemente, na composição química destas.

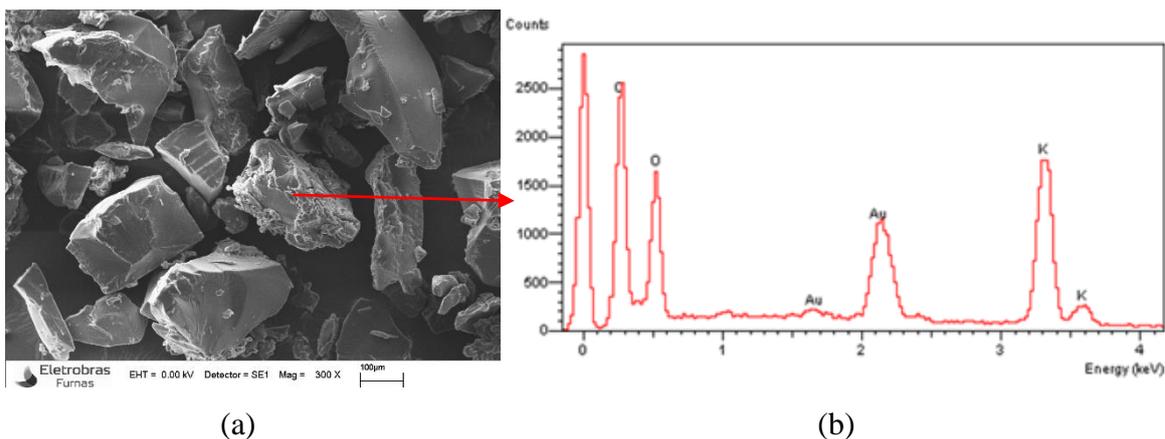


Figura 4.5 – Esquema representativo para composição química do PSA C. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula do polímero.

Por outro lado, o PSA C mostrou uma composição química formada por carbono (C), oxigênio (O) e potássio (K).

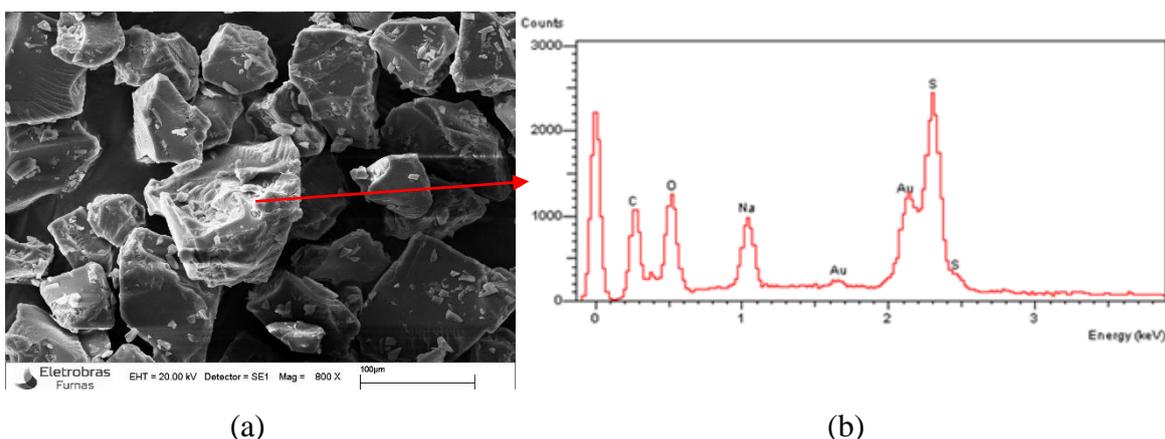


Figura 4.6 – Esquema representativo para composição química do PSA D. (a) imagem geral do polímero ampliada, (b) espectrograma da partícula do polímero.

Por fim, o PSA D apresentou uma composição química constituída por carbono (C), oxigênio (O), enxofre (S), sódio (Na). Pela semelhança apresentada entre as composições químicas dos PSA C e D, acredita-se que o processo de polimerização influencie na formação química dos polímeros, mas podem ocorrer variações após a formação das partículas, como a junção delas, causando mudanças em sua composição química.

A Tabela 4.2 mostra um resumo da composição química obtida para os quatro PSA's.

Tabela 4.2 – Composição química dos quatro PSA's.

<b>Amostra</b>	<b>Forma das partículas</b>	<b>Composição química</b>
PSA A	esférica	C, O e Na
	framboidal	C, O, Na e S
PSA B	esférica	C, O e Na
	framboidal	C, O e Na
PSA C	granular	C, O e K
PSA D	granular	C, O, Na e S

A técnica de MEV se mostrou satisfatória para análise do tamanho de amostra, porém de maneira qualitativa. Também foram obtidos bons resultados para definição das formas das partículas e, neste caso, auxiliando na determinação do processo de produção dos PSA's. Da mesma forma, a técnica foi adequada para determinar, qualitativamente, a composição química dos polímeros.

#### 4.1.3 Picnômetro

Este ensaio foi utilizado para determinação da massa específica dos PSA's. Na Tabela 4.3 consta os resultados médios para massa específica dos polímeros utilizados nesta pesquisa.

Tabela 4.3 – Massa específica dos polímeros superabsorventes.

<b>Amostra</b>	<b>Massa específica (g/ml)</b>
PSA A	1,456
PSA B	1,560
PSA C	1,486
PSA D	1,451

Buchholz and Graham (1998) *apud* Jensen (2011) em sua pesquisa adotaram 1,5 g/ml de massa específica para o polímero, porém sem ter feito ensaio. Alguns outros valores foram encontrados na literatura, segundo Manzano *et al.* (2015), outros pesquisadores adotaram valores semelhantes para os polímeros superabsorventes que estavam estudando, como Assmann (2013) com 1,4 g/ml e Jensen (2011) com 1,5 g/ml.

Assim, de acordo com os resultados obtidos na presente pesquisa, o ensaio de massa específica feito com o penta-picnômetro parece ser uma técnica eficiente e simples para mensurar esta propriedade, visto que a massa específica para os PSA's ficaram bastante próximas aos valores encontrados na literatura técnica.

#### 4.1.4 Cilindros graduados

Entre os diversos métodos para se determinar a capacidade de absorção dos PSA's em meio aquoso, como mostrado no Capítulo 3, o ensaio de cilindros graduados foi o escolhido para esta pesquisa, pela simplicidade de sua metodologia.

Na Tabela 4.4 são mostrados os resultados da absorção, em meio aquoso, nos quatro PSA's bem como os diâmetros médios.

Tabela 4.4 – Absorção no meio aquoso dos polímeros pelo método dos cilindros graduados e os resultados de  $D_{50}$ .

<b>Amostra</b>	<b><math>D_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Absorção (<math>\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{PSA}}</math>)</b>
PSA A	66	96
PSA B	154	146
PSA C	224	163
PSA D	82	179

Os PSA's A, B, C e D apresentaram, nessa ordem, um aumento gradual na capacidade de absorção de água no meio aquoso.

Confrontando-se os resultados de absorção e de granulometria, observa-se que não houve uma correlação linear entre as duas propriedades, ou seja, PSA's mais finos apresentando menor absorção de água e, PSA's menos finos, com maior absorção. De fato o PSA A (mais fino) apresentou menor absorção, entretanto o PSA C (mais grosso) não foi o que apresentou maior absorção. Segundo Assmann (2013), há uma tendência do aumento da capacidade de absorção de água com o aumento do tamanho das partículas secas. Isso pode ser explicado pela severidade dos íons de se difundir em maior profundidade na estrutura do polímero e na estrutura de ligação cruzada das próprias partículas.

Com exceção do PSA D, nos demais polímeros observou-se o comportamento mencionado por Assmann (2013). Entretanto, a diferença de absorção entre os polímeros pode ser associada a diversos fatores relacionados às suas características. Com a exceção do meio externo, igual para todos, podem ter influenciado nesta propriedade: a granulometria dos PSA's, a densidade da rede polimérica e a concentração de íons interna apresentada por cada PSA que, como visto pela técnica de MEV, possuem diferentes composições químicas.

Portanto, não apenas a granulometria afeta a capacidade de absorção de um PSA. O PSA D apresentou maior absorção em meio aquoso  $179 \text{ g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{PSA}}$ . Isto pode ser explicado por uma soma de características desse polímero como maior área superficial, maior concentração iônica e menor densidade de rede polimérica, mostrando que a granulometria e a absorção não necessariamente apresentam uma correlação direta.

Esteves (2010a) utilizou o mesmo polímero usado nesta pesquisa (PSA A) e, estudando cinco faixas de diâmetros diferentes deste polímero, encontrou uma relação não linear entre o tamanho de partículas e capacidade de absorção. Além disso, verificou a influência do tamanho das partículas secas sobre a velocidade de absorção. A relação entre a superfície e o volume aumenta com a diminuição do diâmetro das partículas secas, resultando numa maior velocidade de absorção.

O método dos cilindros graduados é uma técnica que apresenta resultados satisfatórios e vem sendo aplicada por pesquisadores como Esteves (2010a) e Jensen (2011) na determinação da absorção de polímeros. Além disso é de fácil realização e utiliza-se de equipamentos usuais em laboratórios de ensaios de materiais de construção.

#### **4.1.5 Espalhamento de argamassa – *Slump flow***

Os resultados dos espalhamentos das misturas com PSA e das misturas de referência, com diferentes quantidades de água, podem ser observados nas Figura 4.7, Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10 para PSA A, PSA B, PSA C e PSA D, respectivamente.

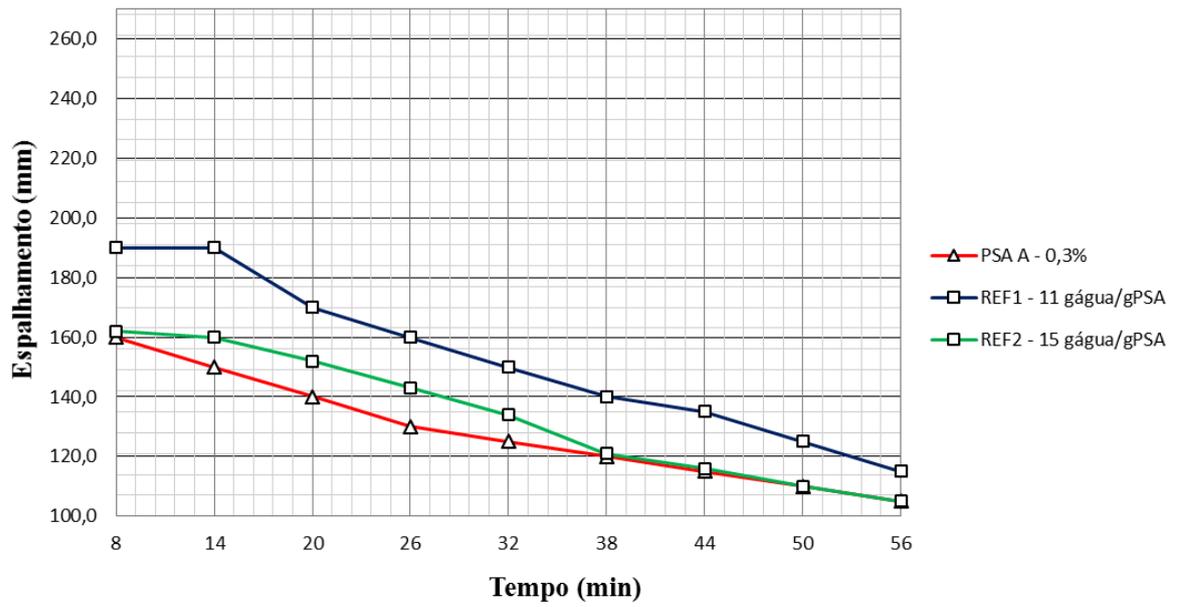


Figura 4.7 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA A.

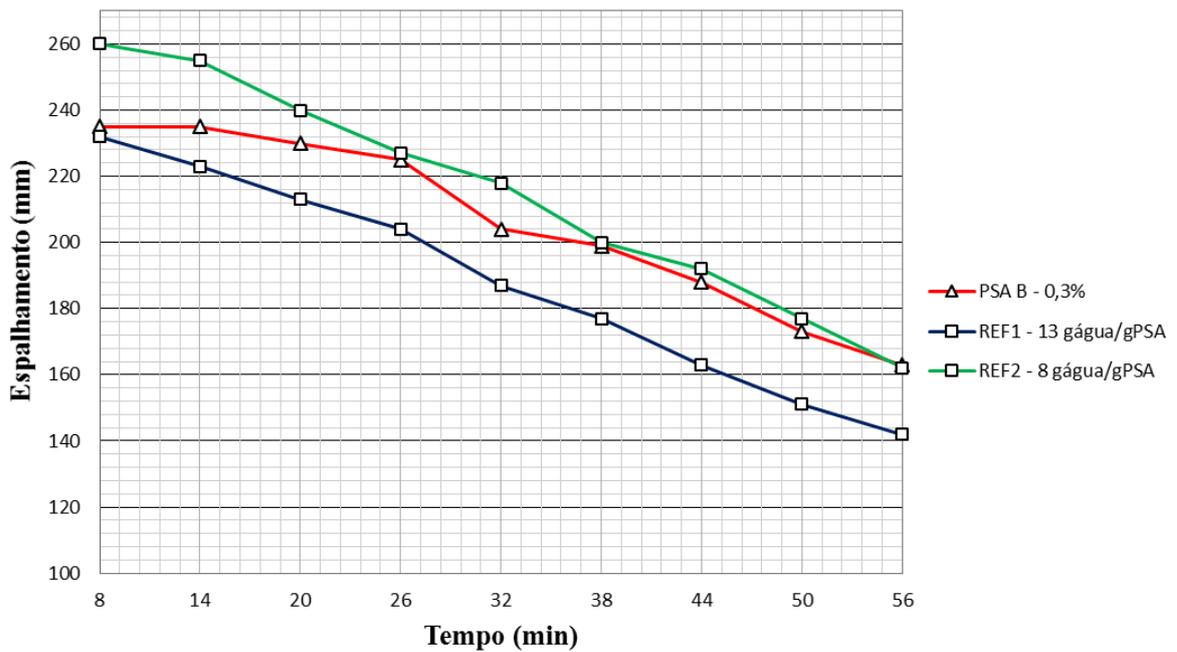


Figura 4.8 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA B.

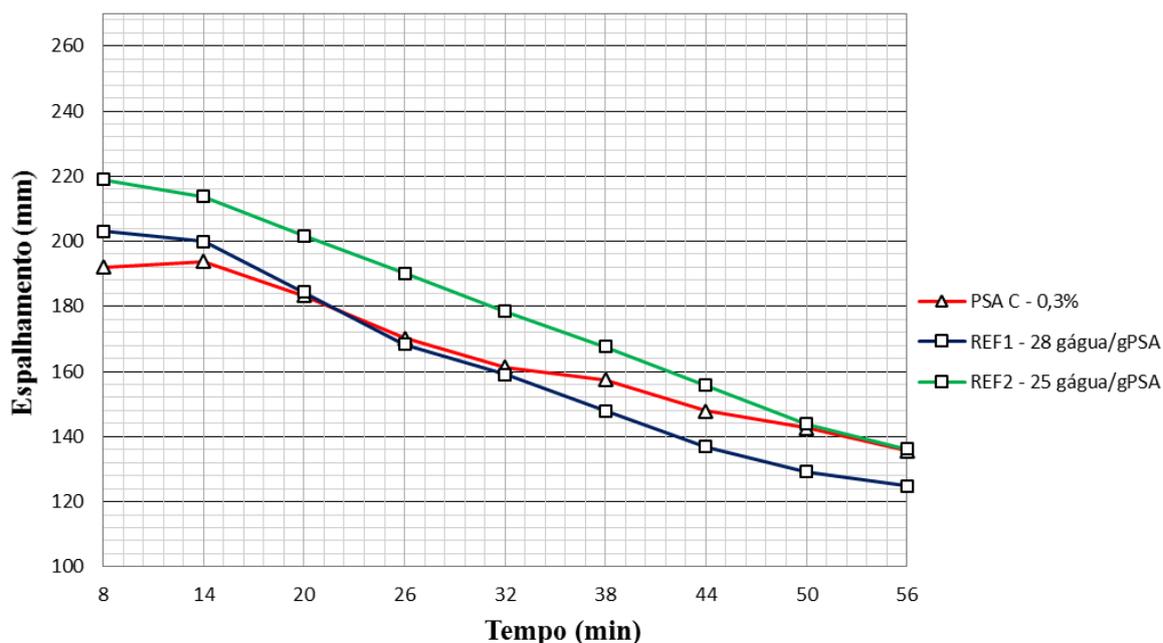


Figura 4.9 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA C.

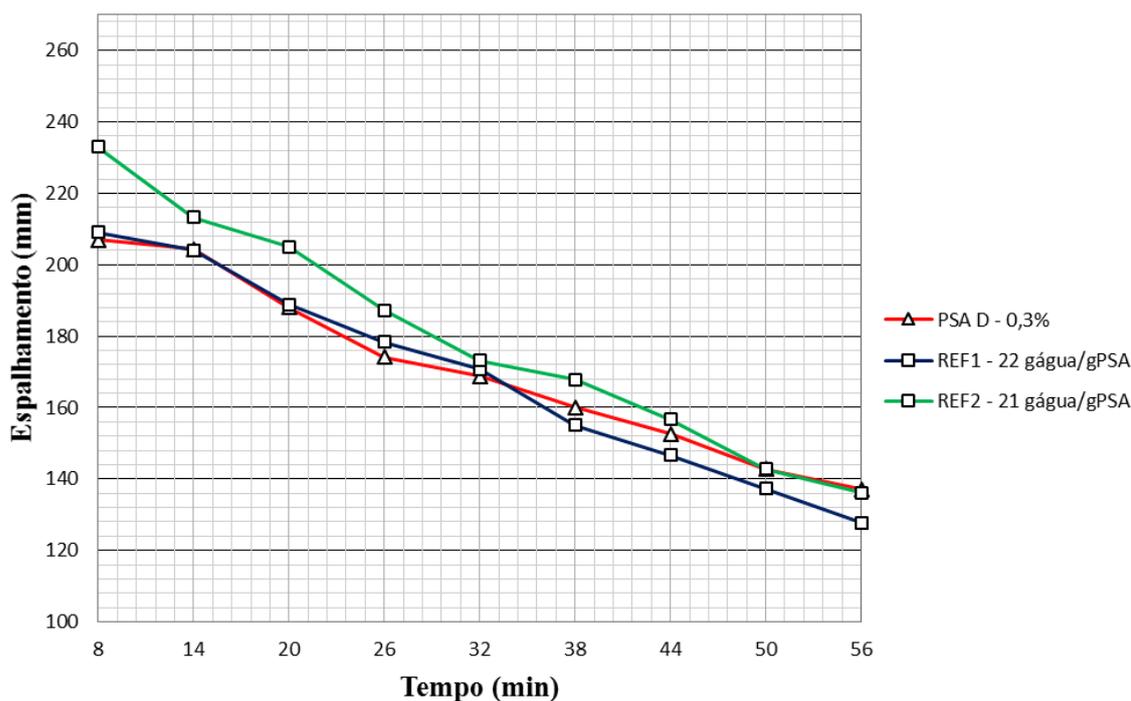


Figura 4.10 – Resultados dos espalhamentos ao longo do tempo para determinação da absorção do PSA D.

A comparação entre as curvas é feita na idade de 56 minutos, pois se estima que o polímero já absorveu o máximo de água que é capaz, assim presume-se que as argamassas possuem a mesma quantidade de água disponível para a mistura. As argamassas de referência estão

mostradas no gráfico com a unidade (g<sub>água</sub>/g<sub>PSA</sub>) que supõem-se ser a capacidade de água absorvida pelo PSA. Portanto, a mistura de referência (sem o polímero) teve sua quantidade de água reduzida em relação à mistura contendo PSA da quantidade que se estimou ser absorvida pela massa de polímero adicionada. Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados de absorção dos PSA's determinados experimentalmente por esta metodologia.

Tabela 4.5 – Capacidade de absorção de água dos polímeros em meio cimentício pelo método do espalhamento (*slump flow*).

<b>Amostra</b>	<b>D<sub>50</sub> (µm)</b>	<b>Absorção – Cilindros graduados (g<sub>água</sub>/g<sub>PSA</sub>)</b>	<b>Absorção – <i>Slump flow</i> (g<sub>água</sub>/g<sub>PSA</sub>)</b>
PSA A	66	96	15
PSA B	154	146	8
PSA C	224	163	25
PSA D	82	179	21

Comparando estes resultados com os obtidos no ensaio de cilindros graduados (absorção em meio aquoso), pode-se notar a diferença de uma ordem de grandeza entre os valores para as absorções. Isto já era esperado, pela influência que o meio causa nessa propriedade. Sabe-se que o transporte de água é regido por osmose, assim, a absorção só é interrompida quando existe o equilíbrio entre as concentrações, isto ocorre primeiro no meio cimentício, pela dissociação iônica que o cimento sofre ao entrar em contato com água, fazendo com que o polímero tenha menor capacidade de absorção.

Desta forma, os fatores que influenciam na absorção podem ter uma diferente interpretação a depender do meio no qual o PSA se encontre. Por exemplo, o PSA A no meio aquoso obteve a menor absorção entre todos os polímeros, já no meio cimentício foi superior ao PSA B. Nota-se que o PSA B é maior que o PSA A, o tamanho, para este caso, passa a atrapalhar na absorção, não pela capacidade de expansão, mas pelo menor tempo que o polímero tem para absorver água antes que as soluções atinjam o equilíbrio.

O PSA C, por ser o maior entre os PSA's, era esperado que acontecesse o mesmo efeito, porém sua absorção foi a maior no meio cimentício (Tabela 4.5). Isto pode ser explicado porque o PSA C aparenta ter uma elevada carga iônica em seu interior. Essa característica é capaz de elevar a capacidade de absorção de um polímero em meio cimentício, pois, quanto maior a concentração iônica, mais tempo de absorção o PSA tem até que ocorra o equilíbrio

com a solução externa. Por outro lado, este polímero também não atingiu a maior absorção em meio aquoso, ao que parece, pela densa cadeia de polímeros que porventura possua. Acredita-se que, para um PSA submerso em água, o controle da capacidade de absorção passa a ser dirigido pela densidade da cadeia de polímeros, pois uma vez que não há alteração da concentração na solução externa, será essa densidade responsável por limitar o crescimento do PSA e evitar seu rompimento, pelo aumento no módulo elástico do polímero.

Analogamente, o PSA D obteve a maior absorção em meio aquoso, no entanto, em meio cimentício teve desempenho inferior ao PSA C. É provável que o PSA D tenha em sua estrutura interna menores concentração de íons e densidade de cadeia polimérica. Porém mais estudos são necessários para essa afirmação.

Segundo Jensen e Hansen (2001a), a absorção depende da densidade da rede polimérica: os módulos elásticos aumentam e a capacidade de inchamento diminui com o aumento dessa densidade, ou seja, a energia livre elástica se opõe a inchaço do PSA por uma força de retração.

A técnica de espalhamento de argamassas (*Slump flow*) representa uma interessante metodologia de medição indireta, tendo em vista que é realizada diretamente com o PSA em ação no meio cimentício. Da mesma forma, utiliza equipamentos simples o que a torna ainda mais acessível, fazendo com que diversos autores, como Monnig (2005), Assman (2013) e Manzano *et al.* (2015), tenham usado essa técnica para determinar a absorção do polímero em meio cimentício.

## **4.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a etapa 1 e, posteriormente, os obtidos para etapa 2.

### **4.2.1 Etapa 1**

Nessa etapa do programa experimental, os ensaios foram realizados utilizando o PSA A, com a finalidade de avaliar dois efeitos nas propriedades reológicas das pastas de cimento:

- a influência do teor de PSA para uma dada relação a/c, ao longo do tempo;
- a influência da relação a/c para um dado teor de PSA, ao longo do tempo.

Na Tabela 4.6 são mostradas as dosagens das pastas utilizadas na etapa 1. Nos traços contendo PSA, a água de cura interna foi calculada considerando uma capacidade de absorção do polímero igual a 15 gramas de água por grama de polímero, conforme determinado experimentalmente no item 4.1.5.

Tabela 4.6 – Composição das pastas da etapa 1 para 100 g de cimento.

		Teor de PSA (%)	Cimento (g)	(a/c) <sub>básica</sub>	Água (g)	(a/c) <sub>i</sub>	Água de cura interna (g)	(a/c) <sub>Total</sub>	PSA seco (g)	Aditivo SP (%)	
<b>Etapa 1</b>	1	Ref-0,25	---	100,00	0,25	25,00	---	---	0,25	---	3,00%
	2	0,25-PSA A-0,3	0,30	100,00	0,25	25,00	0,045	4,50	0,295	0,30	3,00%
	3	Ref-0,30	---	100,00	0,30	30,00	---	---	0,30	---	3,00%
	4	0,30-PSA A-0,1	0,10	100,00	0,30	30,00	0,015	1,50	0,315	0,10	3,00%
	5	0,30-PSA A-0,2	0,20	100,00	0,30	30,00	0,030	3,00	0,330	0,20	3,00%
	6	0,30-PSA A-0,3	0,30	100,00	0,30	30,00	0,045	4,50	0,345	0,30	3,00%
	7	Ref-0,35	---	100,00	0,35	35,00	---	---	0,35	---	3,00%
	8	0,35-PSA A-0,3	0,30	100,00	0,35	35,00	0,045	4,50	0,395	0,30	3,00%
	9	Ref-0,40	---	100,00	0,40	40,00	---	---	0,40	---	3,00%
	10	0,40-PSA A-0,3	0,30	100,00	0,40	40,00	0,045	4,50	0,445	0,30	3,00%

#### 4.2.1.1 A influência do teor de PSA para uma dada relação a/c ao longo do tempo

Para avaliar o efeito do teor do PSA A nas propriedades reológicas das pastas (tensão de escoamento e viscosidade), foram fabricadas quatro pastas, sendo uma de referência e mais três com diferentes teores de PSA (0,1%, 0,2% e 0,3%). Todas as pastas apresentaram mesma relação  $a/c_{básica} = 0,30$  (Figura 4.11). Esses teores foram escolhidos após estudo prévio realizado nesse PSA por Silva *et al.* (2013) e Manzano (2014), para mitigar a retração autógena em microconcretos de elevada resistência quando delimitou-se o intervalo máximo e mínimo dos teores deste polímero.

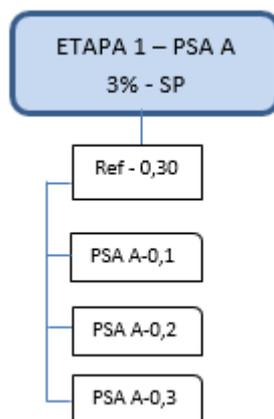


Figura 4.11 – Pastas fabricadas para avaliar a influência do teor de PSA nas propriedades reológicas da etapa 1.

As curvas de tensão de escoamento  $\times$  tempo e viscosidade  $\times$  tempo das pastas cimentícias de referência e modificadas com o polímero superabsorvente foram analisadas em função dos modelos reológicos expostos na Figura 2.23. No entanto, sabe-se que as curvas apresentadas nesta figura foram definidas para materiais não reativos e que não dependem do tempo, onde as curvas de aceleração e desaceleração são sobrepostas, não existindo área de histerese entre as mesmas.

A área de histerese é encontrada quando nos materiais tixotrópicos a curva de aceleração apresenta valores de tensão de cisalhamento superiores aos valores da curva de desaceleração e a área entre as curvas corresponde ao grau de tixotropia do material, sendo o inverso se o material apresentar reopexia.

Os comportamentos tixotrópico e reopético são conceitos aplicados, a rigor, a materiais não reativos e reversíveis e, assim, nenhum destes comportamentos poderia ser utilizado para avaliação reológica de materiais cimentícios, que a cada instante apresentam uma nova estrutura devido às reações de hidratação.

A respeito da observação anterior, costuma-se desconsiderar a reatividade do cimento durante a avaliação do ensaio reológico e, desta forma, materiais cimentícios podem apresentar qualquer um dos perfis de curvas apresentados na Figura 2.21, o qual será função do tipo de ensaio, do tempo de hidratação, da taxa de cisalhamento e, principalmente, da história de cisalhamento realizado sobre a amostra antes do ensaio, como o processo de

mistura. Desse modo, as curvas de aceleração e desaceleração foram analisadas separadamente e escolhido o modelo mais adequado para cada uma delas.

#### a) Viscosidade

Os valores determinados para a viscosidade foram coletados nas maiores taxas de cisalhamento, obtidos pela análise das curvas de comportamento reológico das quatro rampas, conforme descrito no tópico 3.4.2.1.

Na Figura 4.12 são apresentados os resultados de viscosidade  $\times$  tempo desde 10 minutos até 100 minutos para as quatro pastas da Figura 4.11. Cada ponto no gráfico corresponde à média de quatro pontos (ver Figura 3.11). Foram analisadas no total 160 curvas (4 pastas  $\times$  10 tempos  $\times$  4 curvas) para compor este gráfico.

Para as quatro curvas de evolução da viscosidade no tempo, observa-se que todas elas, com ou sem o PSA, apresentaram o mesmo comportamento. Nos primeiros 50 minutos possuem uma queda mais intensa nos valores deste parâmetro, seguidos por um decréscimo menos acentuado ou estabilização desses valores até o final do ensaio. Essa redução da viscosidade com a manutenção da taxa aplicada ao longo do tempo é um indício de que essas pastas possam ter comportamento tixotrópico.

As barras verticais representadas em cada curva ao longo do tempo, na Figura 4.12, são os desvios-padrão, ou seja, uma medida que mostra o quanto os quatro valores utilizados distam da média. Deste modo, é possível perceber a pequena variabilidade entre esses valores, constatando a boa precisão e a boa repetitividade, para avaliação da viscosidade por meio deste ensaio.

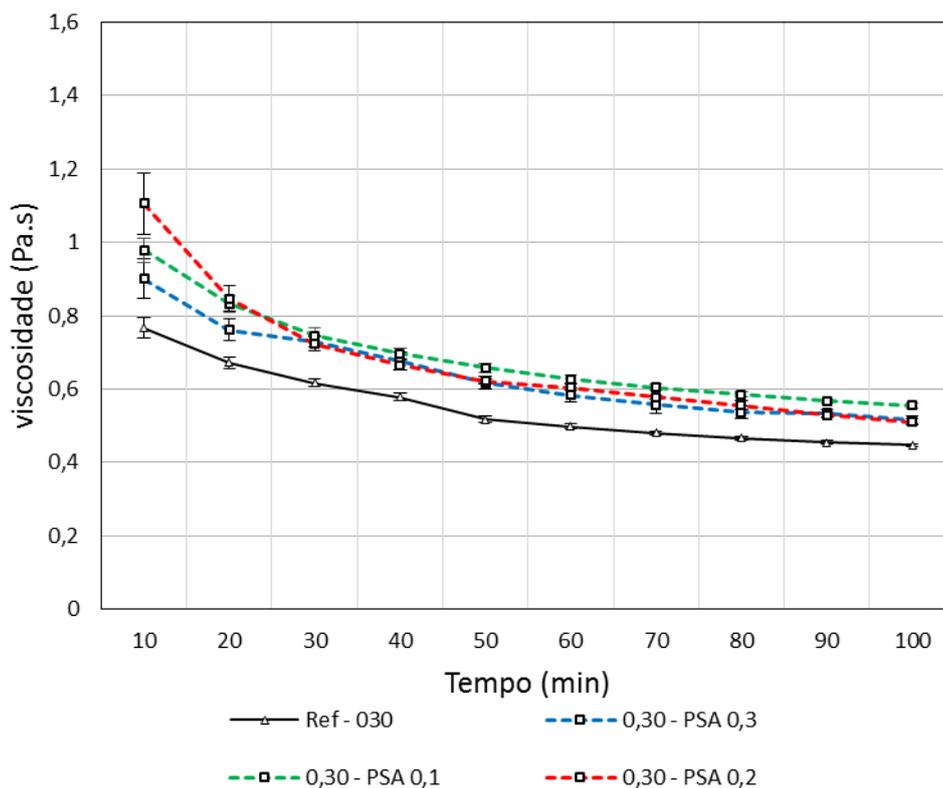


Figura 4.12 – Resultados médios de viscosidade para o traço de referência e os traços contendo diferentes teores de PSA A.

A redução da viscosidade ao longo do tempo não era esperada, pois, no caso de materiais cimentícios é comum haver o aumento das propriedades reológicas motivado pelo avanço das reações de hidratação. Sabe-se que à medida que a hidratação do cimento avança, as forças de aglomeração aumentam, principalmente pelo aumento da força iônica e pela formação dos produtos hidratados, sendo suficiente para promover o aumento da viscosidade do material (BETIOLI, 2007).

A presença do PSA A, nos teores usados nessa pesquisa, não foi capaz de alterar o efeito tixotópico encontrado. Mas quando analisados os valores de viscosidade da pasta de referência com o das pastas contendo o polímero, percebe-se que o PSA causou um ligeiro aumento na viscosidade, como pode ser observado na Figura 4.12. Mesmo que, para fins de engenharia, esses fluidos sejam do mesmo tipo e com as mesmas características, por apresentarem valores de viscosidade numa mesma ordem de grandeza, foi possível diferenciar as curvas. Observa-se, ainda na Figura 4.12, que, em todos os pontos, a pasta de referência apresentou valores menores de viscosidade em relação aos outros traços,

chegando a 40 % a diferença entre os traços com teor de 0,2% de PSA e o de referência, indicando que o PSA parece influenciar na viscosidade.

Por outro lado, os baixos teores de PSA utilizados nessa pesquisa, não demonstraram influência entre si, não permitindo uma correlação entre teor e alteração da viscosidade de modo que eles apresentaram comportamento muito próximos entre si. É possível que em teores mais elevados o PSA possa tornar a pasta mais viscosa e tornar evidente o efeito que venha a desempenhar. Porém, nesses teores baixos, usualmente estudados para mitigar a retração autógena, não causaram alterações expressivas na viscosidade. É provável que a fluidez das pastas seja responsável por não permitir as alterações a ponto do reômetro captar neste tempo de ensaio, para essa metodologia aplicada.

A respeito do uso prático dessas pastas, é possível perceber, pela tixotropia apresentada, que elas são de fácil aplicação, pois precisam de pouca energia para serem bombeadas, injetadas ou mesmo projetadas.

#### b) Tensão de escoamento

A determinação dos valores de tensão de escoamento foram realizadas a partir da média entre quatro pontos obtidos, como descritos no tópico 3.4.2.1, porém o comportamento deste parâmetro não apresentou a baixa variabilidade observada para a viscosidade. Ao contrário, os dois resultados das rampas de ida e os dois da rampa de volta mostraram-se bastante dispersos razão pela qual resolveu-se apresenta-los separadamente.

Na Figura 4.13, são apresentados, separadamente, os valores médios determinados pelas rampas de ida e pelas rampas de volta. Desta forma, com a elevada diferença entre eles, é possível perceber que uma análise com média e desvio padrão considerando os quatro pontos (das rampas de ida e de volta) não seria representativa.

Algumas curvas tanto de ida, quanto de volta, apresentaram comportamento atípico, exibindo valores negativos para tensão de escoamento, o que fisicamente é impossível. Nesses casos foram adotados o valor zero.

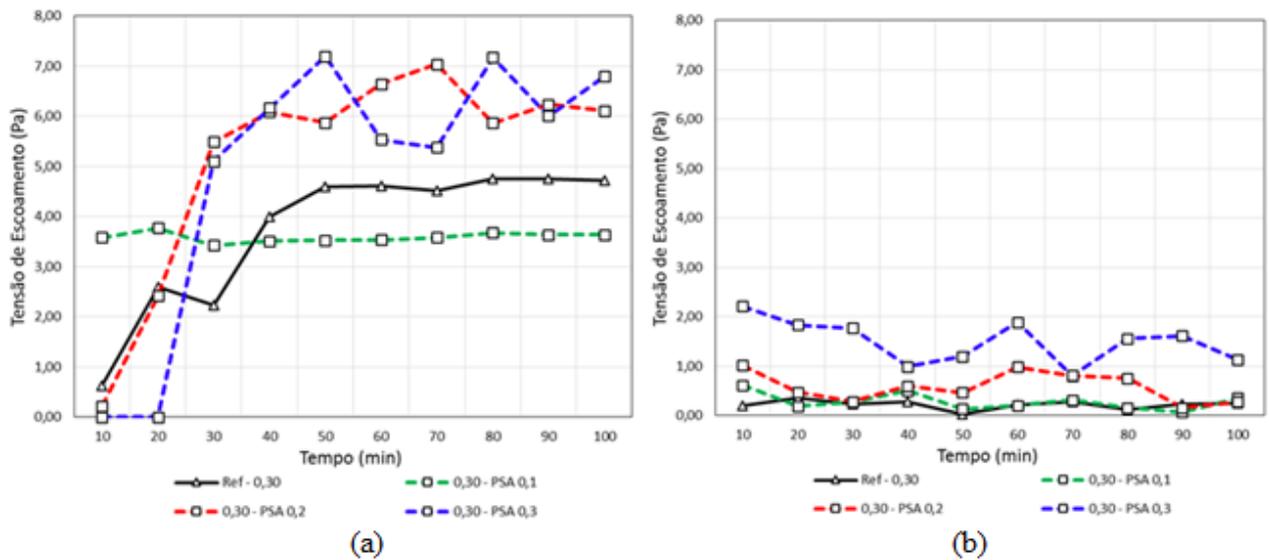


Figura 4.13 – Resultados médios de tensão de escoamento para o traço de referência e os traços contendo diferentes teores de PSA obtidos: (a) pelas rampas de ida e (b) pelas rampas de volta.

Os valores da tensão de escoamento encontrados pelas rampas de ida são expressivamente superiores aos encontrados pelas rampas de volta, o que confirma o observado no tópico referente à viscosidade: as pastas tem propriedades tixotrópicas, ou seja, diminuição dos parâmetros reológicos com a manutenção da taxa, ao longo do tempo.

Essa diferença aconteceu em todas as pastas desta etapa. Isso fez com que a tensão de escoamento fosse avaliada de forma diferente do proposto inicialmente. Os valores utilizados para análise da tensão de escoamento desta pesquisa, foram os determinados somente pelas duas rampas de ida em cada determinação. A escolha desta análise foi baseada na definição de tensão de escoamento: tensão necessária para que o material entre em fluxo. Essa é a situação que a amostra se encontra antes de iniciar a rampa de ida (aceleração), ou seja, em repouso. Na rampa de volta (desaceleração), ao ser determinada a tensão de escoamento, o material está submetido a alguma taxa e, portanto, já está em fluxo.

Não há consenso para este ensaio na literatura, foram encontradas diversas formas de determinação da tensão de escoamento. Para Betioli (2007) e Sato *et al.* (2013), os valores da tensão de escoamento são retirados a partir da rampa de ida. Já Romano (2013), Mechtcherine *et al.* (2015) e Secrieru (2016) assumem as rampas de volta na determinação da tensão de escoamento.

A Figura 4.13 – a) mostra os resultados de tensão de escoamento obtidos com valores da ida, como definido para análise deste parâmetro reológico.

Este tipo de ensaio apresentou baixa regularidade nos valores encontrados para tensão de escoamento, não permitindo uma percepção da ação do polímero seja comparando a pasta de referência com as demais contendo o PSA, ou mesmo, apenas as que contem PSA entre si. Isto pode ter sido causado pela elevada fluidez das pastas, contendo 3% de aditivo superplastificante, o que parece impedir uma boa sensibilidade da tensão de escoamento, por parte do equipamento, na metodologia realizada.

Desta forma, resolveu-se não avaliar a tensão de escoamento para a outra análise, ainda nesta etapa, contendo apenas o PSA A. Porém na segunda etapa, com a redução do teor de aditivo superplastificante, uma nova análise será feita deste parâmetro reológico, visando identificar alguma influência dos PSA's ampliada pelo menor teor do aditivo usado.

No que se refere à aplicação prática, esta pasta mostrou, pela tixotropia apresentada, que é um material fácil de se trabalhar pelas baixas energias exigidas. Porém, esse comportamento reológico associado aos baixos valores da tensão de escoamento indicam que essa pasta pode apresentar problemas de aderência ao ser projetada numa parede, pois essa agitação pode reduzir a tensão de escoamento (tixotropia) a tal ponto que essa pasta comece a escoar pela parede na qual foi projetada.

#### 4.2.1.2 A influência da relação a/c para um dado teor de PSA ao longo do tempo

Para avaliar o efeito da relação a/c nas propriedades reológicas de pastas de alta resistência (viscosidade e tensão de escoamento) ao longo do tempo, foram fabricadas oito pastas variando-se a relação a/c (0,25; 0,30; 0,35 e 0,40) e mantendo-se o teor de PSA fixo em 0,3% (Figura 4.14). Essas relações foram escolhidas porque as pastas são de alta resistência.

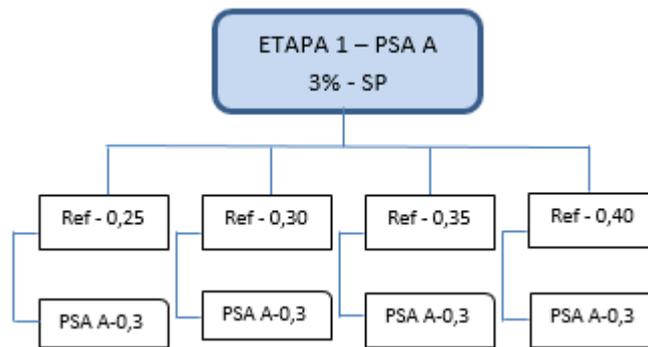


Figura 4.14 – Pastas fabricadas para avaliar a influência de diferentes relações a/c e um mesmo teor de PSA A nas propriedades reológicas da etapa 1.

a) Viscosidade

Na Figura 4.15 são apresentados os resultados de viscosidade  $\times$  tempo para as oito pastas da Figura 4.14, ao longo do tempo.

A magnitude encontrada para as relações a/c (de 0,25 a 0,40) desta análise, foi condizente com a anterior (Figura 4.12), onde os valores de viscosidade para as pastas ensaiadas (relação a/c = 0,30 e 3% de aditivo superplastificante) foram de aproximadamente 1 Pa.s.

É possível perceber que o polímero superabsorvente influencia na viscosidade. Observa-se que, para uma mesma relação a/c, a pasta contendo PSA apresentou aumento deste parâmetro quando comparada com a referência. Este efeito se mostrou mais intenso à medida que a relação a/c diminuiu, podendo indicar uma maior influência do PSA em menores valores de viscosidade.

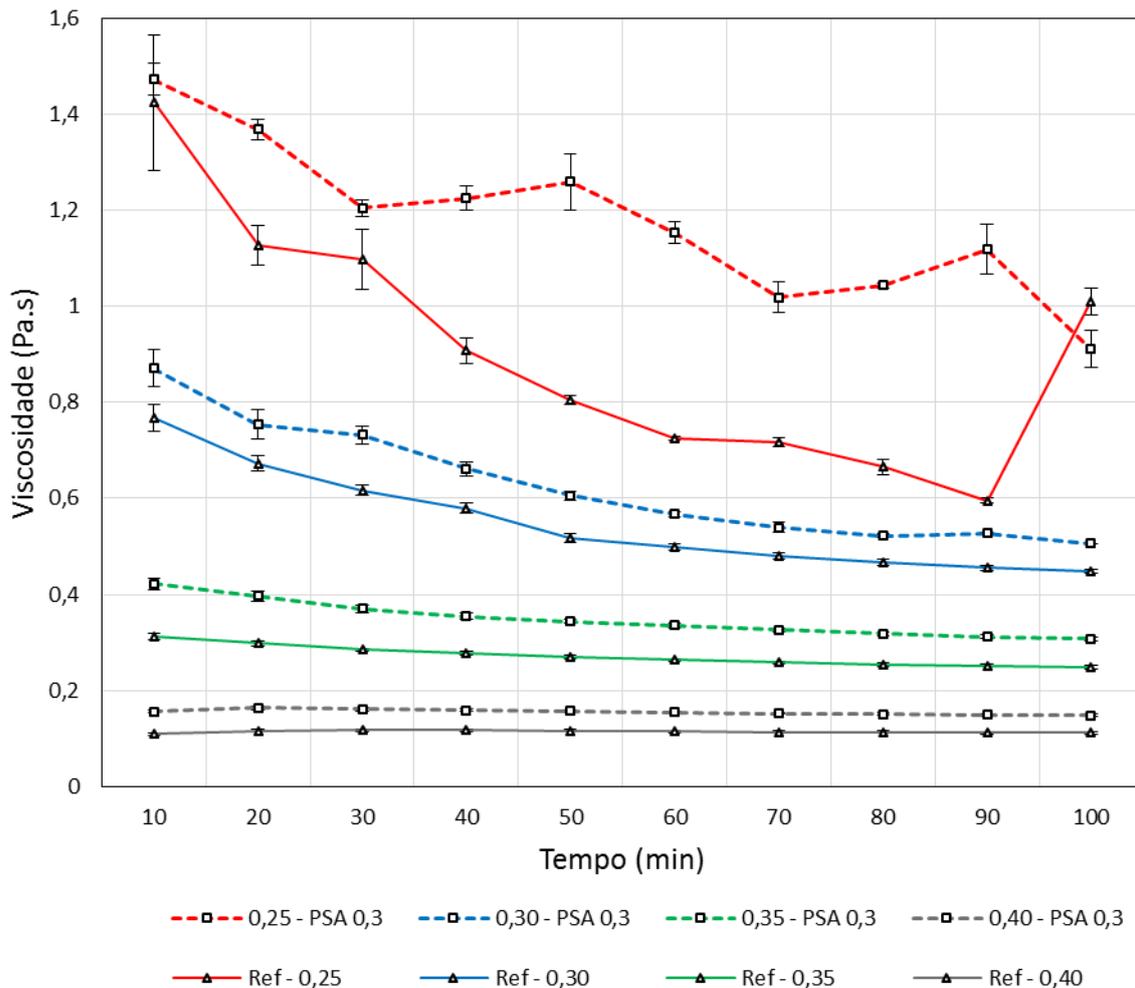


Figura 4.15 – Resultados médios da viscosidade plástica para os traço de referência e os traços com teor de PSA A fixo com diferentes relações a/c.

Porém, para a viscosidade, maior que o efeito do polímero é o efeito da relação a/c, mostrando uma influência ao ser variada. Observa-se que a relação a/c = 0,25 apresentou viscosidade de 1,4 Pa.s aos 10 min de ensaio. À medida em que a relação a/c aumentou, a viscosidade decresceu de forma expressiva, chegando a valores próximos de 0,1 Pa.s, para a relação a/c = 0,40. Uma mudança de uma ordem de grandeza, indica que essas pastas (relação a/c = 0,25 e 0,40), possuem comportamentos distintos quanto à viscosidade.

Este comportamento era esperado, pois quanto menor o conteúdo de água existente na mistura, menor será a quantidade de água livre para o movimento das partículas sólidas formadas, o que acarreta no aumento da viscosidade do material.

O equipamento utilizado com a metodologia empregada, não mostrou boa sensibilidade com o aumento da fluidez das pastas. Nota-se a redução de variabilidade nos valores de

viscosidade à medida que a relação a/c aumenta e, as pastas com maior quantidade de água (relação a/c = 0,40) permaneceram com a viscosidade constante ao longo dos 100 minutos de ensaio.

Também foi possível observar o efeito tixotrópico presente em todas essas pastas, ou seja, diminuição da viscosidade com a permanência da taxa de cisalhamento aplicada ao longo do tempo. Para explicar a causa deste efeito, começou-se a investigar o teor elevado do aditivo superplastificante e as características de execução do ensaio.

#### 4.2.1.3 Ensaios complementares

Algumas hipóteses foram levantadas a respeito do comportamento tixotrópico das pastas. Uma delas foi a influência das características de realização do ensaio, onde foi utilizada uma só amostra de cada pasta para a realização de todas as determinações, ou seja, as rampas de ida (aceleração) e de volta (desaceleração), ao longo de 100 minutos. Sabendo que o intervalo entre o fim de uma determinação e o início de outra durou quatro minutos, acreditava-se que, o pouco tempo de repouso (quatro minutos) a qual a amostra foi submetida, possa ser responsável por impedir a consolidação da estrutura das pastas, causando a redução de seus parâmetros reológicos.

Outra hipótese para a explicação desse comportamento foi o elevado teor do aditivo superplastificante usado (3% em relação a massa de cimento). Mechtcherine *et al.* (2015), utilizando 2% do mesmo aditivo superplastificante usado nessa pesquisa, relataram que os parâmetros reológicos de suas argamassas decresceram ao longo do tempo e atribuíram este comportamento ao alto teor de aditivo utilizado. Ainda segundo os pesquisadores, este efeito causado pelo aditivo é recorrente na literatura.

Desta maneira, com o teor elevado de 3% de aditivo superplastificante e a constante agitação submetida à amostra pelo procedimento do ensaio adotado nesta etapa da pesquisa, acreditava-se que essas características estariam retardando a formação dos produtos hidratados, adiando o início de pega. Isso motivou a realização de um ensaio oscilatório para observar a evolução da componente elástica ( $G'$ ) e, assim, perceber se isso de fato estava ocorrendo.

O ensaio oscilatório foi feito na pasta de referência (com relação a/c = 0,30, contendo 3% de aditivo superplastificante, sem adição de polímero superabsorvente) foi aplicada uma

deformação de  $10^{-4}$  rad, uma frequência de 1Hz, durante 6 horas, período bem superior aos 100 minutos do ensaio de fluxo rotacional, para avaliar o desenvolvimento da componente elástica ( $G'$ ). Na Figura 4.16 é apresentado o resultado desse ensaio. Nota-se que não houve o início de pega até às 6 horas, evidenciando que o tipo do procedimento do ensaio não é o causador deste efeito e sim o aditivo superplastificante que, mesmo sendo de pega normal, na dosagem utilizada, causou retardo na pega. Exceto nos minutos iniciais, a componente  $G'$  não apresentou um crescimento acentuado ou qualquer mudança brusca em seu comportamento, gerado pela maior taxa de hidratação. Segundo Schultz e Struble (1993), um aumento intenso nos valores de  $G$ , ocorre devido à maior taxa de reação de hidratação.

Manzano (2014), ao determinar o tempo de transição suspensão-sólido (tempo zero) em um microconcreto de referência (relação a/c = 0,30), contendo 2,6% do mesmo aditivo SP, encontrou o tempo de 7 horas e 54 minutos, corroborando com o resultado encontrado nesta pesquisa, onde às 6 horas a pasta ensaiada não iniciou a pega, como visto na Figura 4.17.

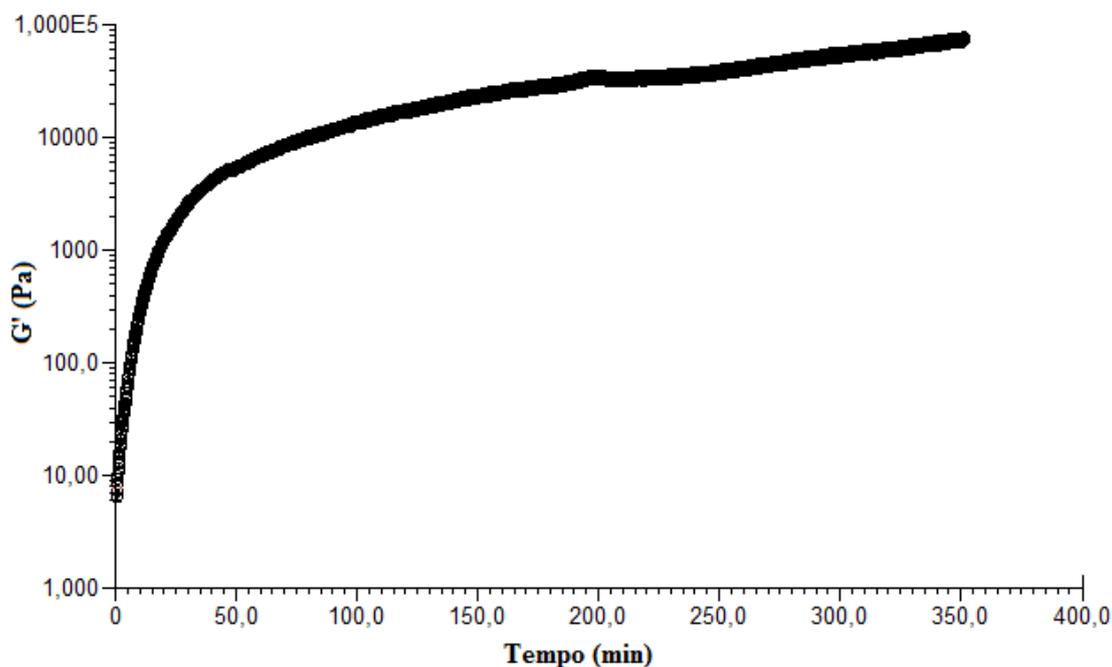


Figura 4.16 – Evolução das componentes elástica ( $G'$ ) obtida a partir do ensaio reológico do tipo oscilatório.

Observando a Figura 4.16, resultado da presente pesquisa, nos primeiros 35 minutos, aproximadamente, há um rápido crescimento de  $G'$  devido à aglomeração intensa gerada pelo aumento da força iônica da suspensão com a dissolução das fases anidras.

Após este período, a taxa de crescimento de  $G'$  diminui, apresentando um aumento linear em relação à escala logarítmica. Esta diminuição na taxa de crescimento dessa componente indica que, durante este período, acima de 40 minutos, o fenômeno de consolidação é mais lento. Esse quadro se mantém por todo o ensaio, impedindo o surgimento de uma maior taxa de reação de hidratação, o que confirma a interferência do aditivo superplastificante no início de pega.

Desta forma, foi estabelecida a realização de uma segunda etapa de ensaios reológicos com um teor menor de aditivo superplastificante. Estabeleceu-se o teor de 2% procurando minimizar o efeito causado pelo aditivo SP na formação de uma estrutura interna nas misturas feitas. Também foi ampliado o tempo de ensaio para seis horas com quatro determinações espaçadas em duas horas cada uma. Em toda determinação, uma amostra nova foi utilizada da mesma mistura realizada inicialmente.

#### 4.2.2 Etapa 2

Nessa etapa do programa experimental foram utilizadas 6 pastas, (Tabela 4.7). Os ensaios de fluxo rotacional foram realizados para avaliar a influência da adição dos quatro tipos de PSA's (A, B, C e D) nas propriedades reológicas, para uma mesma relação  $a/c_{total}$ .

Tabela 4.7 – Composição das pastas da etapa 2 para 100 g de cimento.

		Teor de PSA (%)	Cimento (g)	$(a/c)_{básica}$	Água (g)	$(a/c)_i$	Água de cura interna (g)	$(a/c)_{Total}$	PSA seco (g)	Aditivo SP (%)	
<b>Etapa 2</b>	1	Ref-0,30	---	100,00	0,30	30,00	---	0,30	---	2,00%	
	2	0,30-PSA A	0,333	100,00	0,30	30,00	0,05	5,00	0,350	0,333	2,00%
	3	0,30-PSA B	0,625	100,00	0,30	30,00	0,05	5,00	0,350	0,625	2,00%
	4	0,30-PSA C	0,200	100,00	0,30	30,00	0,05	5,00	0,350	0,200	2,00%
	5	0,30-PSA D	0,238	100,00	0,30	30,00	0,05	5,00	0,350	0,238	2,00%
	6	0,30-PSA A-SP-3	0,333	100,00	0,30	30,00	0,05	5,00	0,350	0,333	3,00%

Para avaliar tal efeito foram fabricadas seis pastas com relação  $a/c_{básica} = 0,30$  sendo uma de referência e mais quatro contendo um tipo diferente de PSA (A, B, C e D). As misturas com PSA tiveram incremento de mesma quantidade de água de cura interna à  $a/c_{básica}$ , com intuito de que todas as pastas apresentassem a mesma relação  $a/c_{total} = 0,35$ . Como os polímeros apresentaram diferentes capacidades de absorção, ficou-se a água de cura interna ( $a/c_i =$

0,05). Dessa forma, a quantidade de PSA foi variável. A sexta pasta foi produzida novamente com o PSA A, porém contendo 3% de aditivo, para fins comparativos (Figura 4.17).

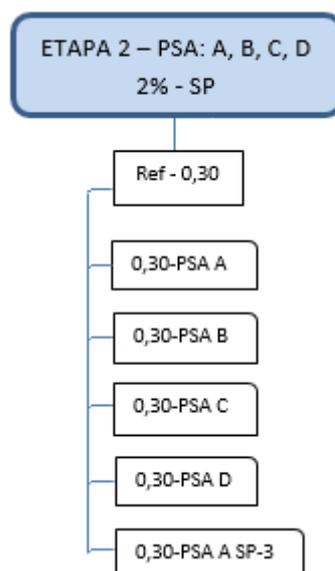


Figura 4.17 – Pastas fabricadas para avaliar a influência de cada PSA (A, B, C e D) nas propriedades reológicas da etapa 2.

#### 4.2.2.1 Comparação das pastas contendo PSA A

Na etapa 2, os valores utilizados para formação dos gráficos de viscosidade  $\times$  tempo e tensão de escoamento  $\times$  tempo seguem o que já foi explicado anteriormente: para a viscosidade foi realizada a média entre os quatro pontos (duas rampas de ida e duas rampas de volta) para a maior taxa de cisalhamento do gráfico viscosidade  $\times$  taxa de cisalhamento (Figura 3.13) e; para a tensão de escoamento foi feita a média entre os valores obtidos na projeção das duas rampas de ida do gráfico tensão de cisalhamento  $\times$  taxa de cisalhamento (Figura 3.14), pelo modelo de Herschel-Bulkley.

##### a) Viscosidade

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados de viscosidade  $\times$  tempo para as duas pastas contendo o PSA A. Os desvios-padrão (barras verticais ao longo das curvas) mostram uma pequena variabilidade dos quatro pontos que compõem a média, indicando que o ensaio de fluxo constitui uma técnica adequada para determinação da viscosidade.

Com a redução do teor do aditivo superplastificante foi possível se observar a elevação da viscosidade com o tempo. Nota-se que, com a exceção do primeiro ponto, a pasta 0,30 – PSA A (contendo 2% de superplastificante), apresentou a curva de viscosidade superior à da pasta contendo 3% do aditivo, como era esperado.

É possível perceber dois comportamentos distintos na curva de viscosidade referente à pasta com 3% de aditivo superplastificante. Primeiramente, no início do ensaio até as duas horas, a pasta tem viscosidade quase constante. Este período é superior à análise realizada na etapa 1 (100 minutos). Isto mostra que o elevado teor do aditivo usado na etapa 1 retardou a pega de tal modo que não houve aumento da viscosidade nas primeiras duas horas.

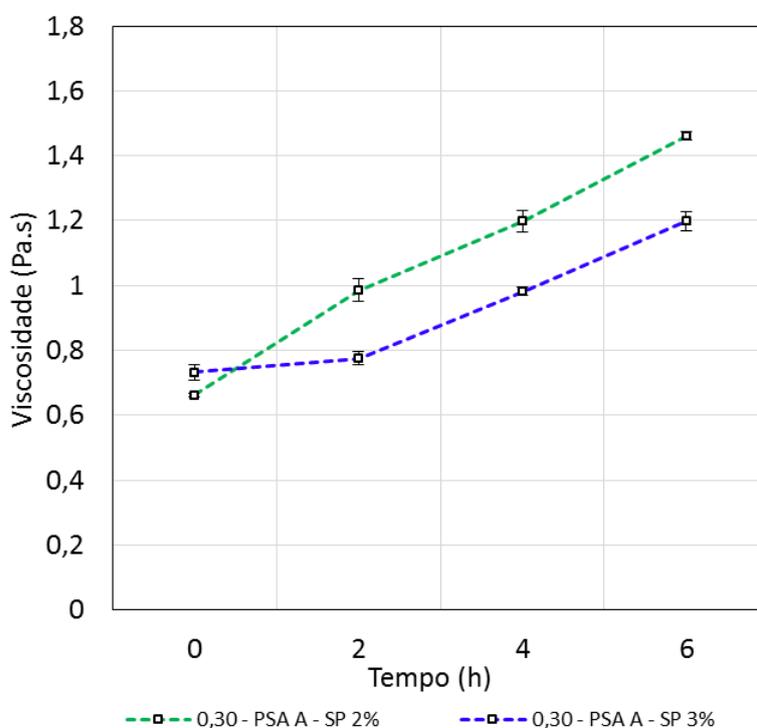


Figura 4.18 – Resultados médios de viscosidade para as pastas 0,30 – PSA A e 0,30 – PSA A SP-3, contendo 2% e 3% de aditivo superplastificante, respectivamente.

O crescimento da viscosidade observado, não indica uma mudança de tixotropia para reopexia, pois seria preciso analisar a área de histerese entre as curvas de ida e volta de uma determinação. Este aumento era esperado por se tratar de um material cimentício e ocorre pelo avanço das reações de hidratação do cimento.

## b) Tensão de escoamento

Na Figura 4.19 são mostrados os resultados de tensão de escoamento x tempo, obtidos com as duas rampas de ida pelo modelo de Herschel-Bulkley.

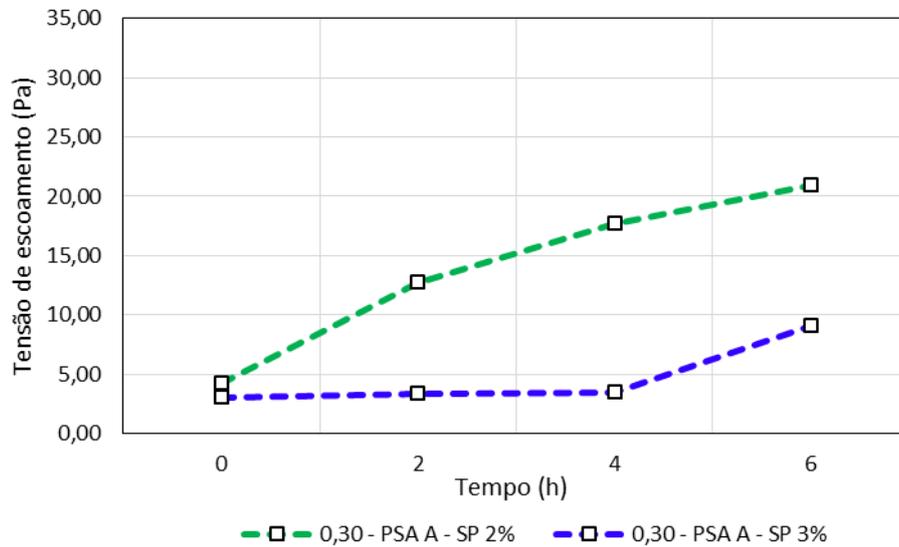


Figura 4.19 – Resultados médios de tensão de escoamento para as pastas 0,30 – PSA A e PSA A SP-3, contendo 2% e 3% de aditivo superplastificante, respectivamente.

A pasta com 3% de aditivo superplastificante apresentou tensão de escoamento constante até a leitura realizada às quatro horas, período bastante superior aos 100 minutos de ensaio na etapa 1. Por outro lado, a pasta com 2% do mesmo aditivo, mostrou maior evolução da tensão de escoamento a partir da segunda leitura. Com isso, se observa que a redução do aditivo superplastificante parece diminuir a influência no tempo de pega da pasta, elevando os valores dos parâmetros reológicos. Este efeito se mostrou mais pronunciado na tensão de escoamento. A redução do teor do aditivo parece ter melhorado a sensibilidade da metodologia usada para análise deste parâmetro.

### 4.2.2.2 Influência dos diferentes tipos de PSA nos parâmetros reológicos

Nesta parte da etapa 2 serão mostrados os estudos dos parâmetros reológicos desenvolvidos para as cinco pastas com 2% de aditivo superplastificante (uma de referência e quatro com diferentes PSA), ensaiadas com uso da técnica de fluxo rotacional (misturas 1, 2, 3, 4 e 5 da Tabela 4.7).

### a) Viscosidade

Na Figura 4.20 são apresentados os resultados de viscosidade  $\times$  tempo destas pastas.

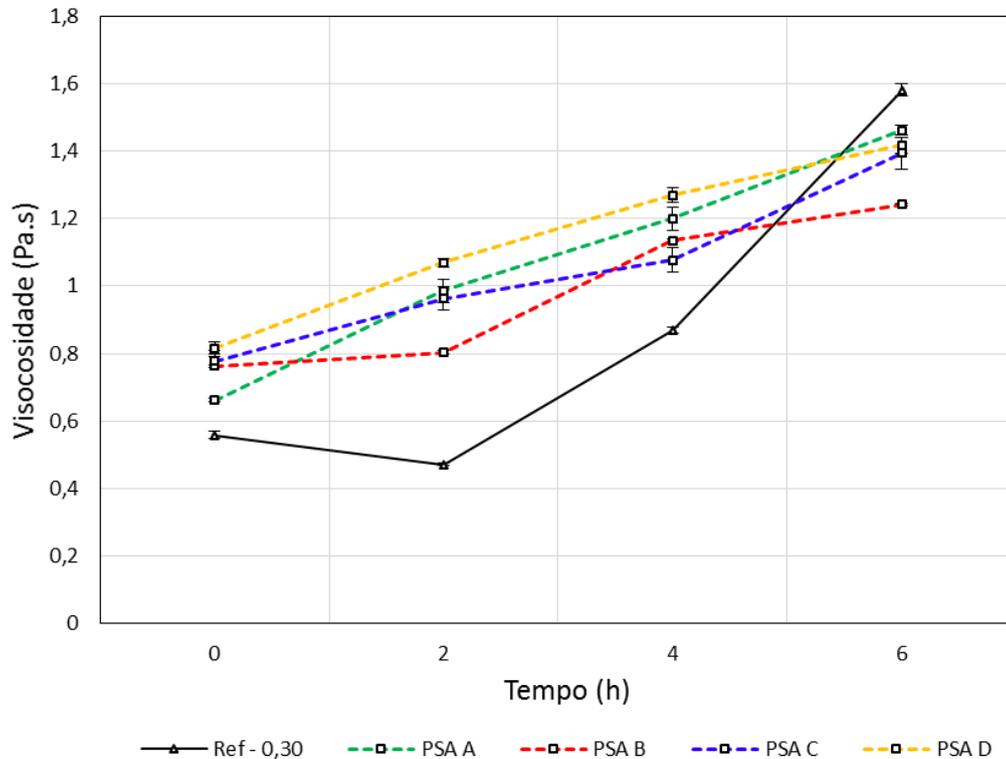


Figura 4.20 – Resultados médios de viscosidade para o traço de referência e os traços contendo quatro diferentes tipos de PSA's (A, B, C e D).

Aqui é possível observar que todos os polímeros aumentaram a viscosidade das pastas em relação a pasta de referência, pois somente em um ponto a pasta de referência teve viscosidade maior que as pastas contendo polímeros. Isto pode ser explicado por duas hipóteses: a primeira é a falta de exatidão nos valores de absorção dos PSA. Por não se ter certeza de que a metodologia usada é suficientemente precisa para se determinar a absorção do polímero superabsorvente no meio cimentício, os valores encontrados podem subestimar a absorção dos PSA's e, portanto, uma vez que o PSA absorva mais água do que o estimado, haverá redução de água disponível na mistura e, conseqüente, aumento da viscosidade.

A outra hipótese de justificativa para o aumento da viscosidade é a presença do PSA, ou seja, a sua adição gera aumento de partículas finas que podem ser associadas com a presença de agregados miúdos tornando as suspensões mais concentradas, reduzindo a distância média entre elas, o que favorece a aglomeração e, desta forma, causam aumento dos parâmetros

reológicos. Além disso, as partículas inchadas do PSA podem modificar o gradiente de velocidade e causar mudança na circulação dos fluidos, o que afeta diretamente a viscosidade. Para Toledo Filho *et al.* (2012), acredita-se que ocorra aumento da tensão de escoamento e da viscosidade plástica causados pela presença física das partículas de PSA inchadas.

A cinética de absorção e dessorção dos polímeros superabsorventes também são características determinantes neste aspecto e podem causar modificações nos parâmetros reológicos dos materiais. Esta cinética pode ser influenciada pela estrutura molecular e tamanho das partículas de PSA. Mechtcherine *et al.* (2015) estudaram dois tipos PSA's com diferentes cinéticas de dessorção. Eles observaram, para um tipo de PSA, que a liberação de parte inicial da água absorvida, causou uma redução no crescimento da viscosidade plástica, enquanto que o outro tipo de polímero não liberando parte da água absorvida, mostrou um aumento constante deste parâmetro nas argamassas estudadas. Analogamente, esta pode ser a explicação para a leitura realizada às seis horas, onde a pasta de referência apresentou maior viscosidade do que as pastas contendo PSA. Por este motivo é importante um conhecimento da cinética de absorção e dessorção dos polímeros.

Quanto à comparação entre as curvas contendo polímero, ainda na Figura 4.22, inicialmente, percebe-se que não há variações expressivas da viscosidade entre elas. Por outro lado, é possível avaliar os comportamentos mostrados pelas curvas e correlacionar com as características dos PSA's. Por exemplo, o PSA B além da sua baixa absorção ( $8 \text{ g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{PSA}}$ ), parece liberar a água retida rapidamente ou sobre qualquer taxa exercida, isto pode ser visto pela quase manutenção da viscosidade entre 0 e 2h.

Por outro lado, O PSA A parece ser o polímero que por mais tempo retém água em seu interior. Observa-se que a pastas contendo este polímero tem a maior viscosidade ao término do ensaio e sua curva apresenta uma constante crescente, o que possivelmente indique uma melhor retenção da água absorvida. Já os PSA C e D, apesar de uma pequena diferença de comportamento na determinação realizada às 4 horas, provavelmente gerada por uma liberação do líquido absorvido por parte do PSA C, estes polímeros apresentaram curvas muito próximas. Observa-se que iniciam o ensaio com valores próximos a 0,8 Pa.s e ao final do ensaio exibem valores próximos a 1,4 Pa.s, mostrando que não há diferença entre seus comportamentos e sua influência no parâmetro da viscosidade.

## b) Tensão de escoamento

Na Figura 4.21 são apresentados os resultados de tensão de escoamento  $\times$  tempo para as cinco pastas estudadas.

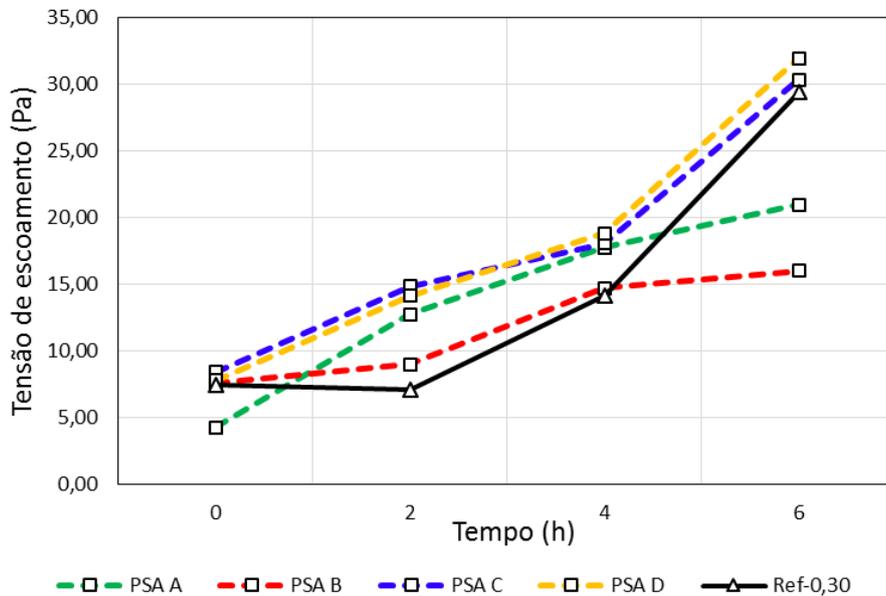


Figura 4.21 – Avaliação da tensão de escoamento (ida) para uma pasta de referência e outras quatro com adição de diferentes PSA's (A, B, C e D).

As curvas de tensão de escoamento apresentaram maior magnitude em relação a etapa 1, como era esperado, pela redução do teor de aditivo superplastificante de 3% para 2%. O crescimento deste parâmetro com o tempo, acredita-se ser pela formação dos produtos hidratados.

Por outro lado, a redução do teor de aditivo superplastificante, associado ao aumento do tempo de duração do ensaio ressaltaram algumas características dos PSA's nessas curvas. É possível observar algumas mudanças pontuais provavelmente causadas pelo tipo do PSA, assim como vistas nas curvas de viscosidade. Por exemplo, o PSA B, realmente, parece liberar a água absorvida quando existe presença de alguma pressão, no caso a realização de mais uma determinação durante o ensaio, isso é visto na redução do crescimento da curva de tensão de escoamento. Os PSA's C e D parecem influenciar da mesma forma os parâmetros reológicos talvez por apresentarem o mesmo tipo de produção e, conseqüentemente, mesmo formato de partículas. Por fim, o PSA A parece reter o líquido

em seu interior por mais tempo do que os outros, evitando que sua curva tanto de viscosidade quanto que tensão de escoamento não apresente grandes variações.

Apesar das observações acerca das características dos PSA's, não foi possível perceber diferenças entre os comportamentos das curvas apresentadas. Acredita-se que o ensaio de fluxo rotacional não seja uma técnica adequada para análise da tensão de escoamento. Mechtcherine *et al.* (2015) relataram em sua pesquisa que a tensão de escoamento, pela forte dependência do processo experimental e da história do cisalhamento a qual o material foi submetido, não é tão confiável quanto a viscosidade. Além disso, o conhecimento maior a respeito da viscosidade apresenta melhor aplicabilidade em processos tecnológicos, por exemplo, bombeamento de materiais cimentícios de que a tensão de escoamento.

### 4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

As pastas estudadas para avaliar a resistência à compressão são apresentadas na Figura 4.22. A intenção é investigar se há diminuição na resistência à compressão das pastas modificadas com os PSA's, nos teores usados nesta pesquisa.

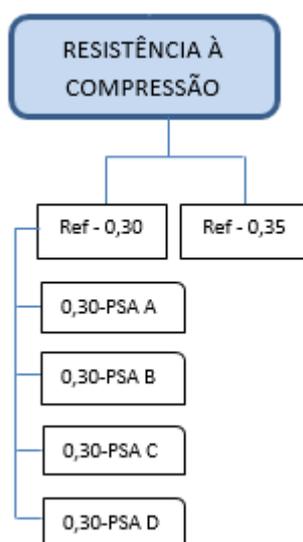


Figura 4.22 – Representação esquemática das pastas utilizadas na etapa de propriedades mecânicas.

Na Tabela 4.8 apresentam-se os resultados de resistência média à compressão determinada para os corpos de prova cúbicos das pastas apresentadas na Figura 4.22 e respectivos coeficientes de variação (entre parênteses), nas idades de 7 e 28 dias. Também são mostradas

as porcentagens de redução na resistência à compressão de cada mistura em relação às misturas de referência (Ref-0,30 e Ref-0,35). Foram utilizadas essas duas misturas de referência para efeitos comparativos com as pastas contendo os quatro tipos de PSA, a Ref-0,30 por apresentar a mesma relação  $a/c_{básica}$  e a Ref-0,35 por ter a mesma relação  $a/c_{total}$  (Tabela 4.7).

O critério utilizado para análise de valores espúrios foi baseado na norma ABNT NBR 7215:1996. Porém, esta pesquisa, por se tratar de pastas, adotou o desvio relativo superior a 10% para eliminação de dado espúrio e não 6% como dito pela norma no caso de argamassas. As tabelas contendo os detalhes desta parte estão dispostas no apêndice A.

Tabela 4.8 – Valores de resistência média à compressão dos cubos e percentuais de redução em relação às pastas de referência (relação  $a/c = 0,30$  e  $0,35$ ), das misturas contendo diferentes tipos de PSA.

	<b>Traço</b>	<b>Ref-0,35</b>	<b>Ref-0,30</b>	<b>0,30-PSA A</b>	<b>0,30 - PSA B</b>	<b>0,30-PSA C</b>	<b>0,30-PSA D</b>
Resistência à compressão (MPa)	7 dias	76,8 (3,1%)	86,4 (7,2%)	63,3 (7,0%)	74,2 (2,7%)	49,2 (7,4%)	63,7 (4,9%)
	28 dias	79,1 (7,3%)	87,0 (7,7%)	71,2 (4,5%)	74,6 (4,6%)	62,6 (6,4%)	72,0 (3,3%)
Redução da resistência (Ref-0,35) (%)	7 dias	---	---	-18	-3	-36	-17
	28 dias	---	---	-10	-6	-21	-9
Redução da resistência (Ref-0,30) (%)	7 dias	-11	---	-27	-14	-43	-26
	28 dias	-9	---	-18	-14	-28	-17

\* entre parênteses estão os valores de coeficiente de variação.

Na Figura 4.23 é mostrado o gráfico gerado com as médias dos resultados de resistência à compressão dos cubos nas idade de 7 e 28 dias.

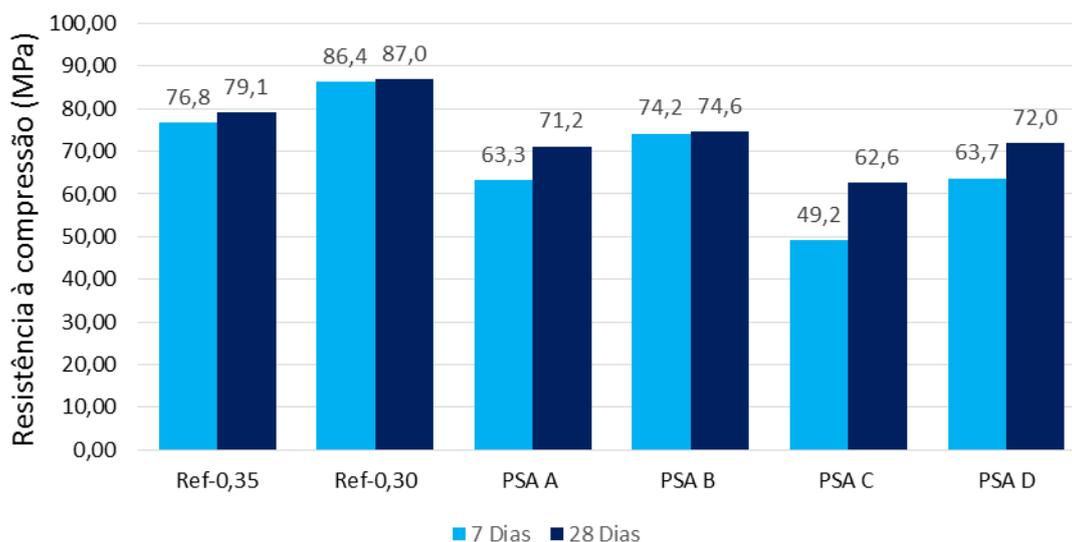


Figura 4.23 – Resultados médios de resistência à compressão das pastas de referência ( $a/c = 0,35$  e  $a/c = 0,30$ ) e modificadas com os quatro PSA's desta pesquisa (A, B, C e D), ensaiadas aos 7 e 28 dias.

Observa-se que as pastas contendo PSA, apresentaram valores de resistência menores do que a pasta de referência com relação  $a/c = 0,30$ , tanto aos 7 quanto aos 28 dias, chegando a uma redução de até 43%, aos 7 dias, quando comparada com a pasta contendo PSA C. Isto mostra uma interferência dos polímeros nesta propriedade, como era esperado. Este efeito pode ser atribuído, provavelmente, à alteração na microestrutura da pasta de cimento depois da desinchamento do PSA, deixando poros vazios maiores e, portanto, aumentando a porosidade. O mesmo foi verificado por Jensen e Hansen (2002), Piérard *et al.* (2006), Mechtcherine *et al.* (2014), Silva *et al.* (2014), quando observaram que o uso do PSA como agente de cura interna, pode levar à redução da resistência à compressão.

A Tabela 4.9 apresenta algumas das características que provavelmente interfira nos valores de resistência à compressão das pastas.

Tabela 4.9 – Principais características dos PSA's.

Tipo de PSA	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	Absorção em meio cimentício (gágua/gPSA)	Teor de PSA (%)
PSA A	66	15	0,333
PSA B	154	8	0,625
PSA C	224	25	0,200
PSA D	82	21	0,238

Ao se analisar as reduções apresentadas pelas pastas contendo os PSA's (A, B, C e D), é provável perceber possíveis influências de suas características. Notou-se uma semelhança na magnitude da resistência à compressão das pastas contendo o PSA A e D (polímeros mais finos), acredita-se que isto tenha ocorrido por que esses polímeros apresentaram valores próximos para o tamanho das partículas inchadas e capacidade de absorção, o que causou a mesma influência nessa propriedade das pastas.

Por outro lado, os polímeros grossos (PSA C e B) mostram influenciar de forma diferente na resistência à compressão das pastas. A pasta com PSA C obteve menor resistência, ao passo que, a pasta contendo PSA B apresentou maior resistência entre os polímeros. Isto parece confirmar a influência do diâmetro atingido pelas partículas inchadas e, conseqüentemente, da capacidade de absorção dos polímeros. É provável que a menor absorção do PSA B resulte em menor diâmetro de partículas inchadas em relação às partículas do PSA C, com a maior absorção. Contudo, mais estudos seriam necessários para comprovar a materialização dessa relação nesses polímeros.

Notou-se que as pastas contendo PSA sofreram elevada redução quando comparadas com a mistura Ref-0,30. Porém, ao fazer a mesma análise em relação a pasta Ref-035, a diferença entre as resistências foi menor, como era esperado, pela menor resistência apresentada por esta pasta. A mistura contendo PSA B teve diferença da ordem de 3% e 6% na resistência à compressão aos 7 e 28 dias, respectivamente, comparada a pasta Ref-0,35. Desta maneira, a intenção é mostrar que a influência do polímero esteja sendo prejudicado pela análise feita, pois são comparadas misturas com quantidades de água total diferentes. À medida que a água de cura interna é passível de participar das reações de hidratação, então uma mistura com relação  $a/c = 0,30+0,05$  se assemelha mais com uma mistura com relação  $a/c = 0,35$ .

Observa-se este efeito ao analisar as misturas contendo PSA B que apresentou uma diferença de 3% e 6% na resistência à compressão aos 7 e 28 dias, respectivamente, quando comparada à pasta Ref-0,35. O mesmo se repetiu para os demais PSA's, como pode ser visto na Tabela 4.8.

## **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Neste trabalho propôs-se, inicialmente, uma investigação das características de quatro polímeros superabsorventes (A, B, C e D) usados como agente de cura interna para mitigar a retração autógena em materiais cimentícios de alta resistência, usando técnicas não convencionais. Buscou-se validar essas técnicas para auxiliar outros pesquisadores a utilizar os ensaios mais adequados para obter a propriedade desejada. Esta pesquisa, teve como foco principal avaliar a influência de quatro PSA's nos parâmetros reológicos (viscosidade e tensão de escoamento) em pastas de cimento Portland ao longo do tempo. Por fim, estudou-se a resistência à compressão dessas pastas, buscando encontrar alguma interferência dos PSA's nessa propriedade.

Motivou este trabalho o fato de existirem poucas pesquisas em periódicos internacionais, correlacionando o PSA com o comportamento reológico de materiais cimentícios, capazes de informar implicações práticas no uso desse novo material. Utilizou-se o método reologia rotacional de placas paralelas, que garante maior precisão nos parâmetros reológicos obtidos, em detrimento dos ensaios de um só parâmetro geralmente feitos na construção civil.

### **5.1 CONCLUSÕES**

A partir do desenvolvimento do programa experimental e dos resultados obtidos, foi possível conceber as principais conclusões desta pesquisa.

A caracterização dos PSA's por meio do uso de técnicas não convencionais, mostrou ser adequada para as características analisadas. A seguir, são feitas as considerações a respeito das metodologias utilizadas.

- A técnica de granulometria a laser se provou bastante apropriada na determinação do tamanho das partículas ao ser usada em polímeros superabsorventes.
- A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentou resultados satisfatórios que permitem, qualitativamente, observar o tamanho e a composição química dos PSA's e, determinar a forma das partículas, auxiliando na determinação do processo de produção dos PSA's.

- A massa específica foi executada pelo ensaio no penta-picnômetro e obteve resultados próximos aos encontrados em polímeros semelhantes por outros pesquisadores, mostrando que essa é uma técnica adequada.
- A técnica de cilindros graduados é uma metodologia simples, de fácil execução e se mostrou apropriada para determinar a capacidade de absorção dos polímeros superabsorventes em meio aquoso satisfatoriamente.
- O método de espalhamento de argamassas (*slump flow*) foi uma metodologia adequada para a determinação da capacidade de absorção dos PSA's, quando utilizados como agentes de cura interna em materiais cimentícios. Este ensaio mostrou resultados aceitáveis e, por não necessitar de equipamentos sofisticados, vem sendo muito usado por pesquisadores.

Os estudos reológicos da etapa 1, para análise da influência do teor de PSA A nas pastas com mesma relação  $a/c = 0,30$ , mostraram um comportamento tixotrópico tanto das pastas de referência como para as misturas contendo o PSA. Este efeito foi atribuído ao elevado teor de aditivo superplastificante utilizado (3%), por apresentar ação retardadora da pega, este efeito não era previsto no catálogo do fornecedor.

As pastas com adição de PSA A exibiram aumento na viscosidade em relação às pastas de referência, mostrando que o polímero causa interferência neste parâmetro reológico. Por outro lado, não foi possível distinguir uma relação entre teor do polímero e variações na viscosidade, nas pastas com mesma relação  $a/c$ . Adicionalmente, a elevada variabilidade dos valores encontrados na tensão de escoamento impediram a observação de alguma tendência de comportamento, mostrando que a técnica de reologia rotacional de fluxo com rampas de aceleração e desaceleração parece não ser adequada para investigar este parâmetro. Acredita-se que pela elevada fluidez das pastas, o método não foi capaz de perceber as alterações até os 100 minutos realizados de ensaio.

Para análise reológica de um mesmo teor de PSA A, variando a relação  $a/c$ , foi observado que o polímero aumenta a viscosidade e este efeito é mais intenso à medida que a relação  $a/c$  diminui. Porém, a variação da relação  $a/c$  se mostrou mais pronunciado do que a presença

do PSA nas propriedades reológicas. O comportamento tixotrópico se manteve ocasionado pelo alto teor de aditivo superplastificante.

Na etapa 2, os quatro PSA's (A, B, C e D) mostram influência no parâmetro da viscosidade. Mesmo com teor de água de cura interna fixa (nas pastas contendo polímero), infere-se que a presença do PSA proporcione um efeito físico. As partículas inchadas dos polímeros são maiores do que os grãos de cimento, então o PSA atuaria como um agregado miúdo, o que geraria um aumento na viscosidade. Por outro lado, a tensão de escoamento, mesmo com a redução do teor de aditivo, não se mostrou como uma propriedade confiável quando obtida por esta metodologia, defende-se que a elevada fluidez das pastas seja o principal motivo.

Em relação à resistência à compressão, os polímeros apresentaram uma influência negativa nesta propriedade, reduzindo até 43% quando comparada com a mistura de referência com relação  $a/c = 0,30$ . Porém, acredita-se que o polímero seja penalizado ao ser feita essa correlação, pois a água de cura interna participa das reações de hidratação e, assim, a comparação deveria ser feita com a pasta de referência com relação  $a/c = 0,35$ . Comparando com esta relação  $a/c$ , o PSA B apresentou redução da ordem de 3% e 6% na resistência à compressão aos 7 e 28 dias, respectivamente.

Observou-se que o PSA B apresentou a menor influência negativa na resistência à compressão, seguidos pelos PSA's A e D que interferiram na mesma intensidade, enquanto o PSA C mostrou a maior redução desta propriedade. É provável que, dentre as características dos polímeros, o diâmetro das partículas inchadas seja a principal causa deste efeito, pela maior alteração na microestrutura das pasta de cimento gerada pelo aumento do tamanho dos poros vazios deixados pelo polímero.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Para pesquisas posteriores sugere-se ampliar o estudo desenvolvido fazendo uso de técnicas complementares para a análise reológica como: ensaio oscilatório de varredura de deformação e *squeeze flow*, conforme apresentado nos itens 2.2.3.1 e 2.2.3.3. Da mesma forma, realizar ensaios de mini-slump e cone Marsh para determinar a tensão de escoamento e a viscosidade, respectivamente.

- Devem ser desenvolvidas pesquisas com o intuito de avaliar da influência de PSA's como agentes de cura interna, nas propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade) ao longo do tempo, em microconcretos e concretos de alta resistência, por meio da utilização de reômetros (de pastas e concretos) e ensaios complementares de trabalhabilidade.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 780: Standard Test Method for Preconstruction and Construction Evaluation of Mortars for Plain and Reinforced Unit Masonry. Philadelphia – USA, 14p. 2014.

\_\_\_\_\_. ASTM C151: Standard Test Method for Autoclave Expansion of Hydraulic Cement. Philadelphia – USA, 3p. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118, Projeto de Estruturas de Concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 238p. 2014.

\_\_\_\_\_. NBR 11768, Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 19p. 2011.

\_\_\_\_\_. NBR 13276, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 3p. 2005.

\_\_\_\_\_. NBR 13278, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 4p. 2005.

\_\_\_\_\_. NBR 13956, Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2: Ensaio químicos. Rio de Janeiro, 9p. 2012.

\_\_\_\_\_. NBR 7211, Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 9p. 2011.

\_\_\_\_\_. NBR 7215, Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 8p. 1996.

\_\_\_\_\_. NBR NM 11, Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxidos principais por complexometria. Parte 2: Método ABNT. Rio de Janeiro, 17p. 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 13, Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 4p. 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 15, Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 3p. 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 16, Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 3p. 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 17, Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 4p. 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 18, Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 4p. 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 23, Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 5p. 2001.

\_\_\_\_\_. NBR NM 24, Materiais pozolânicos - Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2p. 2003.

\_\_\_\_\_. NBR NM 43, Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 5p. 2003.

\_\_\_\_\_. NBR NM 65, Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 4p. 2003.

ASSMANN, A. Physical Properties of Concrete Modified with superabsorbent polymers. Tese doutorado, Universidade de Stuttgart, Faculdade de Engenharia Civil e Ambiental. Stuttgart - Alemanha, 213p. 2013.

BANFILL, P.F.G. The Rheology of Fresh Cement and Concrete – A Review. Tese doutorado, Heriot-Watt University, Edinburgh, School of the Built Environment, EH14 4AS, UK, 2003.

BENTZ, D. P. e JENSEN, O. M. Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking. Cement and Concrete Research, nº 26, pp. 677-685, 2004.

BETIOLI, A.M., Influência dos Polímeros MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis. p. 188, 2007.

BIRD, R.B., ARMSTRONG, R.C. & HASSAGER, O. The Dynamics of Polymeric Liquids: Fluid Mechanics, Vol.1, Wiley, New York. 1987.

CALDEIRA, C. L.; CIMINELLI, V. S. T. A utilização de diferentes técnicas para caracterização de tamanho de partículas. In: XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia e o I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, 23-26 de Agosto de 1998- Águas de São Pedro – SP.

CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Caracterização reológica de argamassas pelo método de squeeze-flow. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas. Florianópolis, 23 a 25 de maio de 2005.

CHEN, L. B. e ZUKOSKI, C. F. Flow of ordered latex suspensions: Yielding and catastrophic shear thinning. In: Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. Issue 14, pp. 2629–2639, 1990.

De LARRARD, F. Concrete Mixture Proportioning. E & FN SPON, London, 1999.

De LARRARD, F.; HU, C.; SEDRAN, T.; SZITKAR, J. C.; JOLY, M.; CLAUX, F. e DERKX, F. A New Rheometer for Soft-to-Fluid Fresh Concrete. In: Materials Journal; Vol. 94, Issue 4, pp. 234-243, 1997.

EDANA - European Disposals and Nonwovens Association. Recommended test method: Determination of content of respirable particles, ERT 420.2-02, 2002a.

ESTEVEZ L. P. Superabsorbent polymers: On their interaction with water and pore fluid. Cement and Concrete Composites. 33(7):717–724, 2011.

- ESTEVEVES, L. P. On the absorption kinetics of superabsorbent polymers. In: Jensen, O.M.; Hasholt, M.T.; Laustsen, S. (Eds.): Use of superabsorbent polymers and other new additives in concrete. Bagnex: RILEM Publications, 2010 (Rilem Proceeding; 74), pp. 77-84.
- ESTEVEVES, L. P. Recommended method for measurement of absorbency of superabsorbent polymers in cement-based materials. In: Materials and Structures. 2014.
- ESTEVEVES, L.P. Internal curing in cement-based materials. Aveiro, Universidade de Aveiro, Ph.D. Thesis, 2009.
- ESTEVEVES, L.P. On the absorption kinetics of Superabsorbent Polymers. In: Int. RILEM Conf. on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete, 15-18, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark. August, 2010.
- FERREIRA, H. H. M. E. ESCOAMENTO DE FLUIDOS NEWTONIANOS E VISCOELÁSTICOS EM TORNO DE UM CILINDRO: ESTUDO NUMÉRICO DE EFEITOS TRIDIMENSIONAIS. Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, 2006.
- FRIEDRICH, S. V. Superabsorbent Polymers (SAP). In: RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction. London: Ed. Springer, Cap. 3, 2012.
- GONZALES, M. L. S.; SILVA, E. F.; LOPES, A. N. M. Polímeros Superabsorventes para Mitigar Retração Autógena de Concretos de Alta Resistência – Estado da Arte. In: 56º Congresso Brasileiro do Concreto - CBC2014 – 56CBC. 2014.
- IGARASHI, S., WATANABE, A. Experimental Study on Prevention of Autogenous Deformation by Internal Curing Using Super-Absorbent Polymer Particles. In: International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation 20-23 August, 2006.
- JENSEN, O. M. Use of superabsorbent polymers in construction materials. In Microstructure related durability of cementitious composites, October 13-15, (Nanjing, China), RILEM PRO 61 (2): 757-764, 2008.
- JENSEN, O. M.; HANSEN, P. F. Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background. In: Cement and Concrete Research, v. 31, n. 6, p. 647-654, 2001a.
- JENSEN, O. M.; HANSEN, P. F. Water-entrained cement-based materials – II. Implementation and experimental results. In: Cement and Concrete Research 32. P. P. 973–978, In: 2002.
- JENSEN, O.M. Water Absorption of Superabsorbent Polymers in a Cementitious Environment. In: International RILEM Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering, C. Leung and K.T. Wan, eds., RILEM Pro079, pp. 22-35, 2011.
- JIANG, S. P.; MUTIN, J. C.; NONAT, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. II. Physico-Chemical Parameters

determining the coagulation process. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.3, p.491-500. 1996.

KIATKAMJORNWONG, S. Superabsorbent polymers and superabsorbent polymer composites. In: *Science Asia*, 33(Supplement 1), 39-43, 2007.

KOVLER, K. e JENSEN O. M. General Concept and Terminology. In: RILEM, State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 196-ICC: Internal curing of concrete. Ed. Springer, Cap. 2, 2007.

LOPES, A. N. M.; SILVA, E. F.; DAL MOLIN, D. C. C.; TOLEDO FILHO, R. D. Shrinkage-Reducing Admixture: Effects on Durability of High-Strength Concrete. *ACI Materials Journal*; Vol. 110 Issue 4, p365, 2013.

LOPES, A.N. M.; SILVA, E. F.; TOLEDO FILHO, R. D. e DAL MOLIN, D. S. C. Propriedades Mecânicas, Retração Autógena e por Secagem de Concretos de Alta Resistência contendo Aditivo Redutor de Retração. In: XXXV – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Rio de Janeiro, 2012.

LURA, P.; DURAND, F. e JENSEN, O.M. Autogenous strain of cement paste with superabsorbent polymers. In: Jensen, O.M.; Lura, P. & Kovler, K. (Eds.): International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation. RILEM Publications (Rilem Proceedings ; 52), pp. 57-65, 2006.

LURA, P.; DURAND, F.; LOUKILI, A.; KOVLER, K. e JENSEN, O. M. Compressive strength of cement pastes and mortars with superabsorbent polymers. In: International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation. Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 2006.

LURA, P.; FRIEDEMANN, K.; STALLMACH, F.; MÖNNIG S; WYRZYKOWSKI, M. e ESTEVES; L. P. Kinetics of Water Migration in Cement-based Systems containing Superabsorbent Polymers. In: RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction. London: Ed. Springer, Cap. 4, 2012.

MANZANO, M. A. R. Estudo experimental de microconcretos de alta resistência modificados com polímeros superabsorventes (PSA). Brasília: Qualificação de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, 2014. 166 p.

MANZANO, M. A. R.; NETO, W. N. A.; SILVA, E. F. e LOPES, A. N. M. Análise da caracterização de um polímero superabsorvente utilizado em materiais cimentícios. Congresso Latino-Americano de Patologia da Construção – CONPAT, 2015.

MANZANO, M. A. R.; TRALDI, C. L.; SILVA, E. F. e LOPES, A. N. M. Mecanismo de Atuação dos Polímeros Superabsorventes na Hidratação de Materiais Cimentícios. In: 56º Congresso Brasileiro do Concreto - CBC2014 – 56CBC. 2014.

MECHTCHERINE, V.; GORGES, M.; SCHROEFL, C.; BRAMASHUBER, W.; RIBEIRO, A.B.; CUSSON, D.; SILVA, E.F; ICHIMIYA, K.; IGARASHI, S.; KOVLER, K.; LOPES, A.N.M.; LURA, P.; REINHARDT,HW.; FILHO, R.D.T; WEISS, J.; YE, G. Effect of internal curing by using superabsorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage

and other properties of a high-performance fine-grained concrete: results of a RILEM round-robin test. In: *Materials and Structures*. 47, 541–562, 2014.

MECHTCHERINE, V.; SECRIERU, E. e SCHRÖFL, C. Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars Development of yield stress and plastic viscosity over time. In: *Cement and Concrete Research*. 67, 52–65, 2015.

MEETEN, G.H. Squeeze flow of soft solids between rough surfaces. *Rheological Acta*, v.43, p.6- 16. 2004.

MIN, B.H., ERWIN, L. JENNINGS, H.M. Rheological behavior of fresh cement paste as measured by squeeze flow. *Journal of Materials Science*, v.29, p.1374-1381. 1994.

MONNIG, S. Superabsorbing additions in concrete – applications, modelling and comparison of different internal water sources. Tese doutorado, Universidade de Stuttgart, Faculdade de Engenharia Civil e Ambiental. Stuttgart - Alemanha, 2009.

MONNIG, S. Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete. In: *Otto-Graf-Journal* 16, pp. 193-202, 2005.

NACHBAUR, L.; MUTIN, J. C.; NONAT, A.; CHOPLIN, L. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. In: *Cement and Concrete Research*, 31: p. 183-192, 2001.

NACHBAUR, L.; MUTIN, J.C.; NONAT, A.; CHOPLIN, L. Dynamic mode rheology of cement pastes. In: *II INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON HYDRATION AND SETTING*, 1997, France. *Anais...France: Dijon*, 1997. p.271-280.

NETO, W. N. A. Caracterização de polímero superabsorvente para mitigação de retração autógena em microconcretos de alta resistência. Monografia de Projeto Final em Sistemas Construtivos. Universidade de Brasília, 2014.

ORDÓÑEZ, S. T. L. Mitigação da Retração Autógena em Microconcretos de Alta Resistência com Adição de Polímeros Superabsorventes e Aditivo Redutor de Retração. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 160p. 2013.

ORDOÑEZ, S. T. L.; SILVA, E. F.; BAUER, E.; LOPES, A. N. M. Mitigação da Retração Autógena em Microconcretos de Alta Resistência com adição de Polímeros Superabsorventes. In: *4o Congresso Nacional – Congresso Construção 2012*. Coimbra – Portugal, 2012

PAIVA, H.; ESTEVES, L.P.; CACHIM, P.B.; FERREIRA, V.M. Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents. In: *Construction and Building Materials*. 23, 1141–1146, 2009.

PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I.R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G. *Dispersão e Empacotamento de Partículas: princípios básicos e aplicações em processamento cerâmico*. 2000, São Paulo: Fazenda Arte Editorial. 224.

PAPO, A.; CAUFIN, B. A Study of the Hydration Process of Cement Pastes by Means of Oscillatory Rheological Techniques. In: *Cement and Concrete Research*, 21: p. 1111-1117, 1991.

PIÉRARD, J.; POLLET, V. e CAUBERG, N. Mitigating Autogenous Shrinkage in HPC by Internal Curing Using Superabsorbent Polymers. In: Jensen, O.M.; Lura, P. & Kovler, K. (Eds.): *International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation*. RILEM Publications (Rilem Proceedings ; 52). 2006.

PILEGGI, R. G. Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

PINTO, G. H. V. P. Metodologia para avaliação de cinemática de partículas gasosas em fluidos de viscosidade variável com o tempo e sua aplicação na construção de poços de petróleo. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal – RN, 2012.

QUARCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – Estudo em pasta. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

REINHARDT, H. W.; CUSSON, D.; MECHTCHERINE, V. Terminology. In: *RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction*. London: Ed. Springer, Cap. 2, 2012.

RILEM. State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 196-ICC: Internal curing of concrete. Ed. Springer, 2007.

RILEM. State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 225-SAP: Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction. Mechtcherine, V. & Reinhardt, H.-W. (Eds.). London: Ed. Springer, 2012.

ROMANO, R. C. O. Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

SANTOS, T. C. A.; COUTO, P. B.; SILVA, E. F. Polímeros superabsorventes para concreto de alto desempenho e sua influência na durabilidade - estado da arte. In: *XIII Congresso Latino-Americano de Patologia da Construção – CONPAT*, 2015.

SATO, V. Y.; AZOLIN, L. G.; TEIXEIRA, J. E. S. L.; VIEIRA, G. L.; TRISTÃO, F. A.; DIETRICH, Y. Aplicação dos Conceitos de Reologia no Estudo de Pastas Cimentícias. In: *Anais do 55º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC2013 – 55CBC*. ISSN 2175-8182, 2013.

SCHRÖFL, C.; MECHTCHERINE, V.; GORGES, M. Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage. In: *Cement and Concrete Research* 42 865–873, 2012.

SCHULTZ, M.A.; STRUBLE, L. J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. In: *Cement and Concrete Research*, 23: p. 273-282, 1993.

SECRIERU, E.; MECHTCHERINE, V.; SCHRÖFL, C. e BORIN, D. Rheological characterisation and prediction of pumpability of strainhardening cement-based-composites (SHCC) with and without addition of superabsorbent polymers (SAP) at various temperatures. In: *Construction and Building Materials*. 112, 581 – 594, 2016.

SECRIERU, TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN E. Rheometric characterisation of fresh mortars modified with different superabsorbent polymers (SAP). Master thesis, TUD, Dresden, 2012.

SENFF, L.; MODOLO, R.C.E.; ASCENSÃO, G.; HOTZA, D.; FERREIRA, V.M. e LABRINCHA, J.A. Development of mortars containing superabsorbent polymer. In: *Construction and Building Materials*. 95, 575 – 584, 2015.

SHYSHKO, S. Numerical simulation of the rheological behaviour of fresh concrete. PhD Thesis, TU Dresden, 2013.

SILVA, E. F. Variações dimensionais em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro. 2007.

SILVA, E. F.; CLARO, G. P.; SARAIVA, L. M.; LOPES A. N. M. O polímero superabsorvente como estratégia mitigadora da retração autógena em microconcretos de alta resistência. In: 55º Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Gramado, Rio Grande do Sul. 2013a.

SILVA, E. F.; LOPES, A. N. M.; CHATER, L. Metodologia para determinação da retração autógena unidirecional em concretos de alto desempenho (CAD) por capturas de imagens. In: 6º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia. Maputo - Moçambique. 2011a.

SILVA, E. F.; LOPES, A. N. M.; CLARO, G. P.; SARAIVA, L. M. Técnica do Ultrassom para determinar o Tempo-Zero de Microconcretos de Alta Resistência. In: 55º Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Gramado, Rio Grande do Sul. 2013b.

SILVA, E. F.; LOPES, A. N. M.; REGO, P. I. A.; AKITAYA, T. A. Técnica da propagação de pulso ultrassônico para determinação do tempo-zero ( $t_0$ ) em concretos de alto desempenho (CAD). In: 6º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia. Maputo - Moçambique. 2011b.

SILVA, E. F.; LOPES, A.N. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Aditivo Redutor de Retração: Efeito na Retração Autógena, Propriedades Reológicas, Mecânicas e Térmicas, em Concretos de Alto Desempenho. In: XXXIII – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Santiago - Chile. 2008

SILVA, E. F.; LOPES, A.N. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Uso de Onda Ultra-Sônica para determinar o Tempo-Zero em Concretos de Alto Desempenho (CAD) contendo Aditivo Redutor de Retração (ARR). In: XXXIV – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. San Juan - Argentina. 2010.

SILVA, E. F.; LOPES, A.N. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Módulo de Elasticidade de Concretos de Alta Resistência (CAR) contendo Aditivo Redutor de Retração (ARR). In: XXXV – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Rio de Janeiro. 2012.

SILVA, E. F.; LOPES, A.N. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Resistência à tração direta de concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração. In: 53º Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Florianópolis, Santa Catarina. 2011c.

SILVA, E. F.; MANZANO, M. A. R. LOPES, A.N. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Effect of SAP on the Autogenous Shrinkage and Compressive Strength of High- Strength Fine-Grained Concrete. In: International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, 2014, Dresden. International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, p. 211-219, 2014.

STEFFE, J.F. Rheological Methods in Food Process Engineering. 2ed. USA: Freeman Press, 1996. 418p.

STEIN, H.N.. Rheological behavior of suspensions. In: CHEREMISINOFF, N.P. (Ed.) Encyclopedia of fluid mechanics: slurry flow technology. Houston: Gulf Publishing, 1986

SUAREZ, M. L. G. Polímeros superabsorventes (PSA) como agente de cura interna para prevenir fissuração em concretos de alta resistência. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, 2015. 82 p.

TANNER, R. I. Engineering rheology. Ed. rev. New York: Oxford University Press, EUA, 1988.

TATTERSALL, G. H.; BANFILL, P. F.G. The rheology of fresh concrete. London: Pitman, 1983. 347p.

TOLEDO FILHO, R. D.; SILVA, E. F.; LOPES, A. N. M.; MECHTCHERINE, V.; DUDZIAK, L. Effect of Superabsorbent Polymers on the Workability of Concrete and Mortar. In: RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction. London: Ed. Springer, Cap. 5, 2012.

TRALDI, C. L.; AGUIRRE, L. M. Polímero superabsorvente (PSA) como agente de cura interna para prevenir fissuração em microconcretos de alta resistência devido à retração autógena. Brasília: Monografia de Projeto Final de Curso, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2013. 100 p.

TRALDI, C. L.; AGUIRRE; L. M.; SILVA, E. F. e LOPES, A. N. M. Polímero Superabsorvente como Agente de Cura Interna para prevenir fissuração em Concretos. In: XXXVI – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Montevideo – Uruguai. 2014.

WALLEVIK, J. E. Relationship between the Bingham parameters and slump. In: Cement and Concrete Research, v. 36, pp. 1214-1221, 2006.

## APÊNDICE A

A Tabela A.1 apresenta os resultados individuais de resistência à compressão das seis pastas propostas na Figura 4.22, nas idades de 7 e 28 dias.

Tabela .1 - Resultados individuais de resistência à compressão dos concretos classe C80, nas diversas idades estudadas.

CP		Resistência à compressão 7 dias (MPa)	Resistência à compressão 28 dias (MPa)
Ref 0,35	1A	-	-
	1B	73,8	76,0
	2A	79,3	82,6
	2B	77,9	78,1
	3A	-	86,8
	3B	76,1	71,9
Ref 0,30	1A	80,1	81,5
	1B	94,4	85,3
	2A	82,9	-
	2B	91,8	95,2
	3A	-	80,2
	3B	82,9	92,6
PSA A	1A	67,3	70,3
	1B	68,3	69,2
	2A	62,4	73,3
	2B	-	75,7
	3A	58,8	-
	3B	59,4	67,6
PSA B	1A	72,1	71,4
	1B	72,3	79,4
	2A	76,4	-
	2B	74,4	76,6
	3A	75,8	74,0
	3B	-	71,5
PSA C	1A	46,2	58,1
	1B	44,5	58,9
	2A	-	60,1
	2B	52,1	65,6
	3A	51,0	67,4
	3B	52,4	65,2
PSA D	1A	61,1	75,1
	1B	59,8	-
	2A	-	70,7
	2B	67,3	68,8
	3A	65,2	72,8
	3B	65,1	72,8

Nota: As células assinaladas com '-', significa que o ensaio foi avariado devido a uma ruptura errada ou o valor se afastou da média mais que 10%.

## APÊNDICE B

O estudo de reologia feito para as pastas fabricadas nas duas etapas (etapas 1 e 2), foi realizado a partir do reômetro de pastas juntamente com seu software que forneceu os gráficos de tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento necessários à obtenção dos gráficos (tensão de escoamento x tempo e viscosidade x tempo) em que foram feitas as análises reológicas.

As Figuras B.1 a B.40 representam os gráficos obtidos na etapa 1 para a análise da influência do teor de PSA numa dada relação a/c, ao longo do tempo.

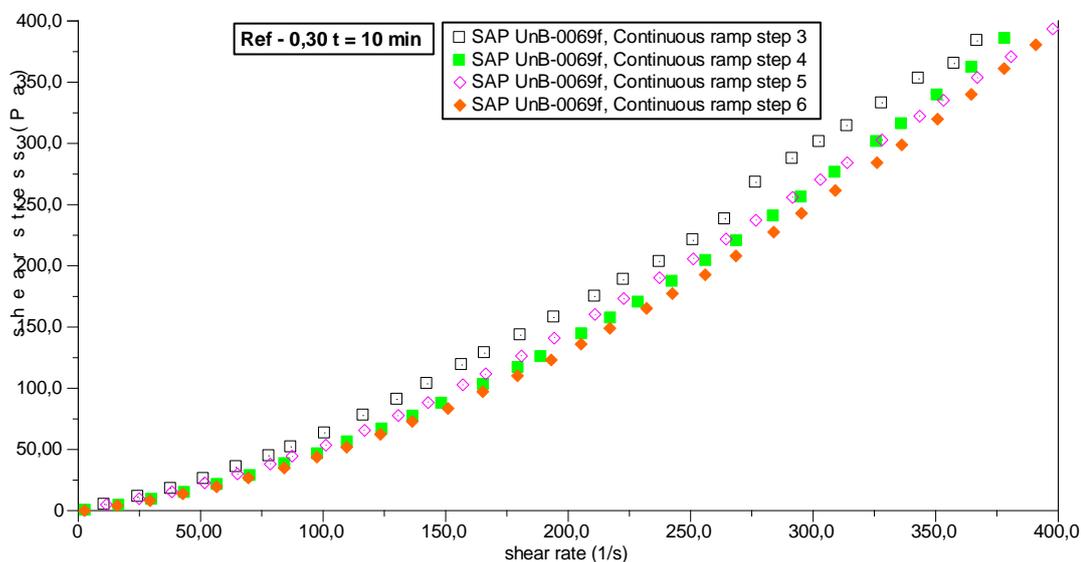


Figura B.1 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

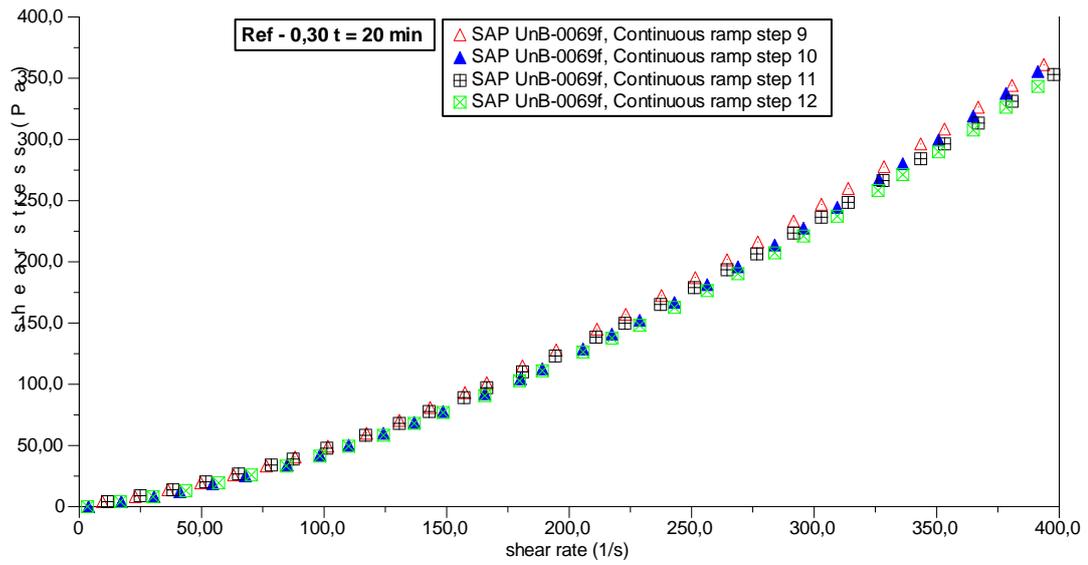


Figura B.2 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

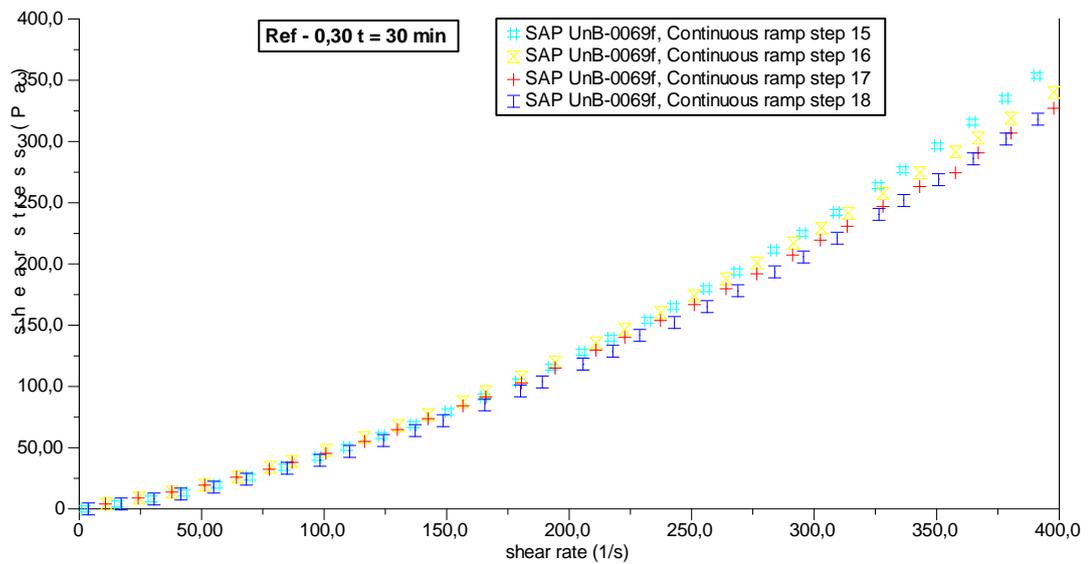


Figura B.3 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

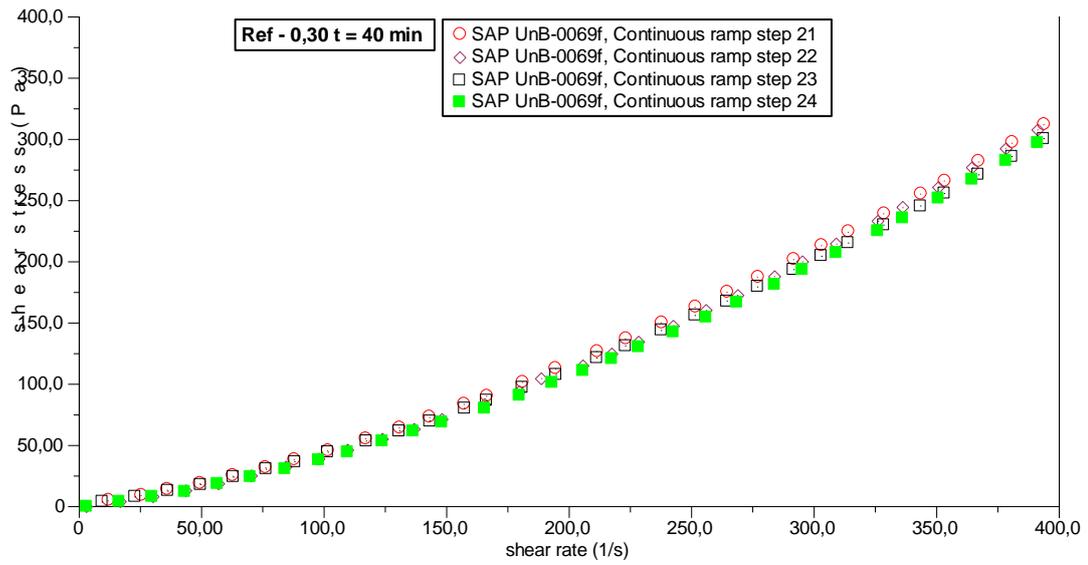


Figura B.4 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

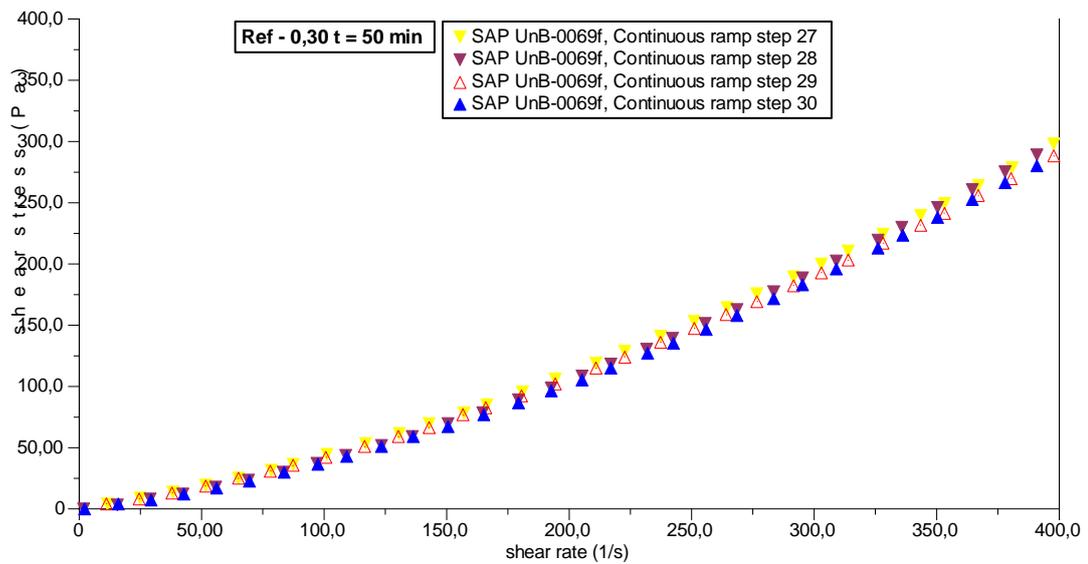


Figura B.5 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

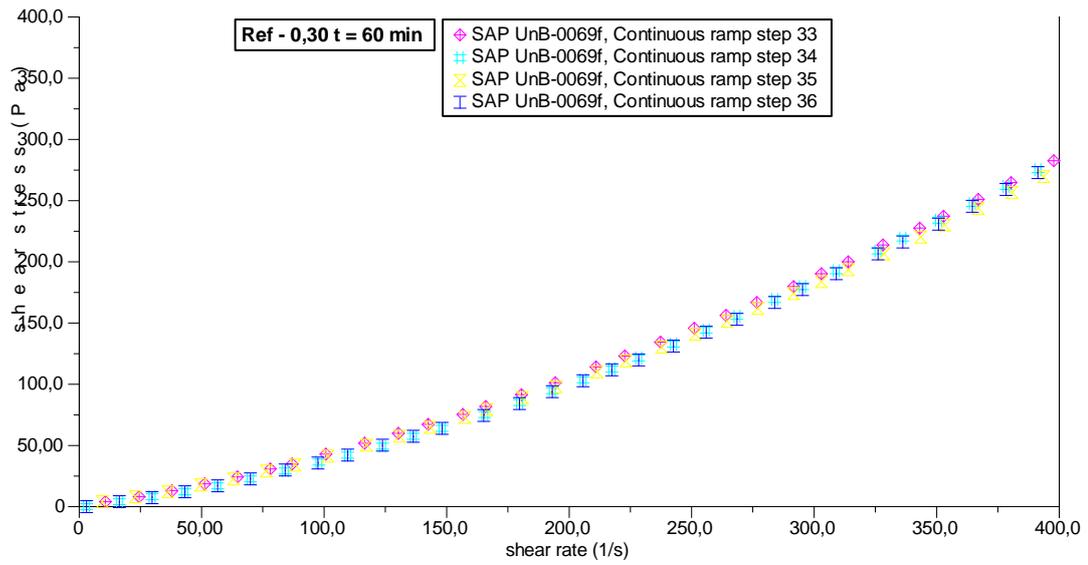


Figura B.6 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

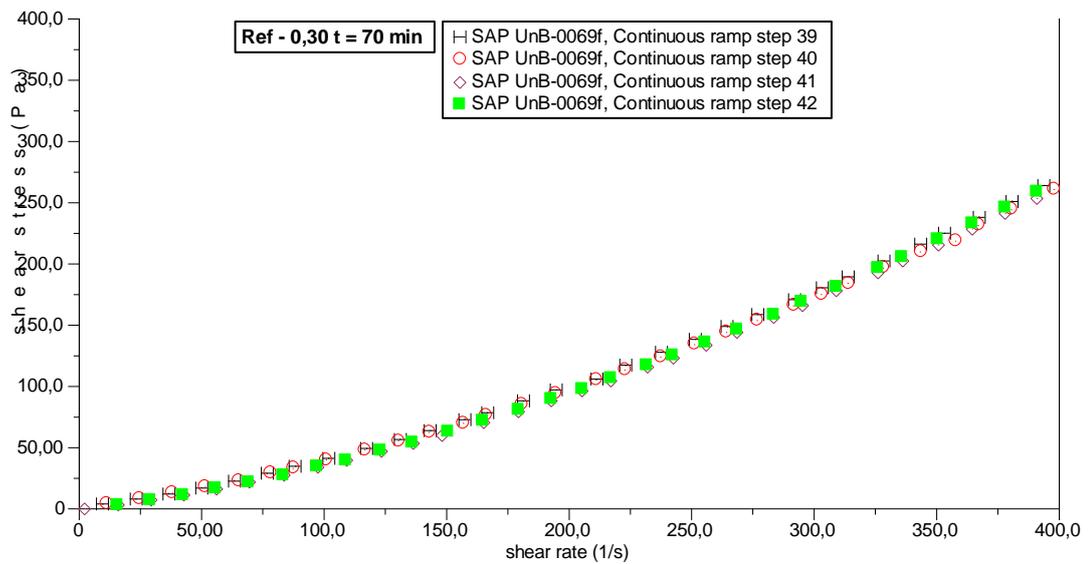


Figura B.7 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

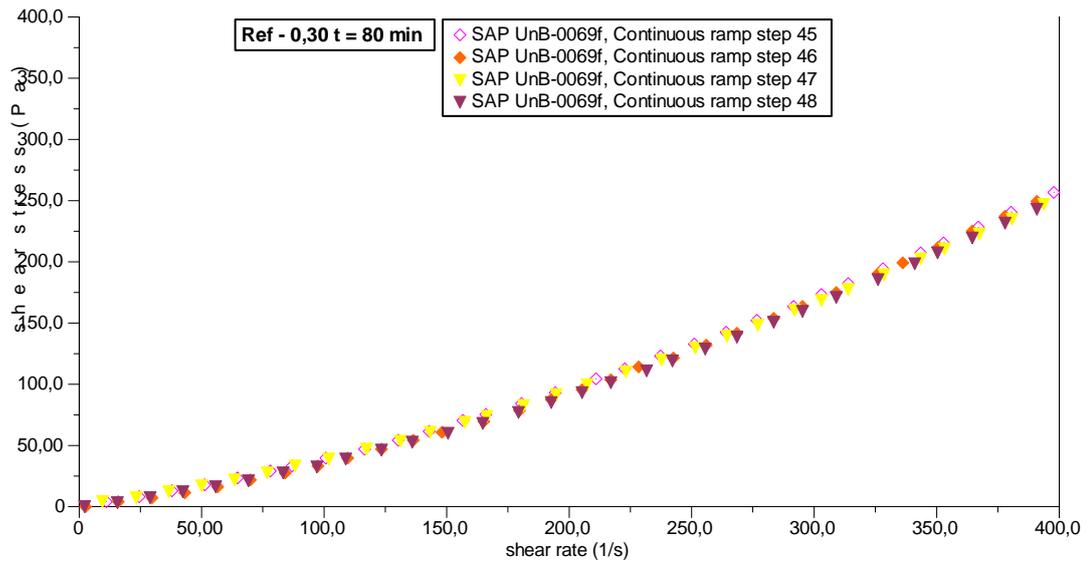


Figura B.8 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

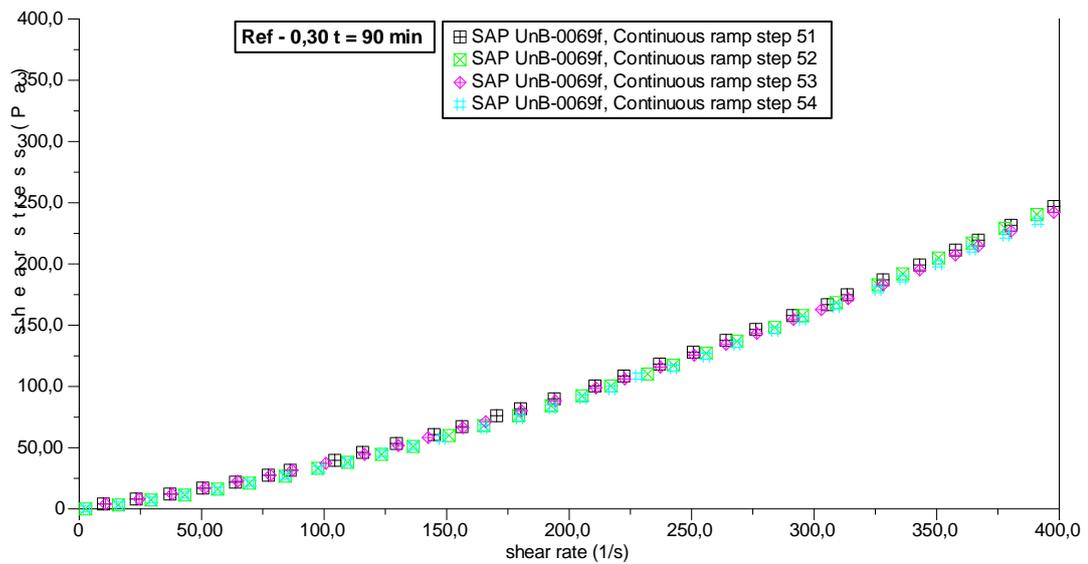


Figura B.9 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

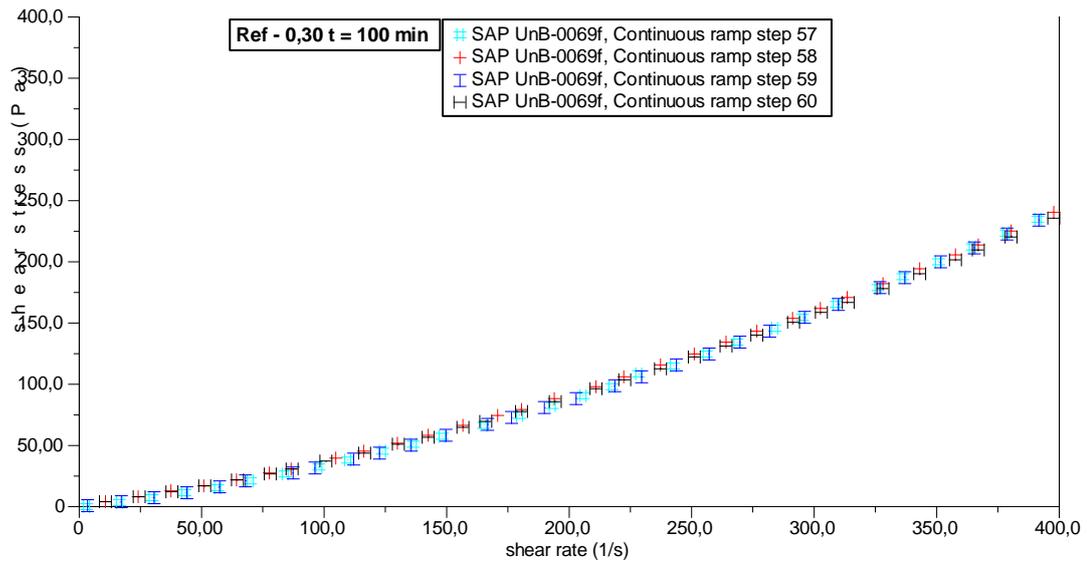


Figura B.10 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,30 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

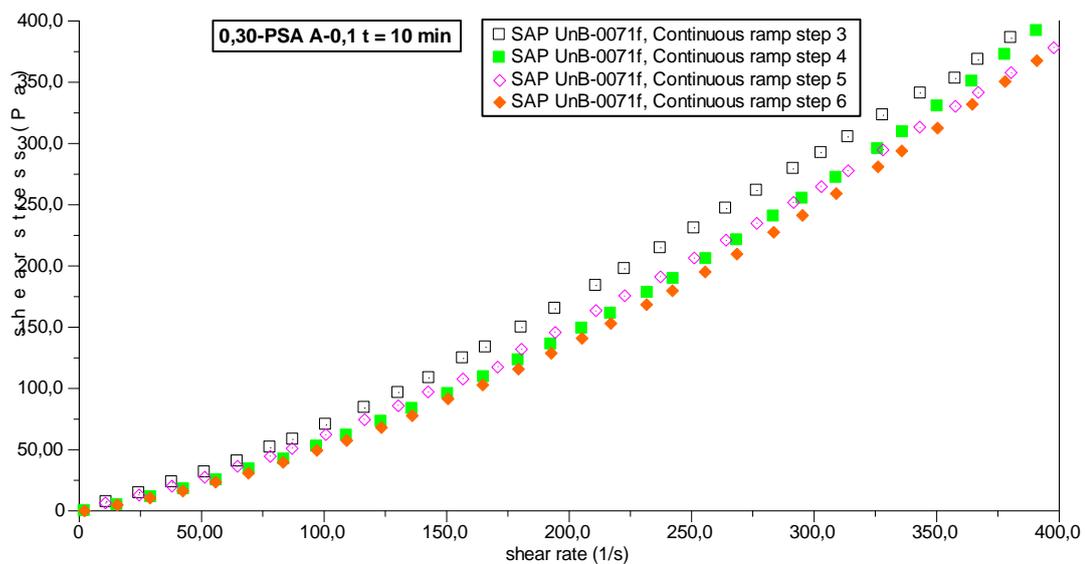


Figura B.11 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

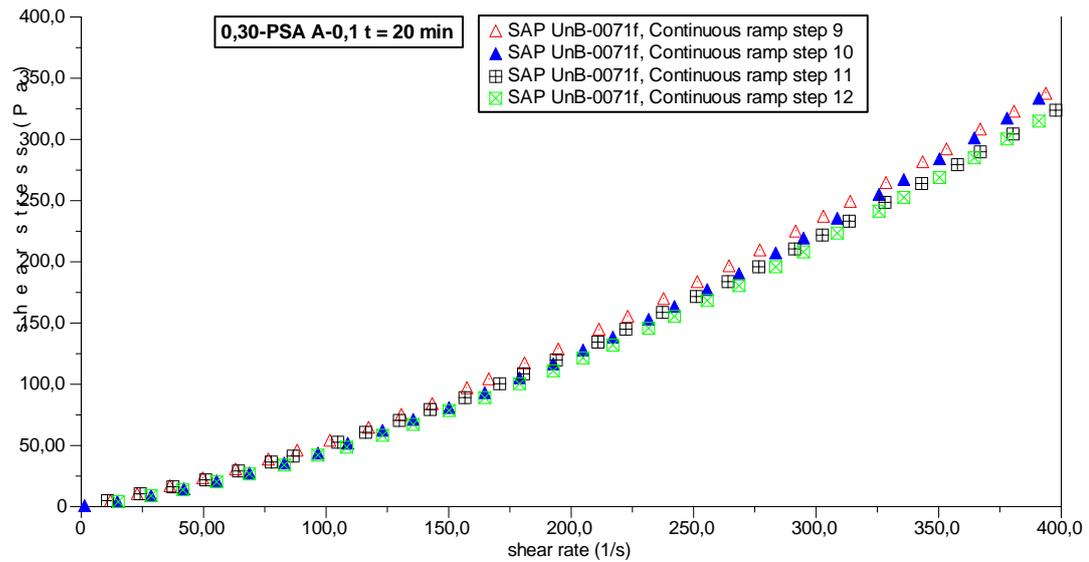


Figura B.12 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

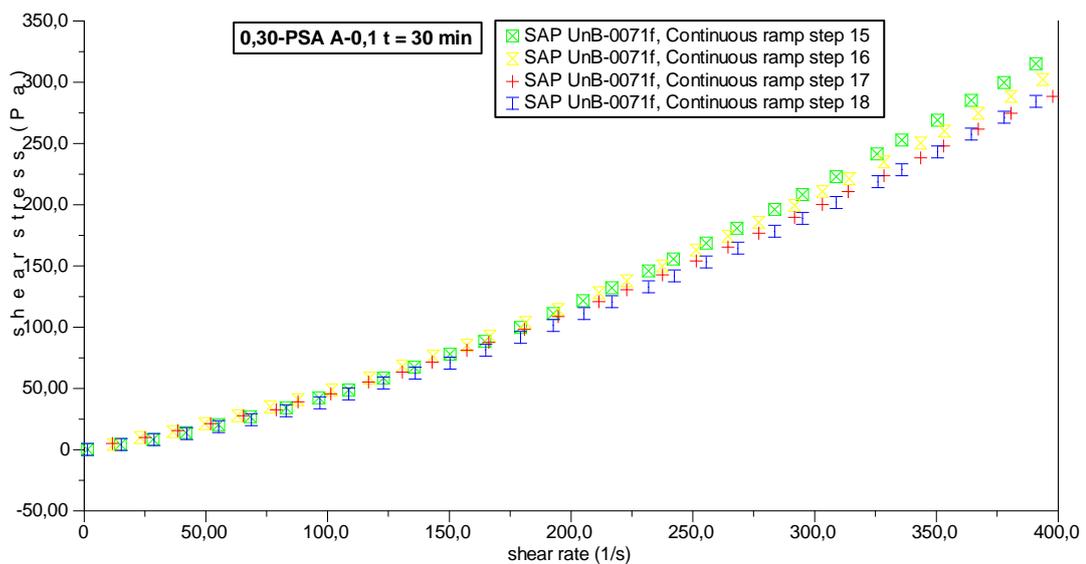


Figura B.13 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

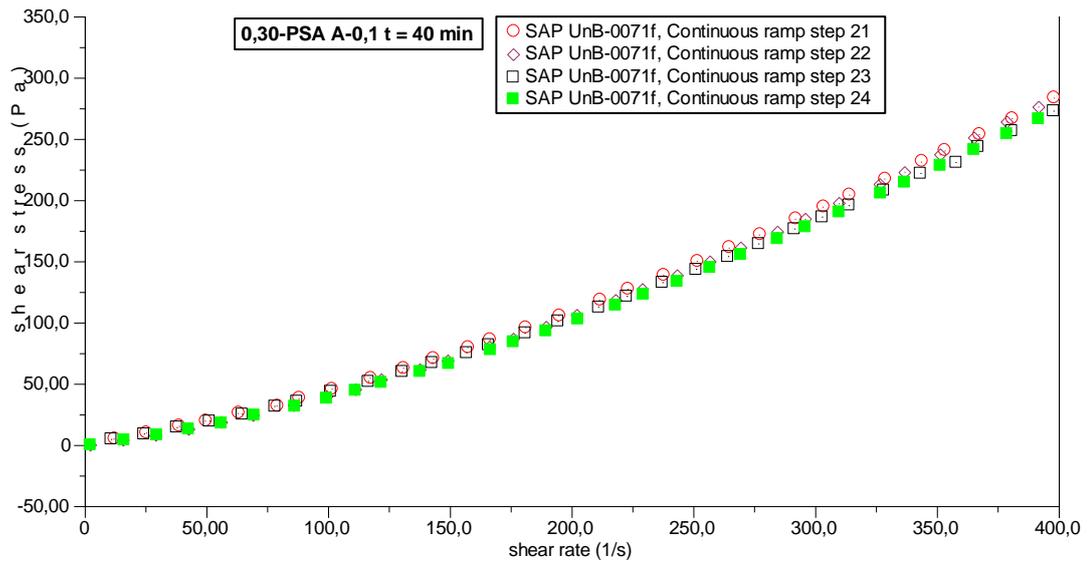


Figura B.14 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

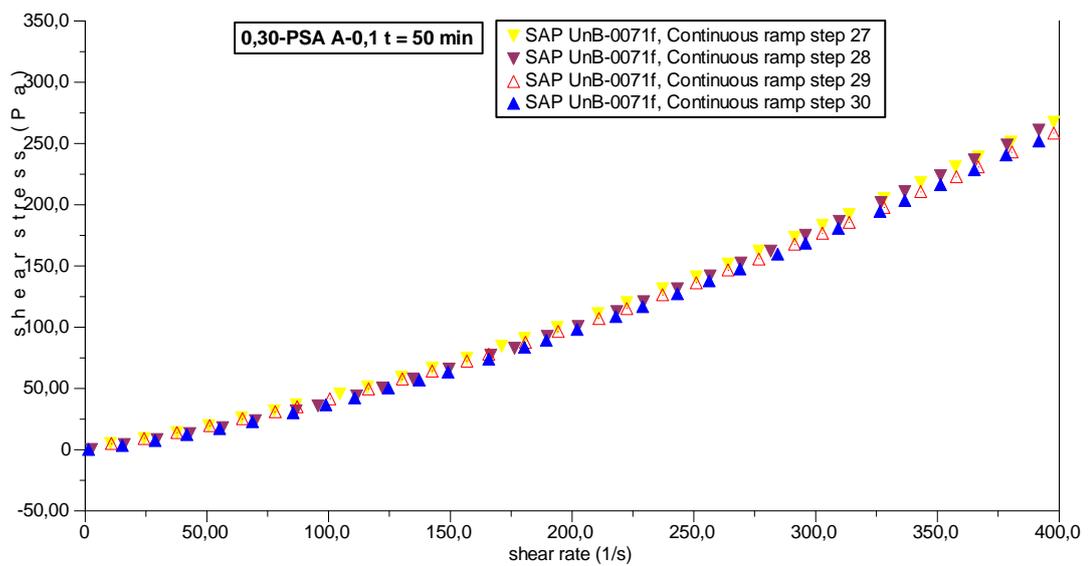


Figura B.15 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

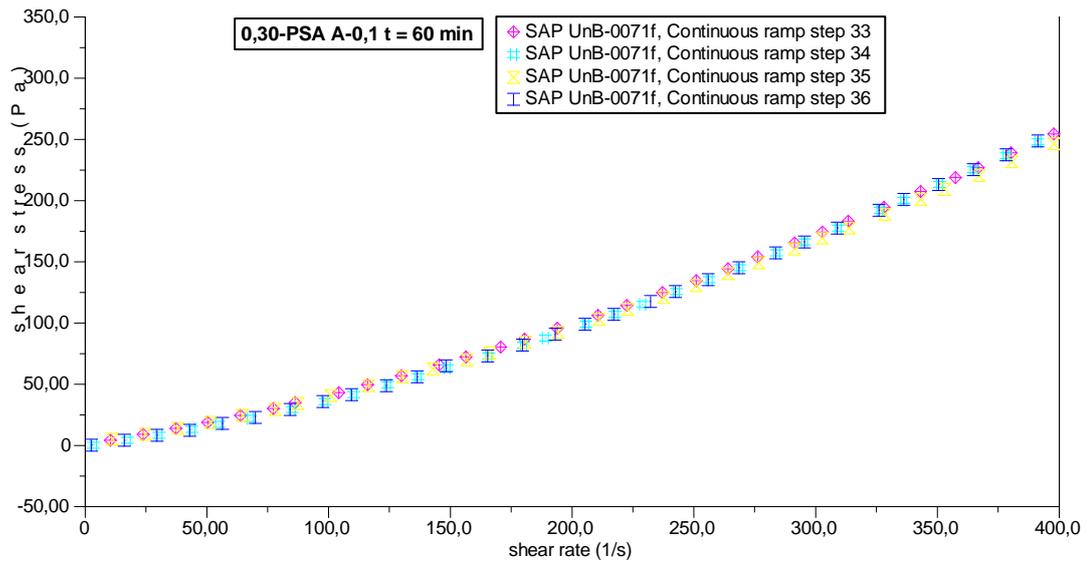


Figura B.16 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

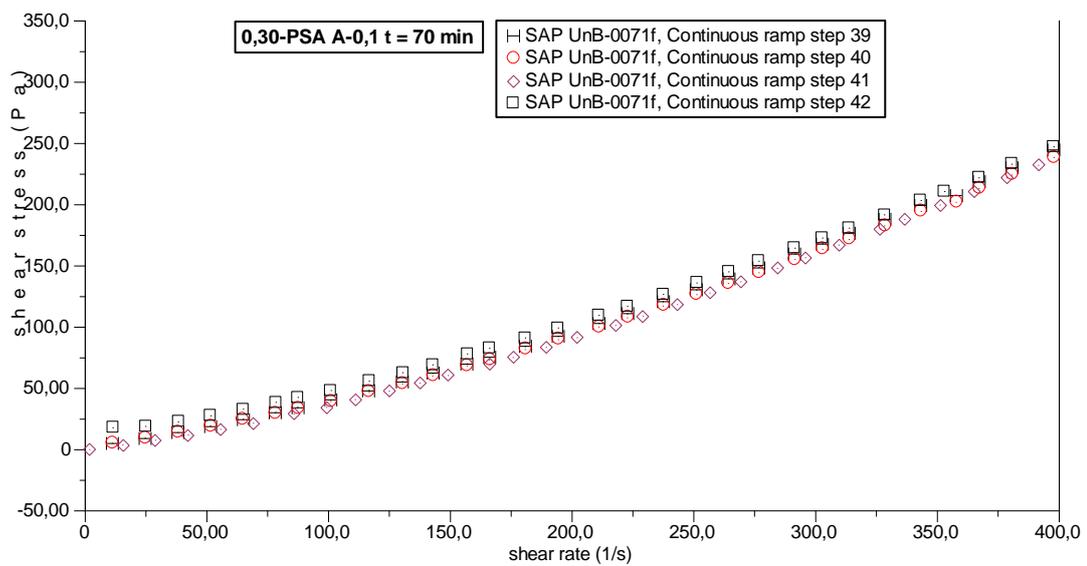


Figura B.17 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

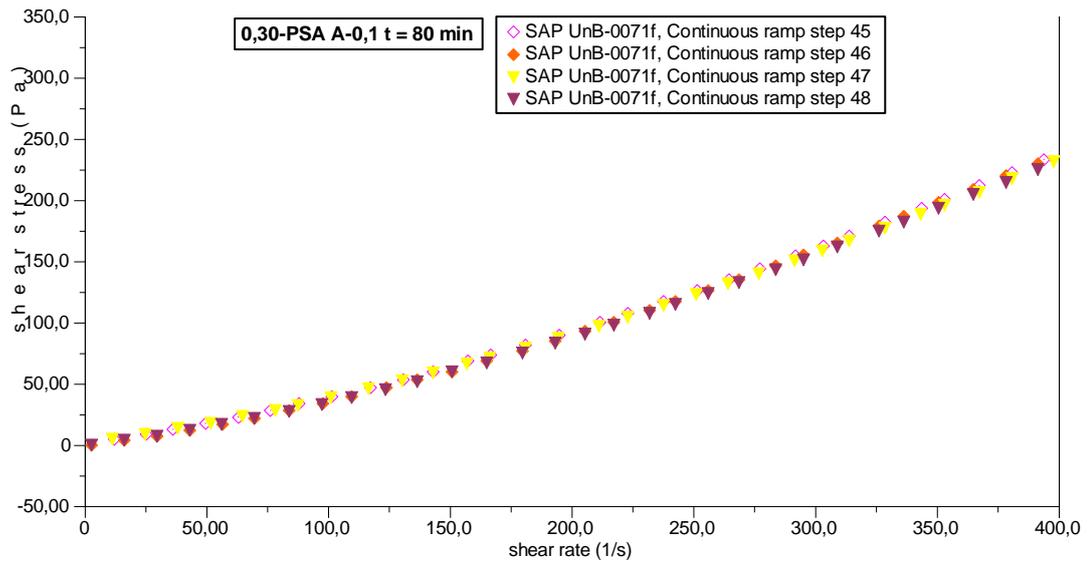


Figura B.18 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

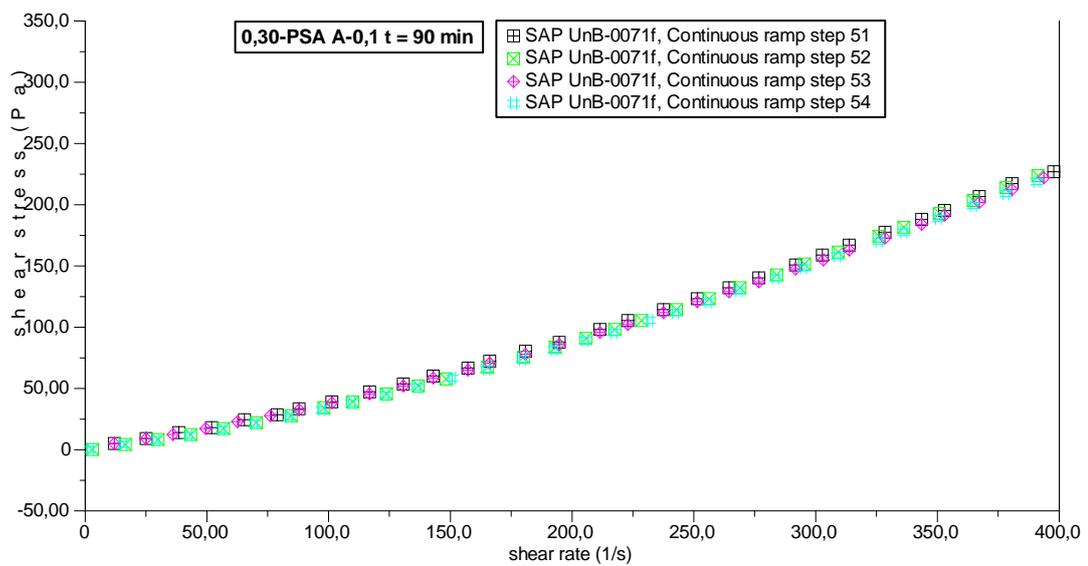


Figura B.19 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

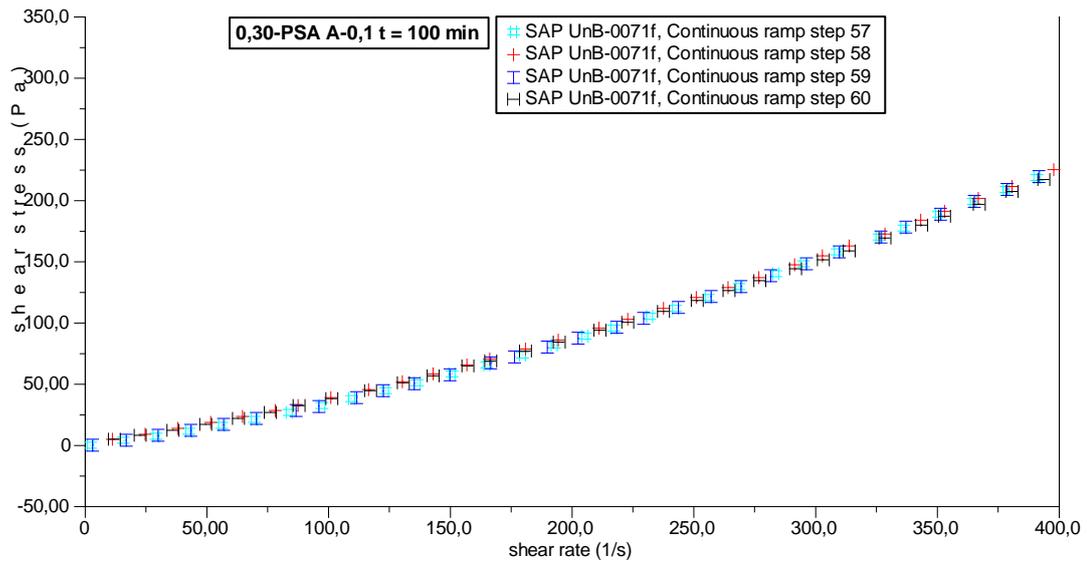


Figura B.20 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,1 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

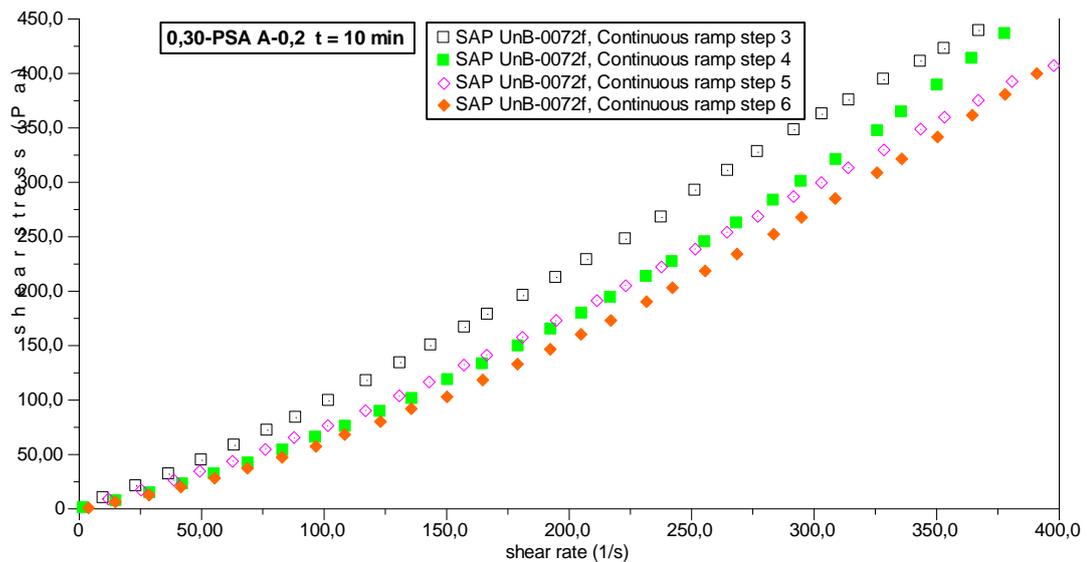


Figura B.21 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

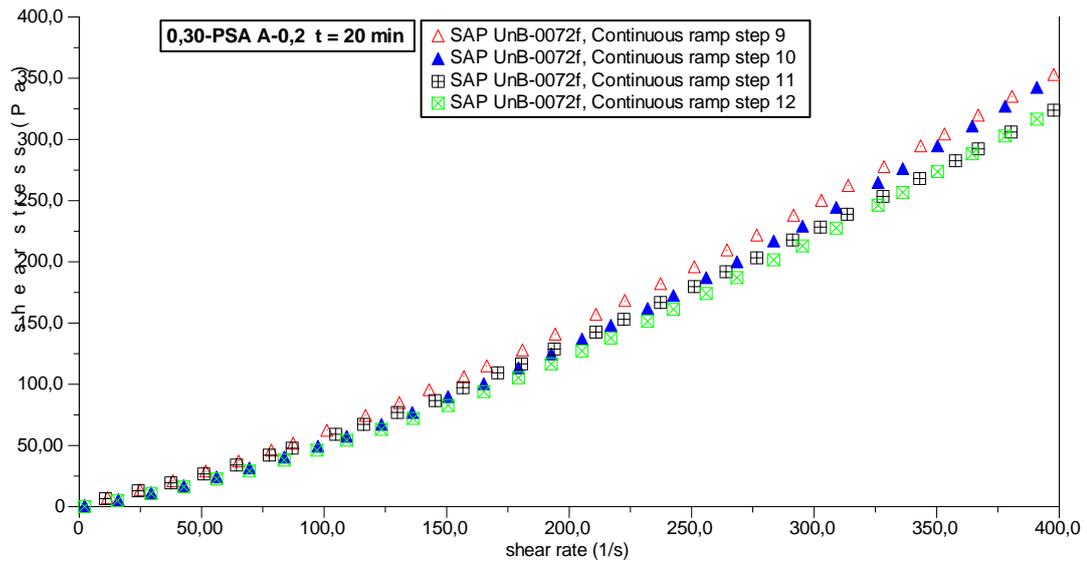


Figura B.22 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

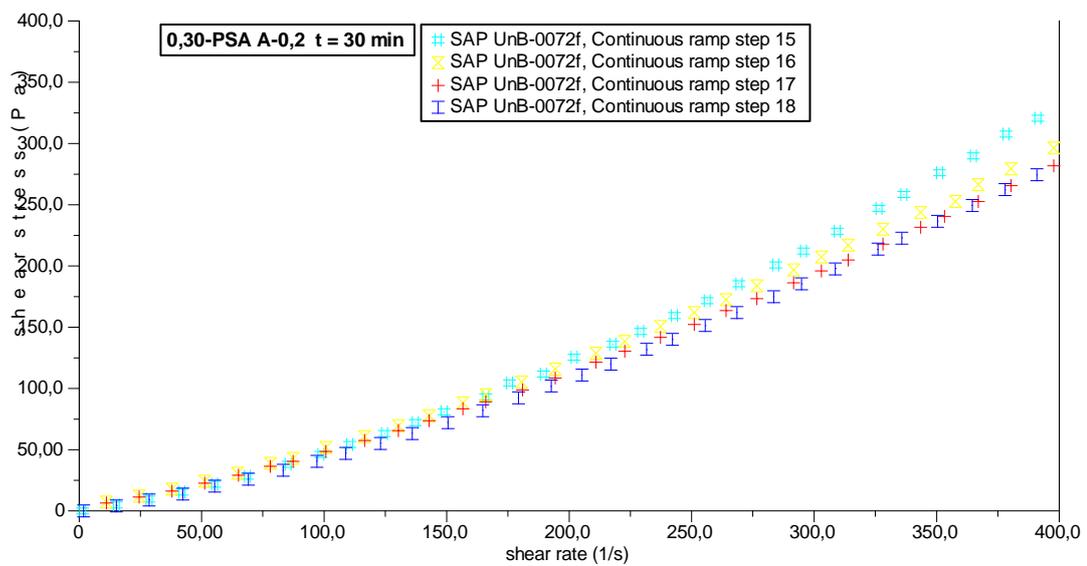


Figura B.23 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

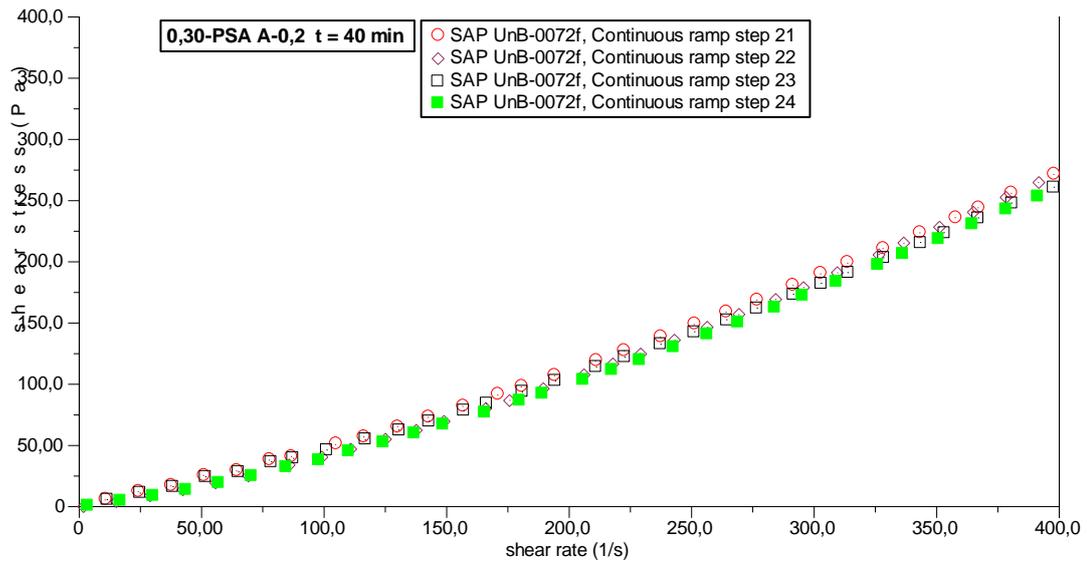


Figura B.24 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

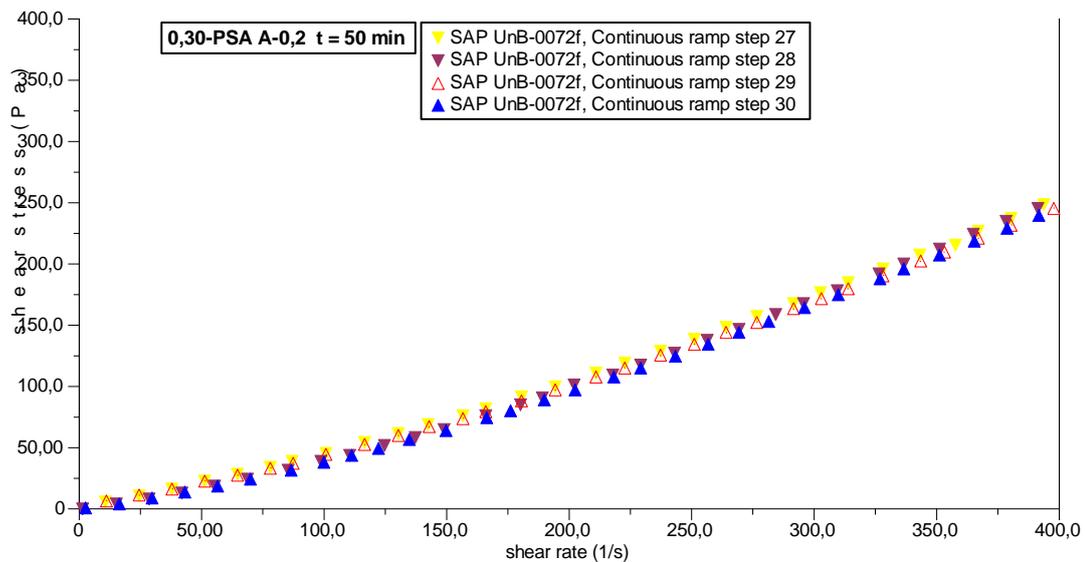


Figura B.25 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

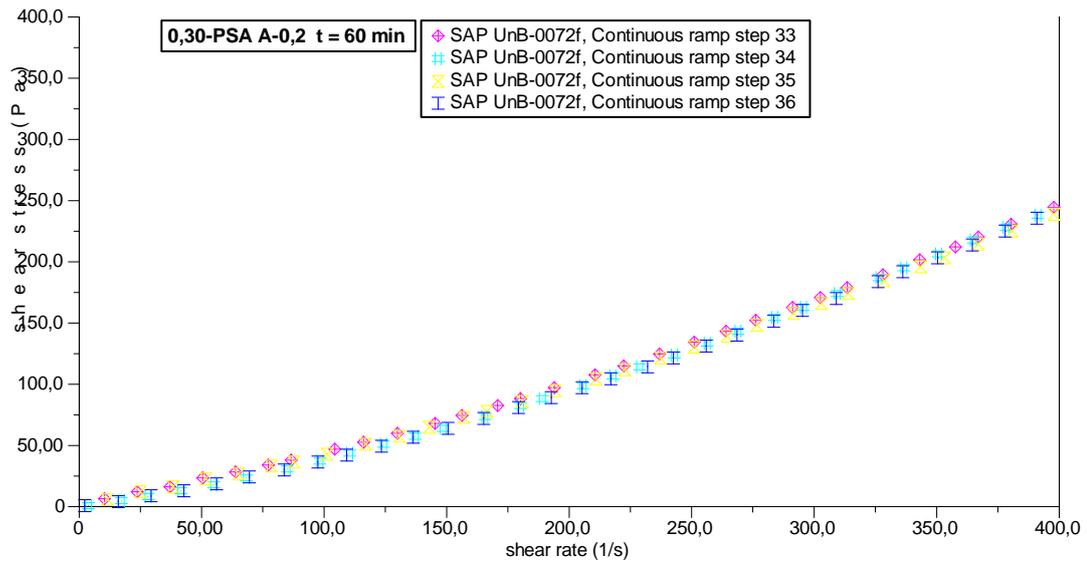


Figura B.26 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

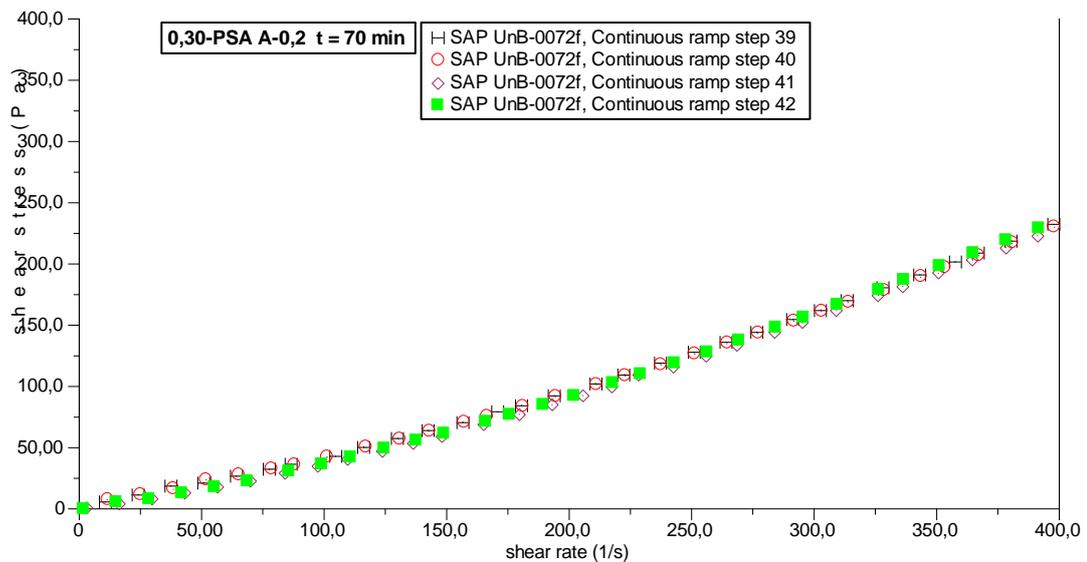


Figura B.27 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

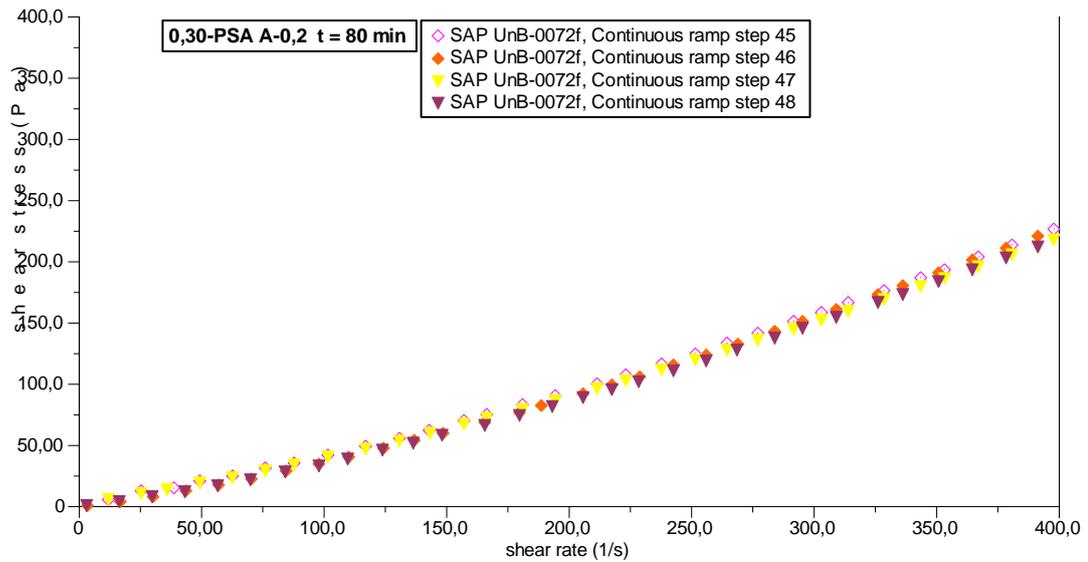


Figura B.28 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

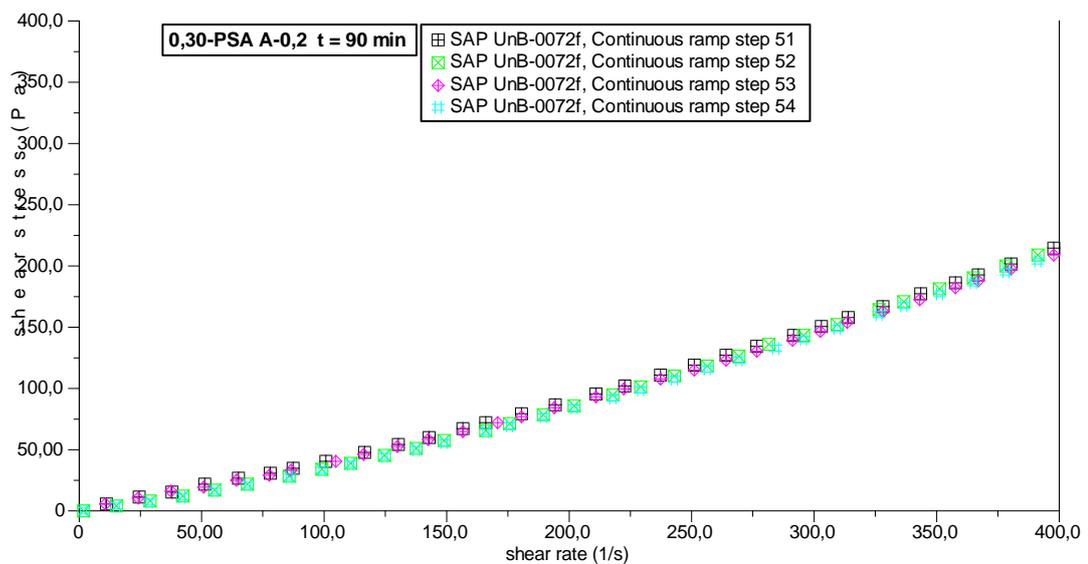


Figura B.29 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

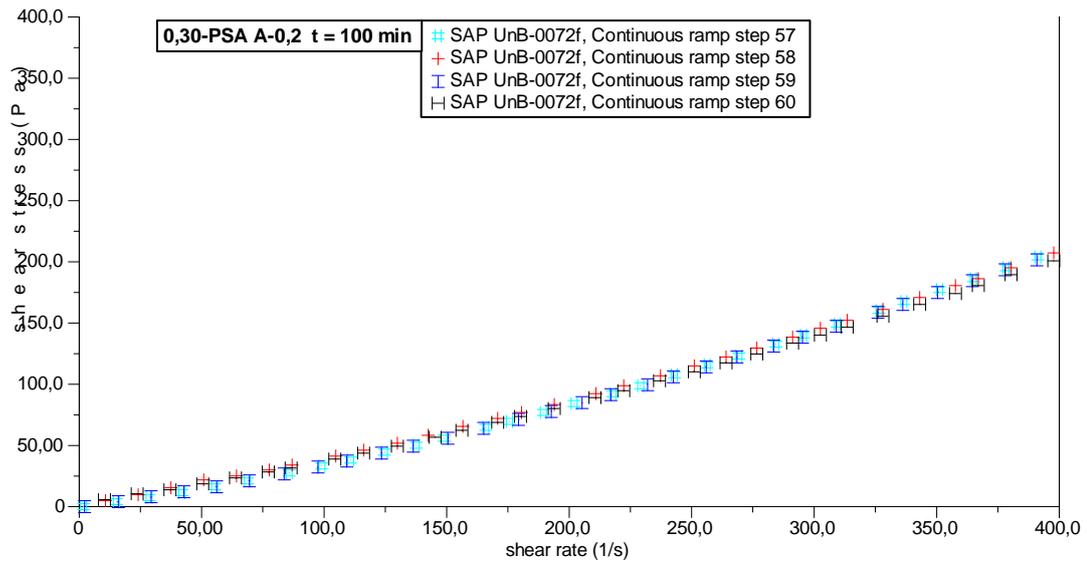


Figura B.30 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,2 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

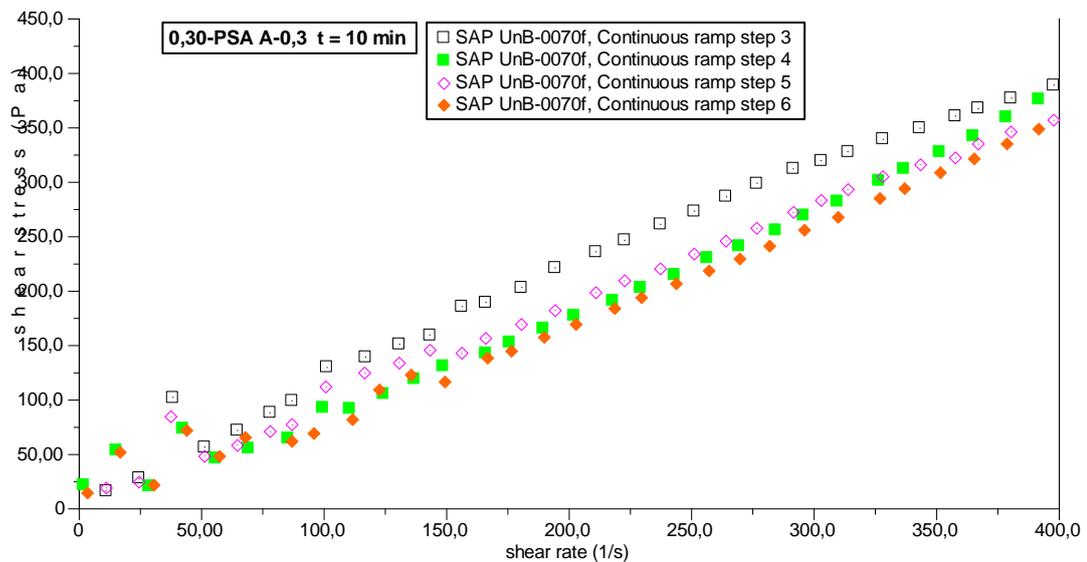


Figura B.31 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

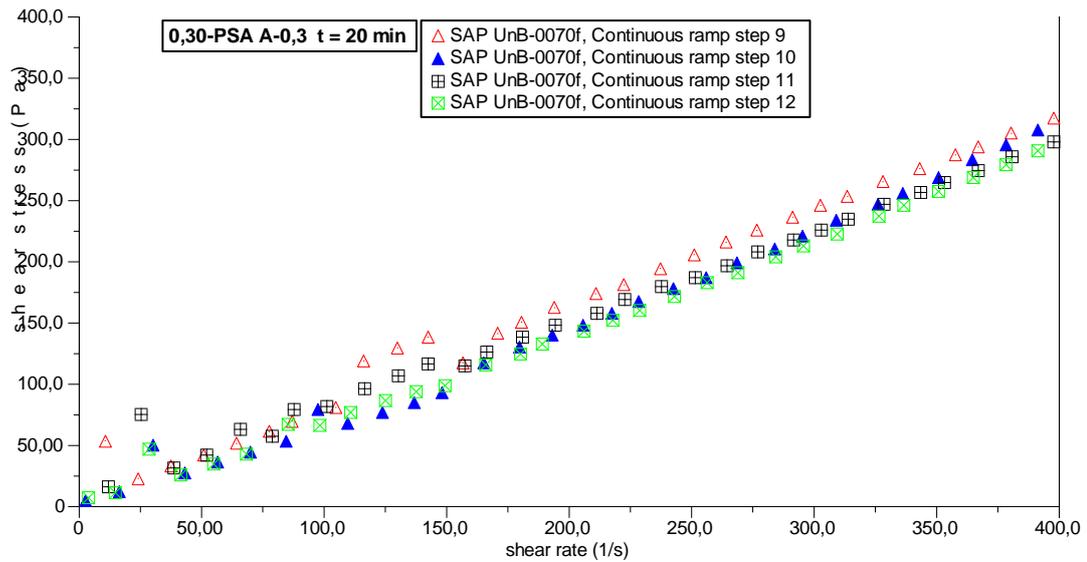


Figura B.32 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

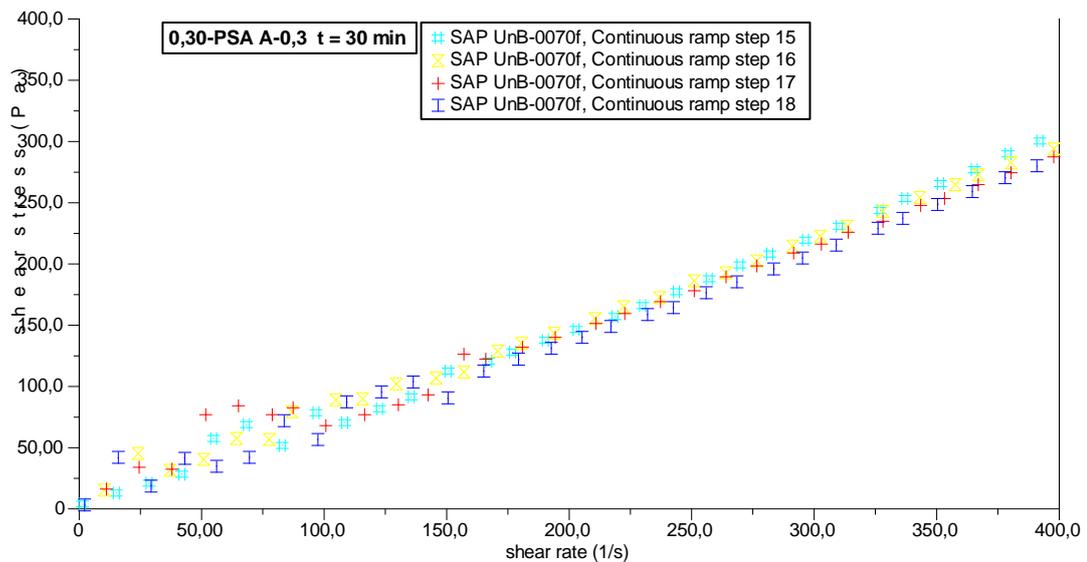


Figura B.33 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

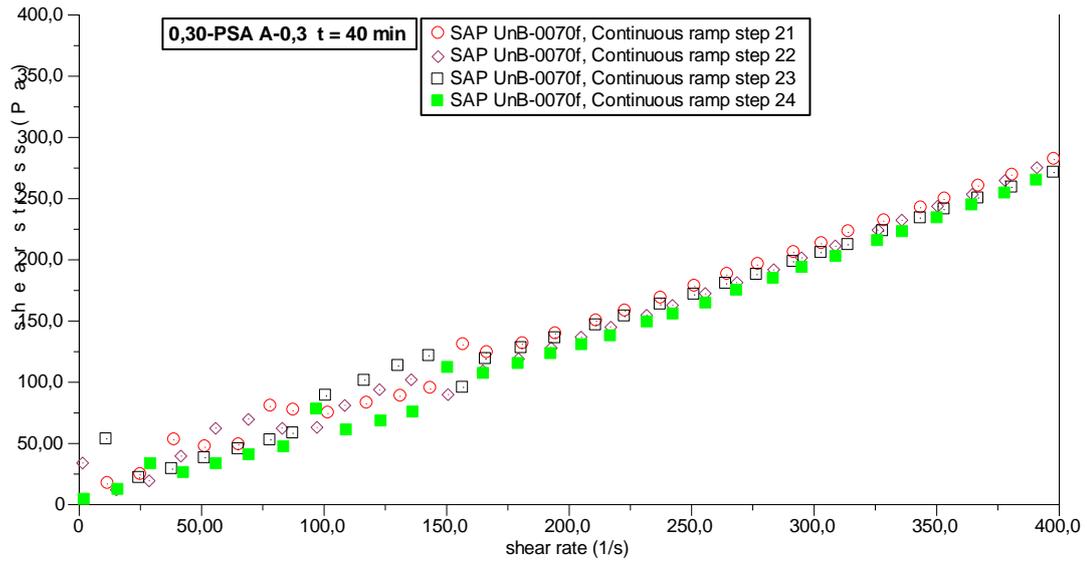


Figura B.34 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

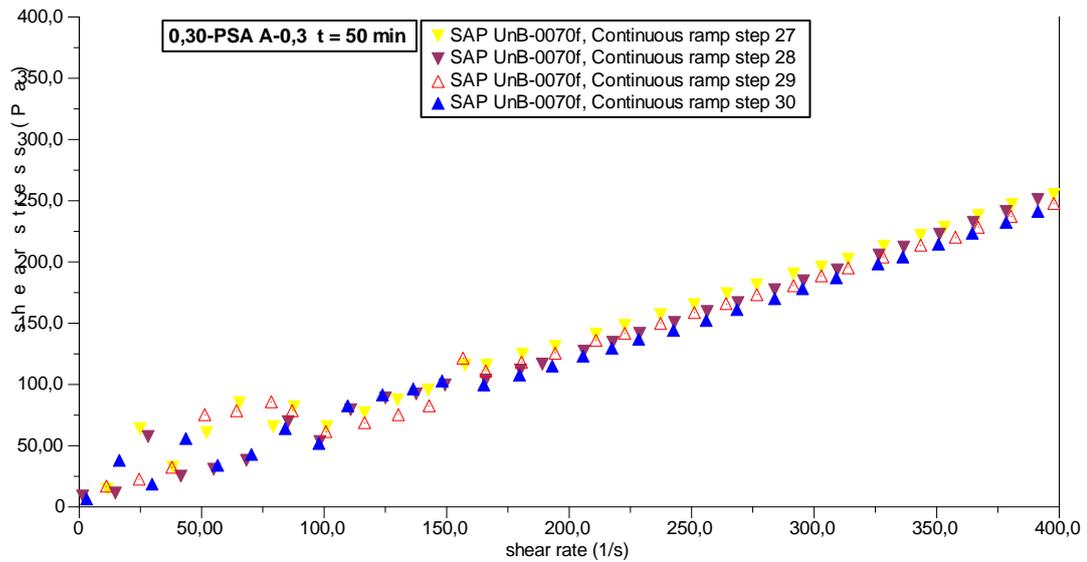


Figura B.35 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

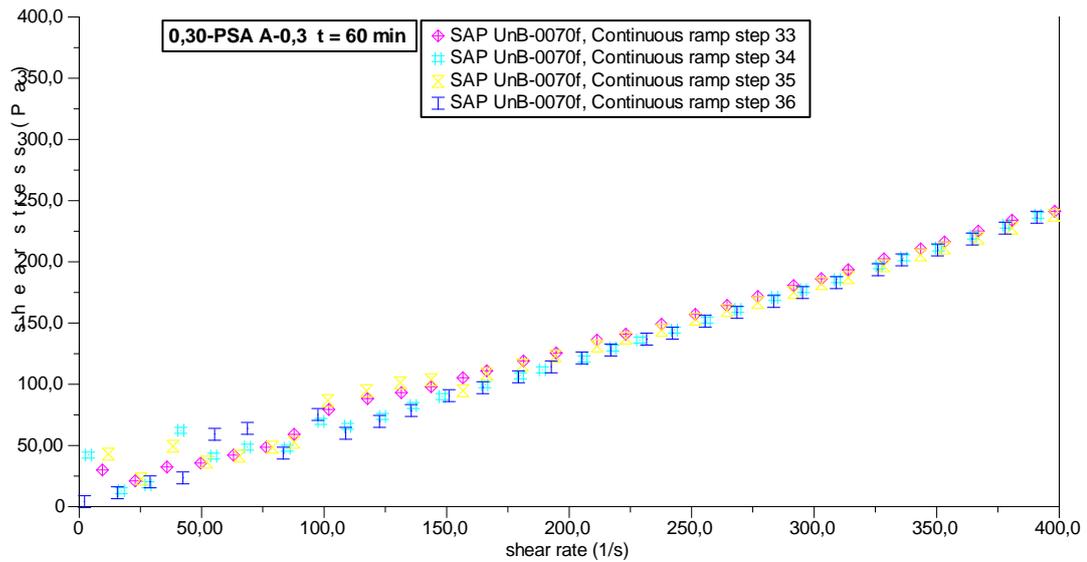


Figura B.36 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

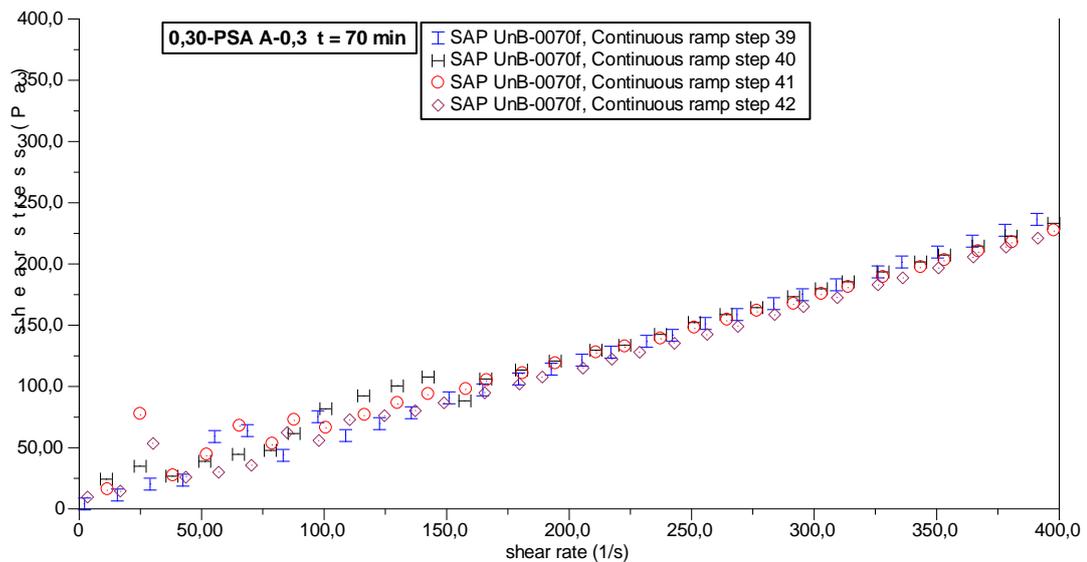


Figura B.37 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

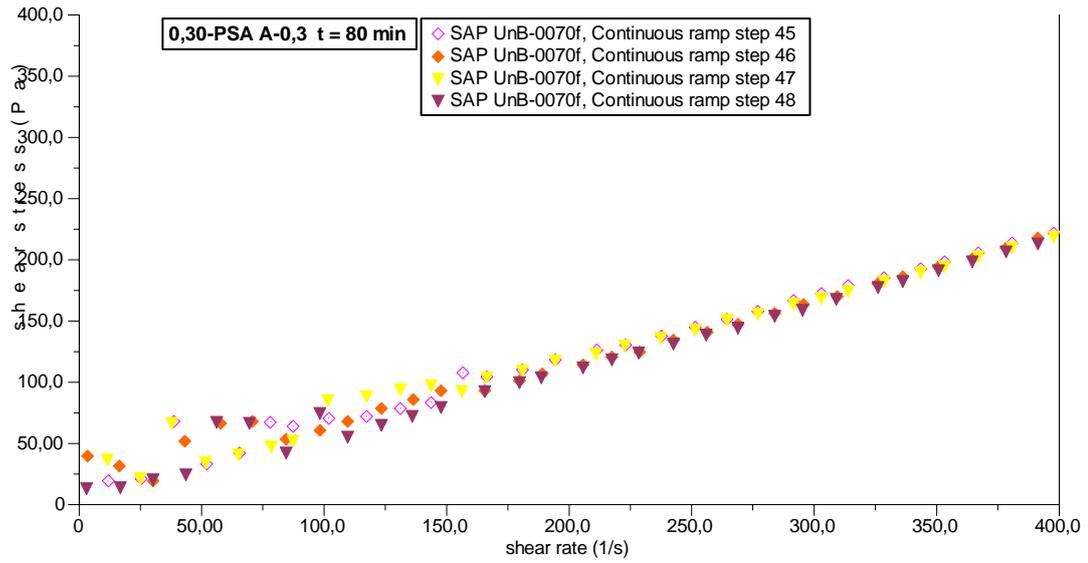


Figura B.38 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

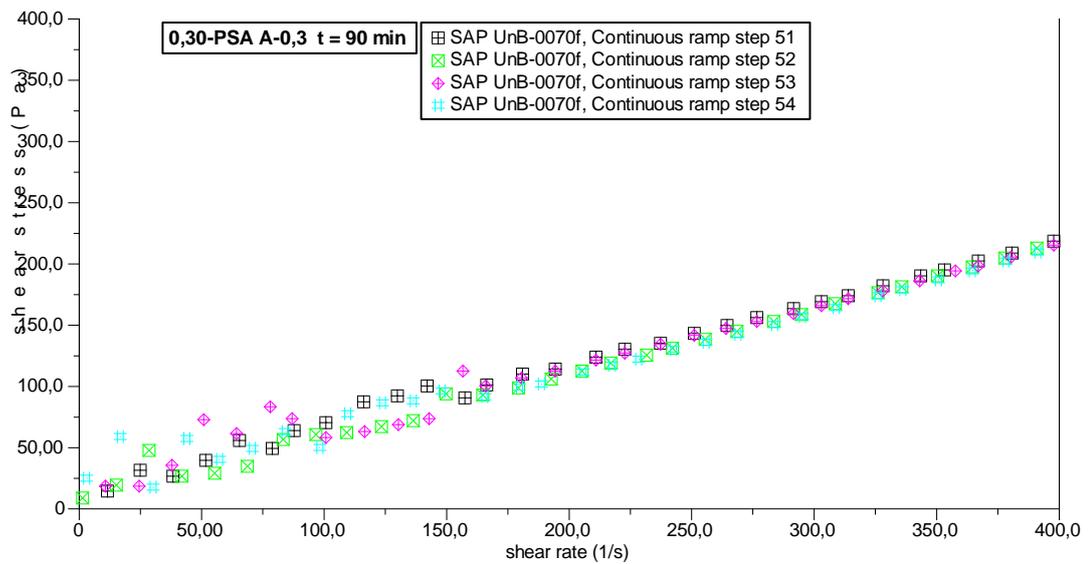


Figura B.39 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

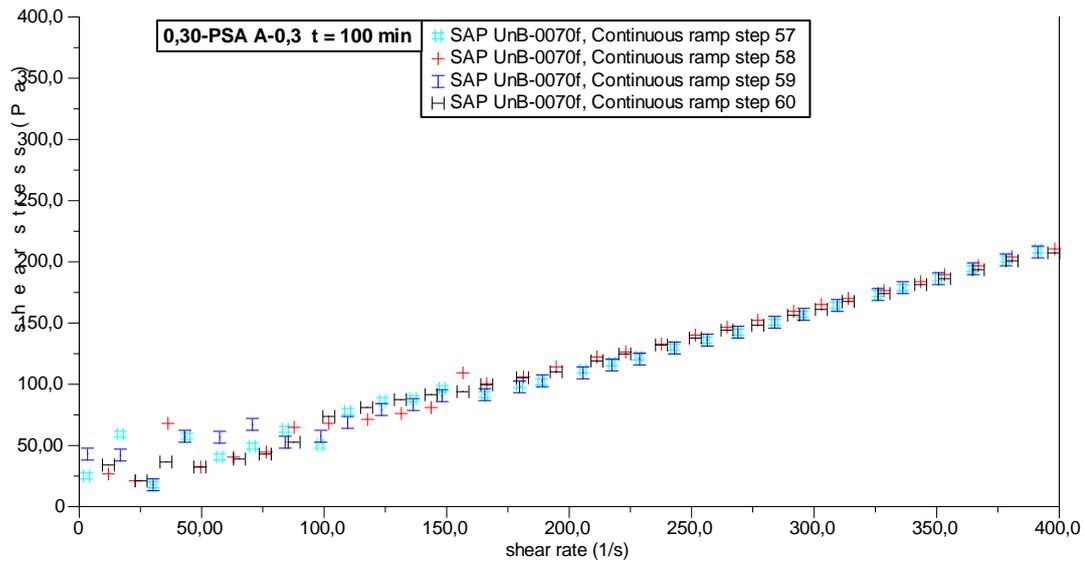


Figura B.40 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A-0,3 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

As Figuras B.41 a B.100 representam os gráficos obtidos ainda na etapa 1 para a análise da influência da variação da relação a/c para um dado teor de PSA, ao longo do tempo. Não serão mostrados os gráficos de Ref – 0,30 e 0,30-PSA A-0,3, pois estes foram apresentados na análise acima.

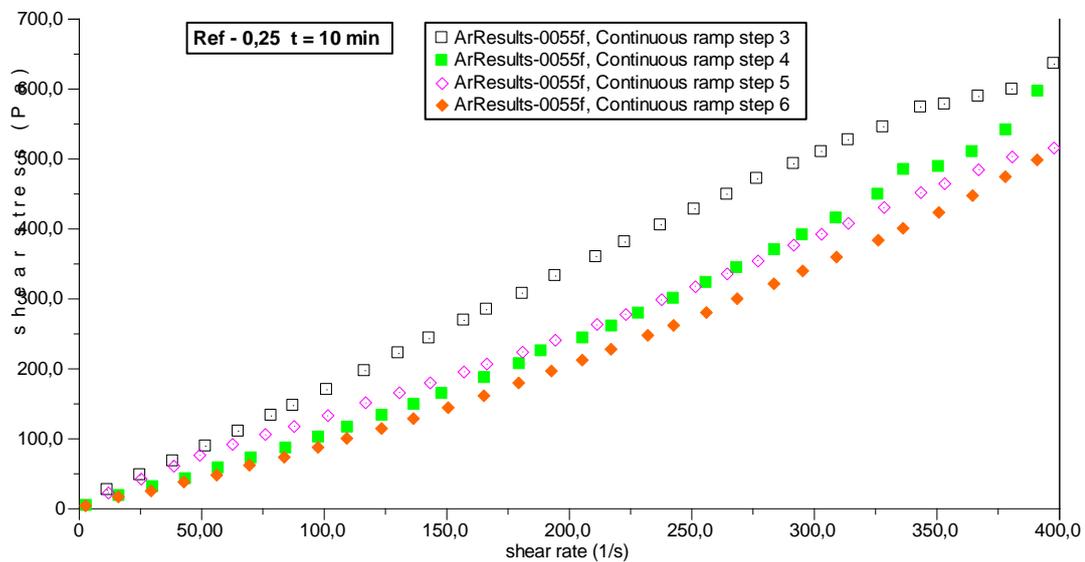


Figura B.41 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

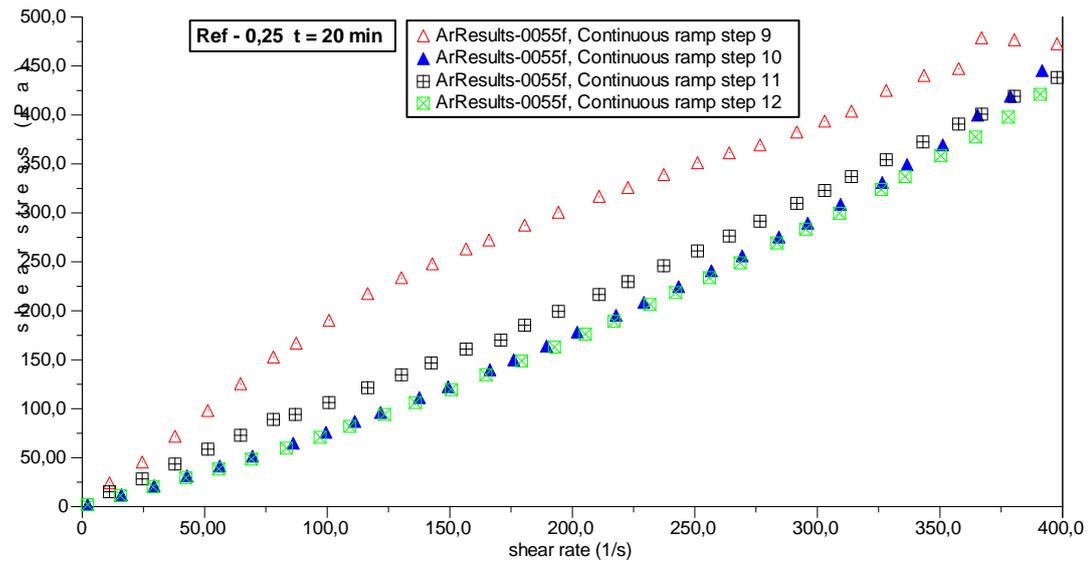


Figura B.42 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

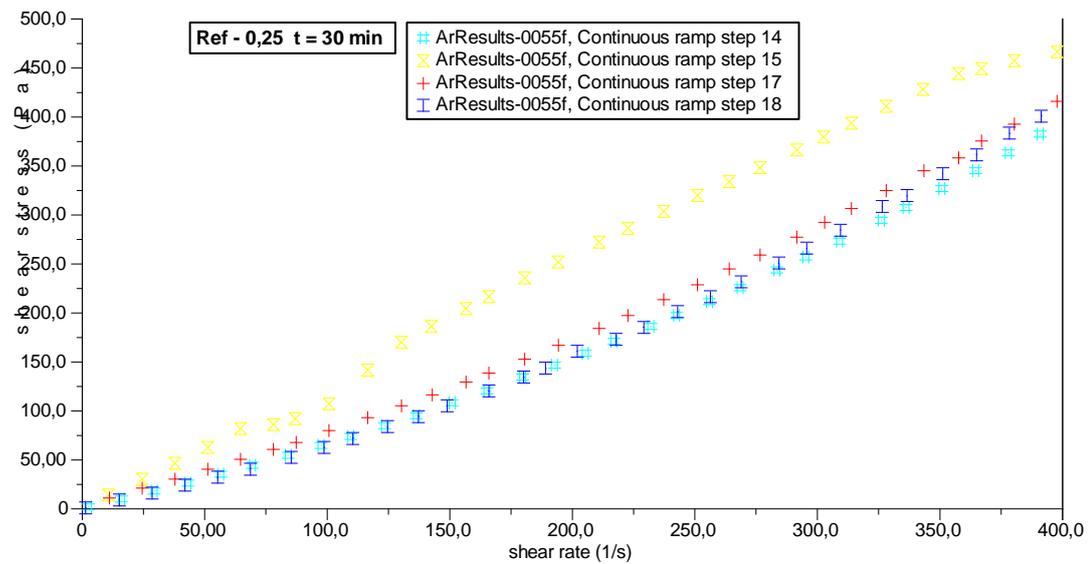


Figura B.43 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

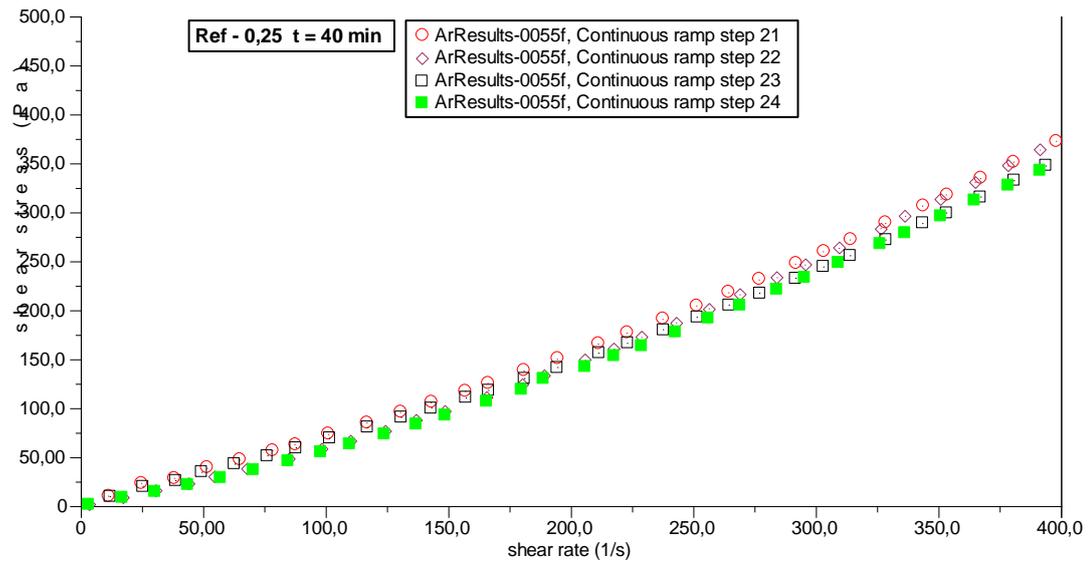


Figura B.44 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

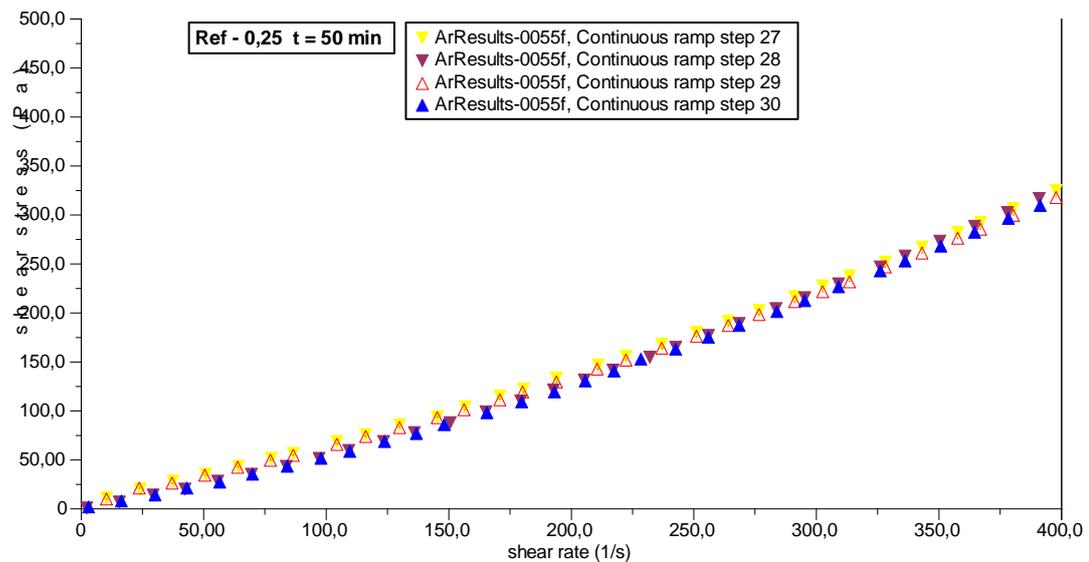


Figura B.45 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

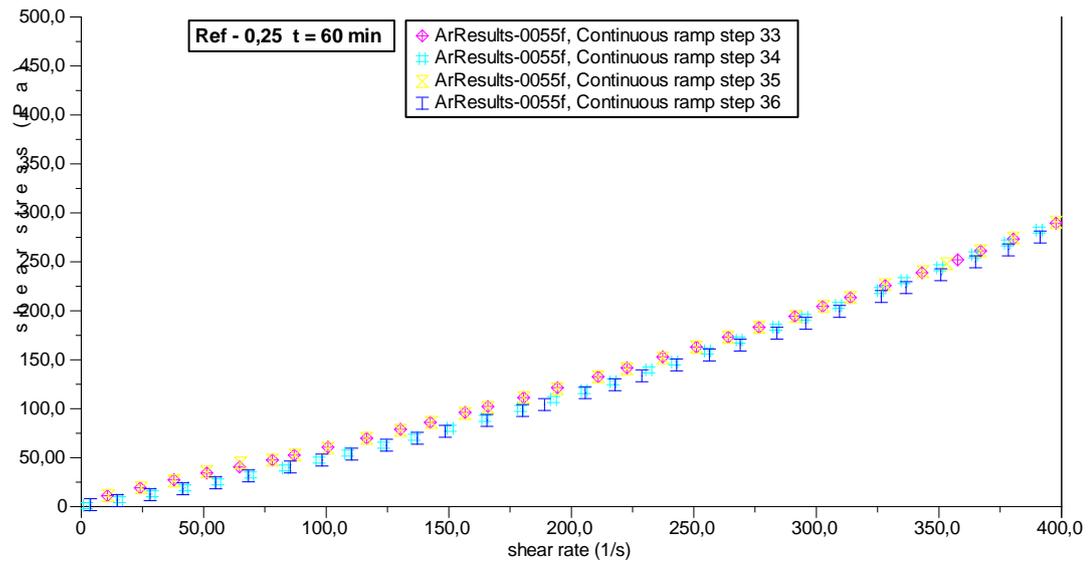


Figura B.46 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

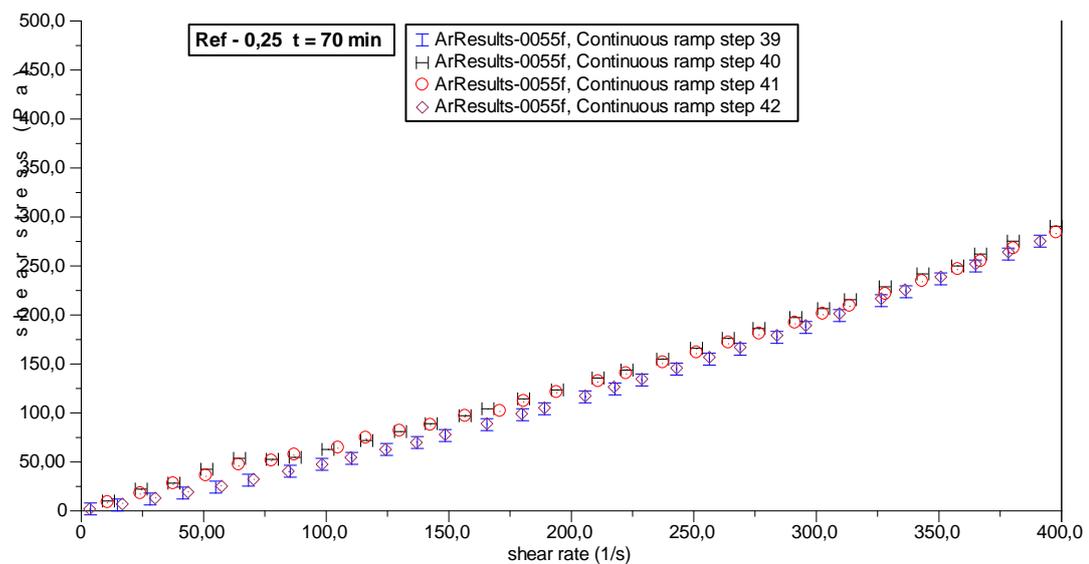


Figura B.47 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

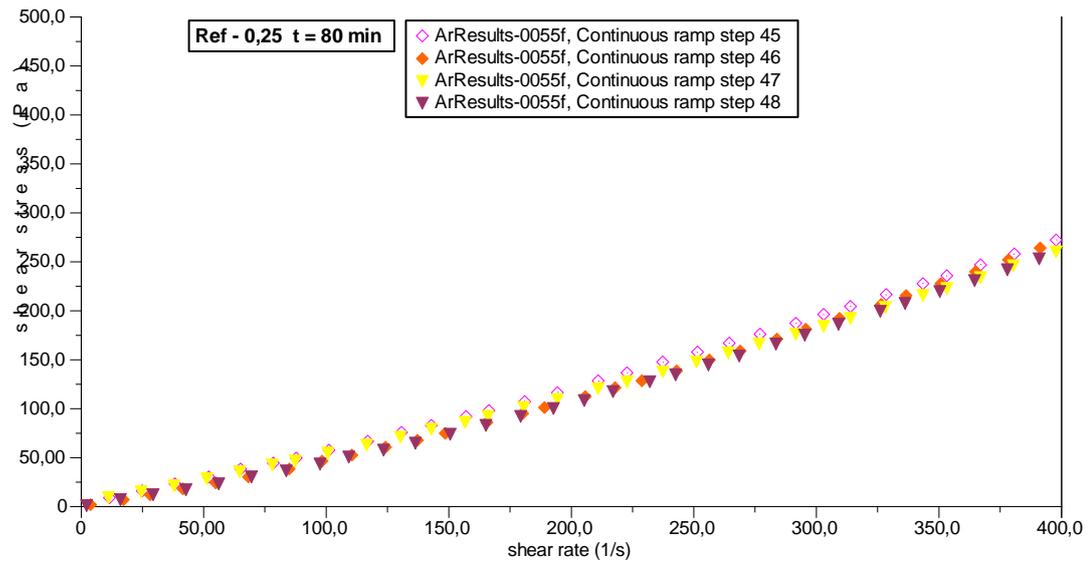


Figura B.48 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

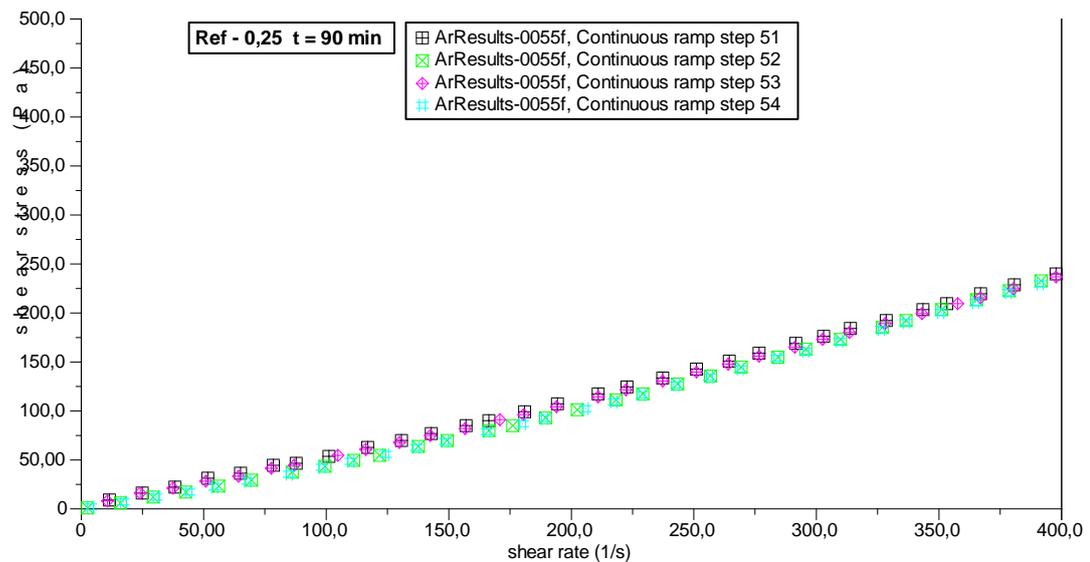


Figura B.49 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

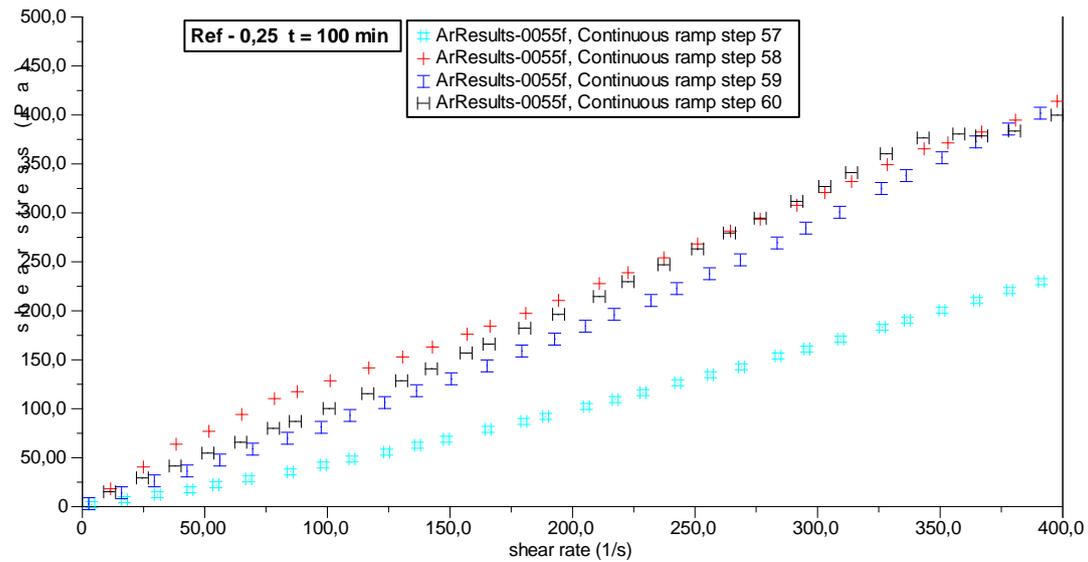


Figura B.50 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,25 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

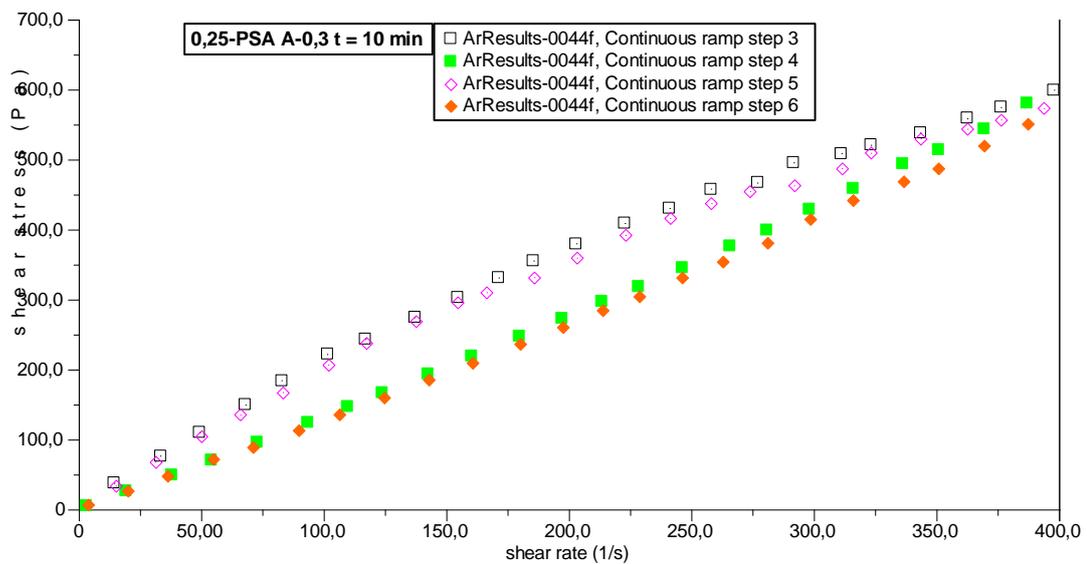


Figura B.51 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

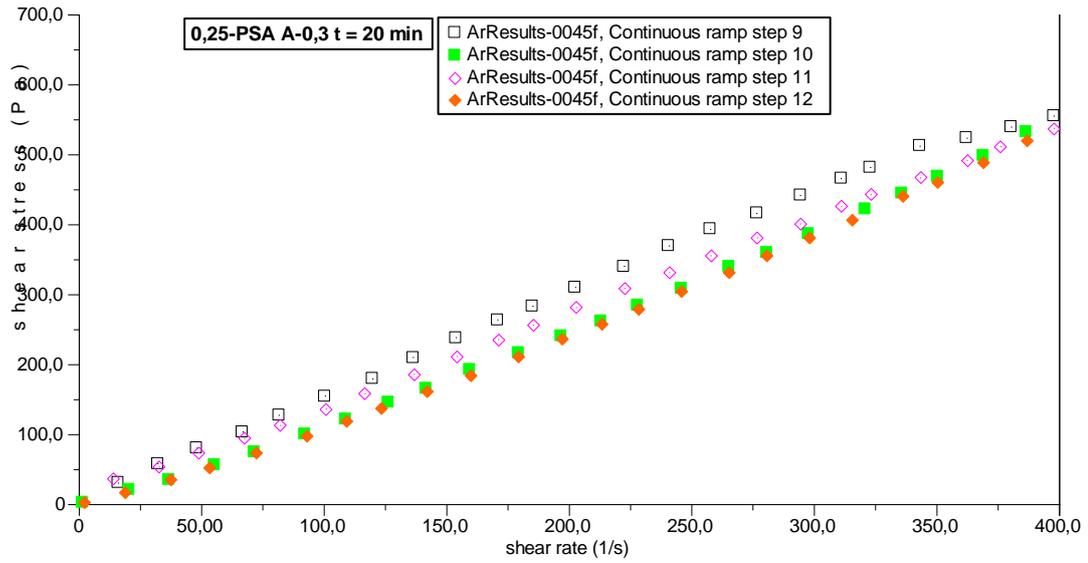


Figura B.52 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

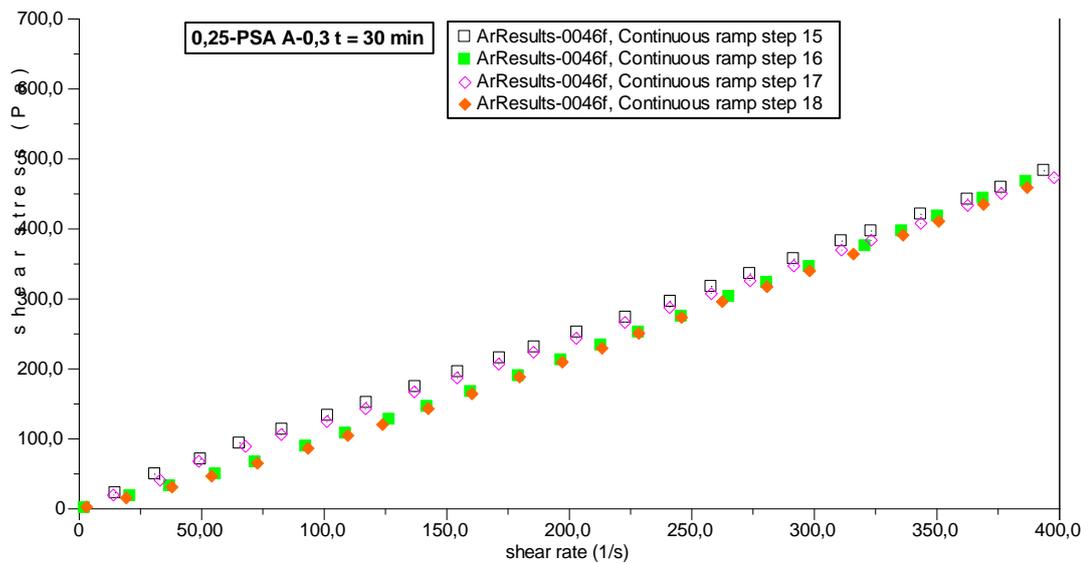


Figura B.53 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

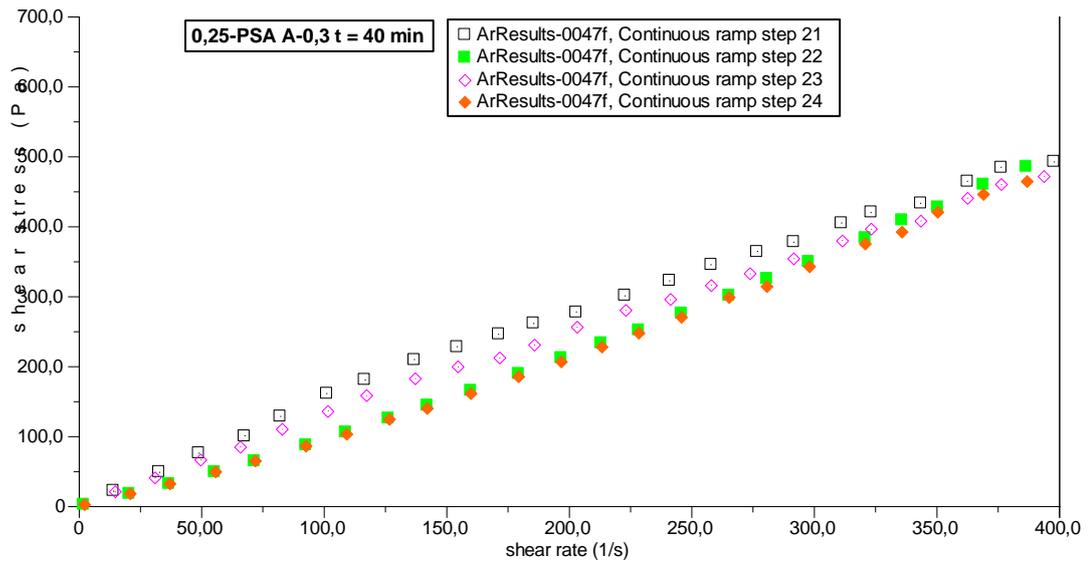


Figura B.54 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

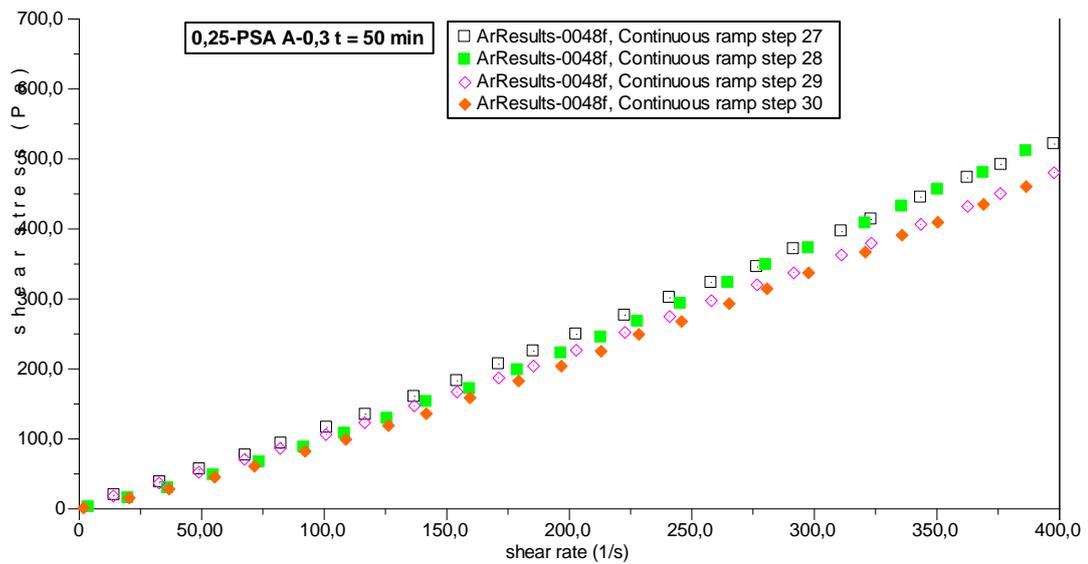


Figura B.55 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

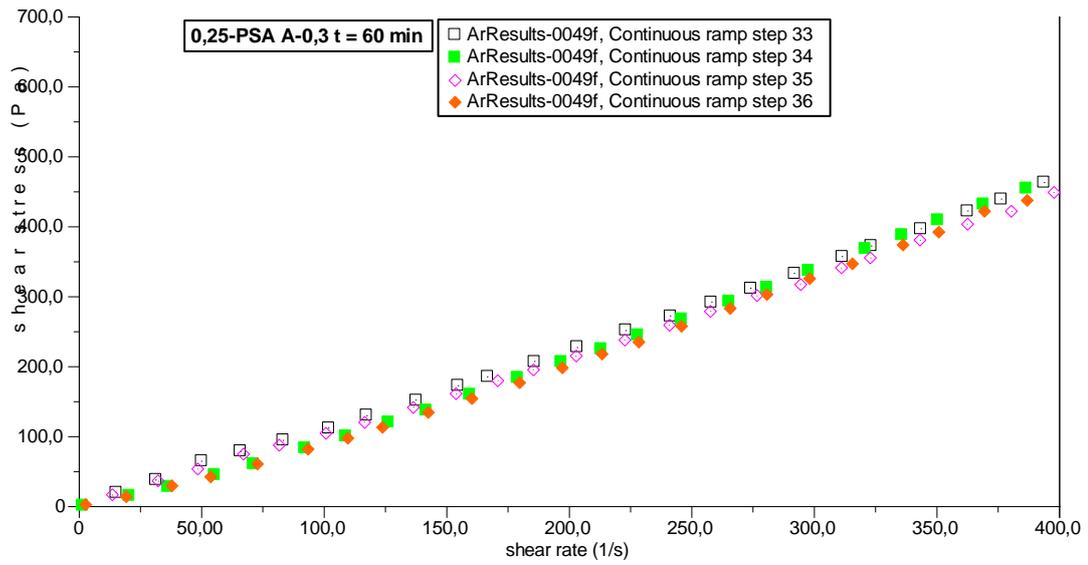


Figura B.56 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

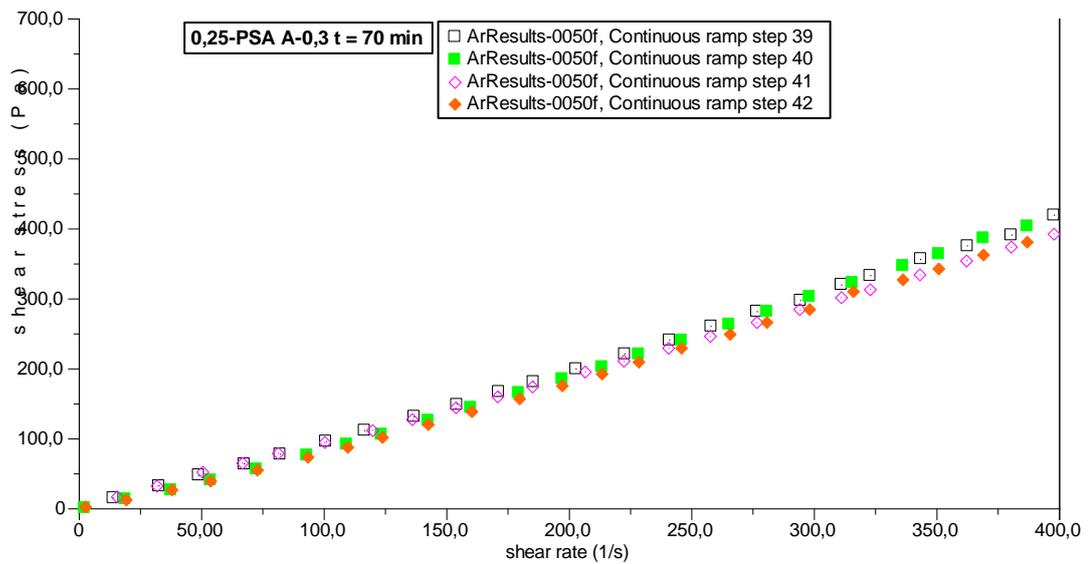


Figura B.57 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

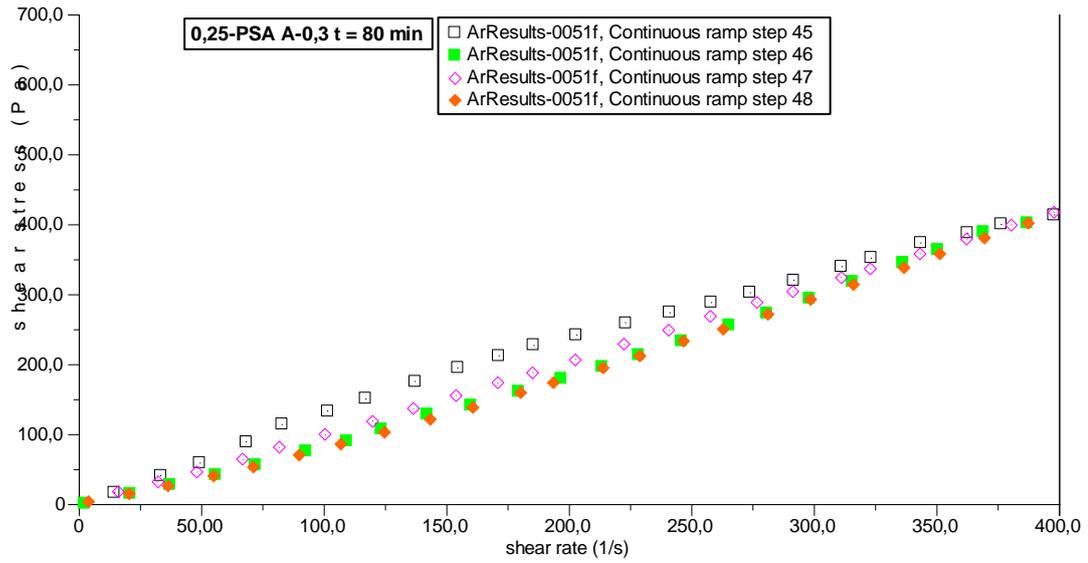


Figura B.58 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

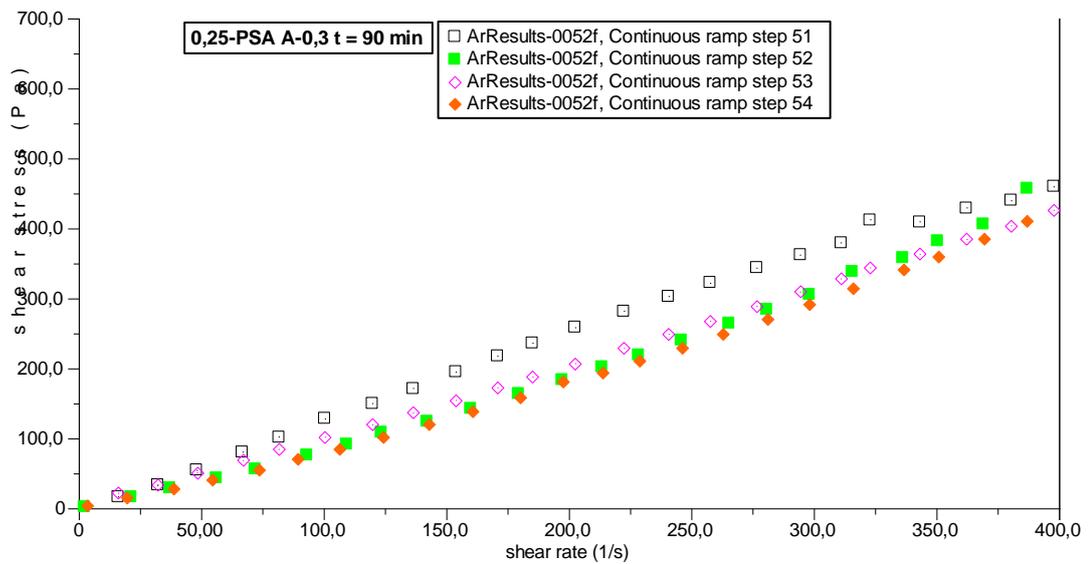


Figura B.59 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

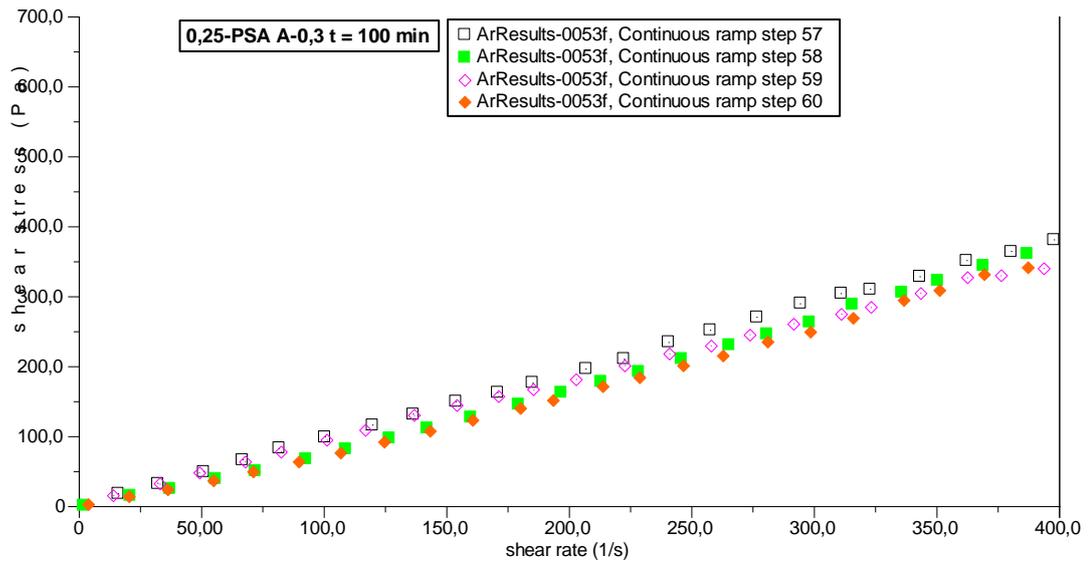


Figura B.60 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,25-PSA A-0,3 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

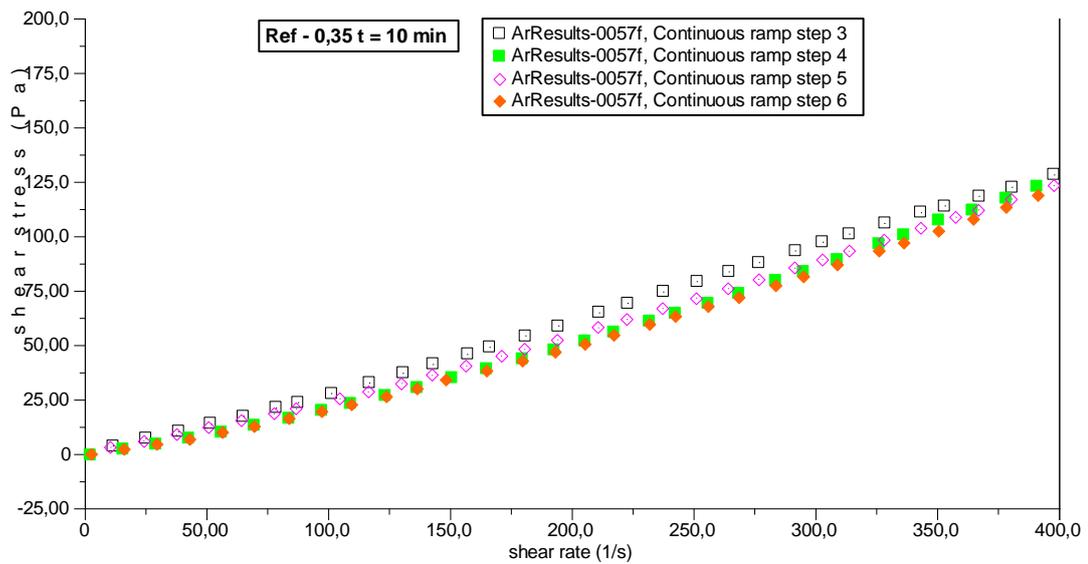


Figura B.61 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

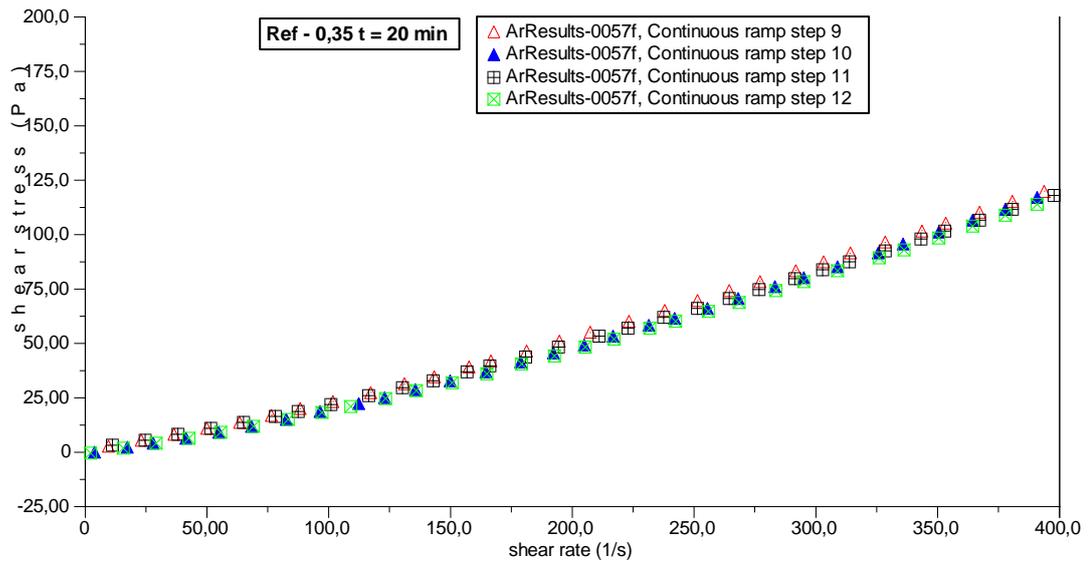


Figura B.62 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

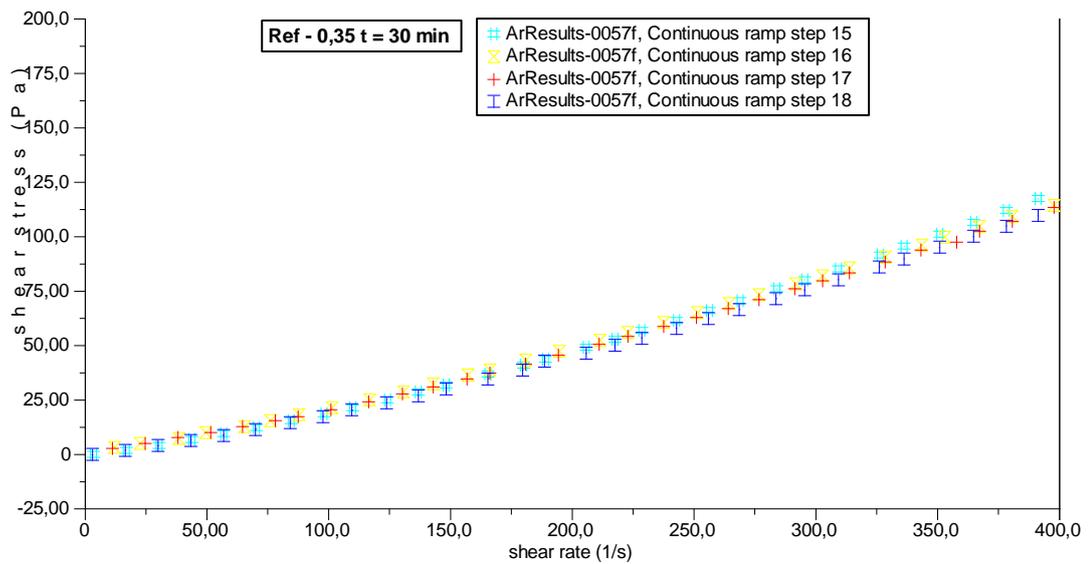


Figura B.63 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

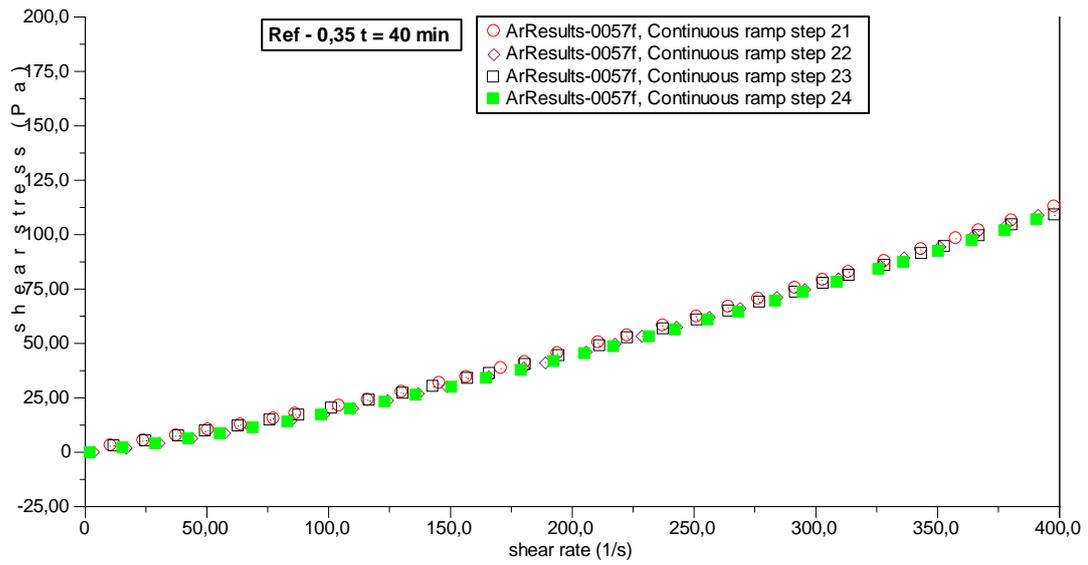


Figura B.64 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

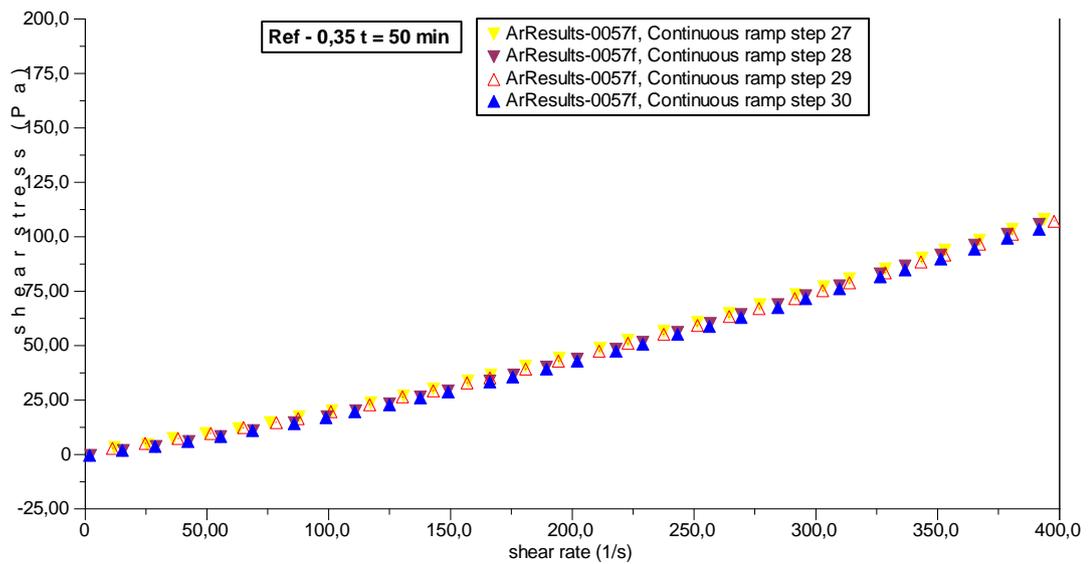


Figura B.65 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

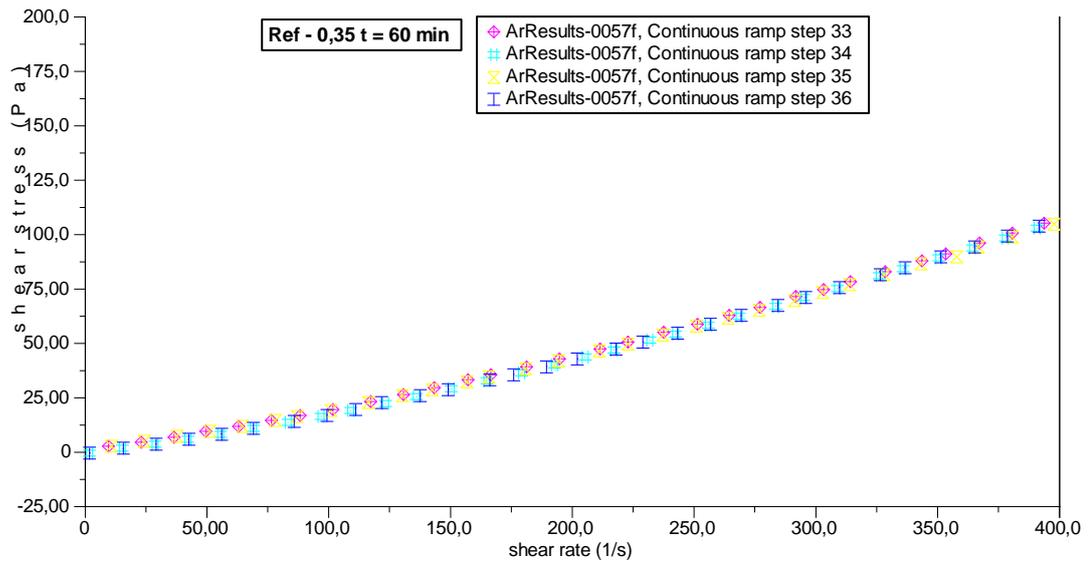


Figura B.66 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

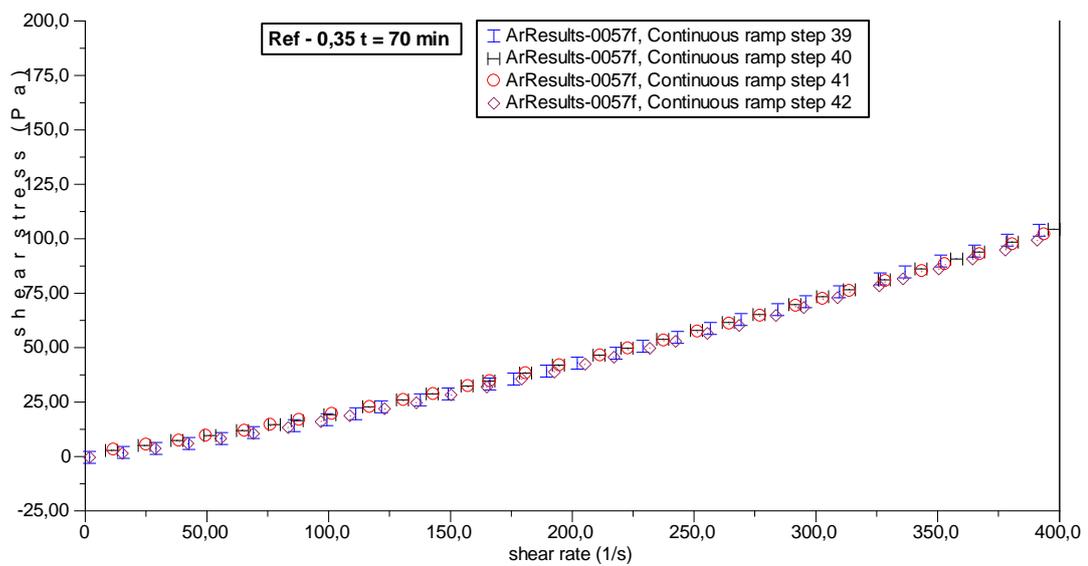


Figura B.67 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

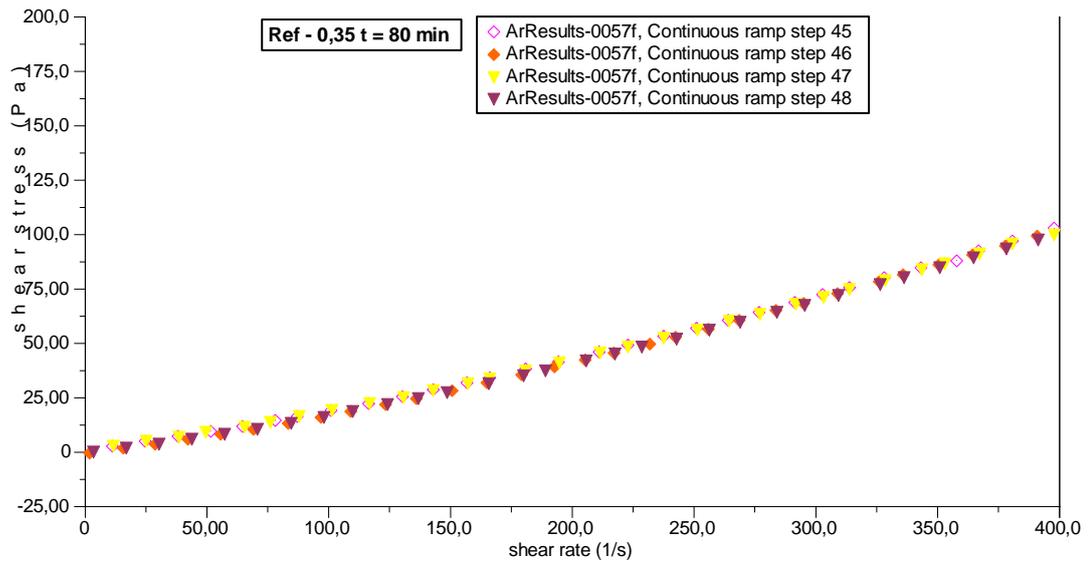


Figura B.68 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

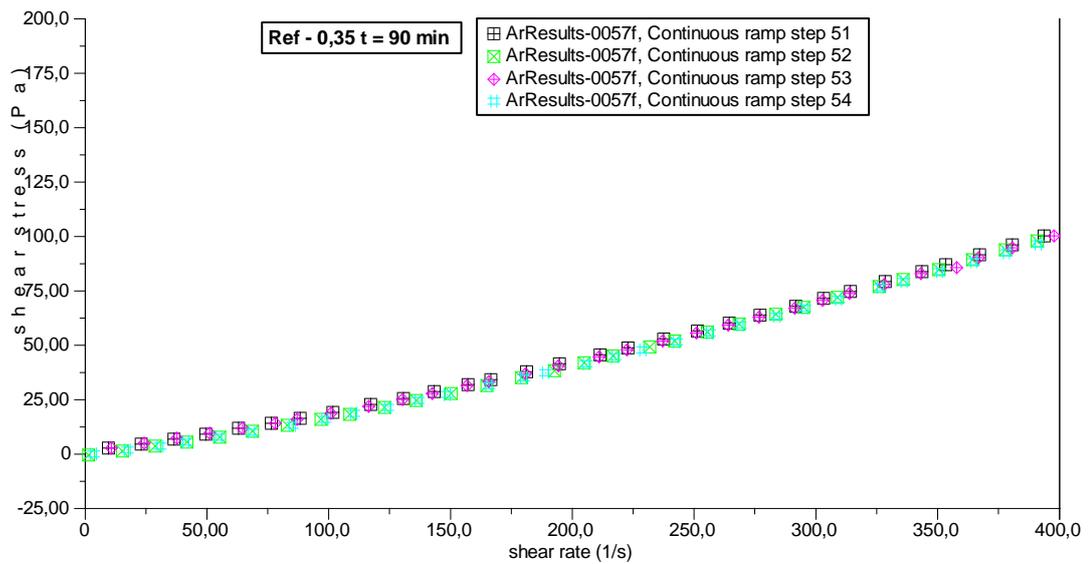


Figura B.69 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

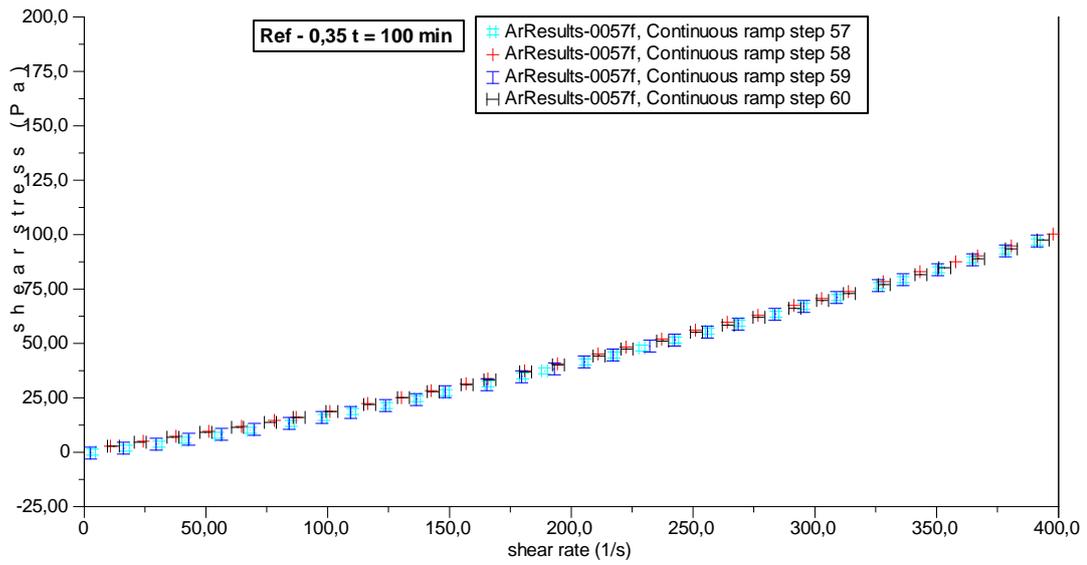


Figura B.70 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,35 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

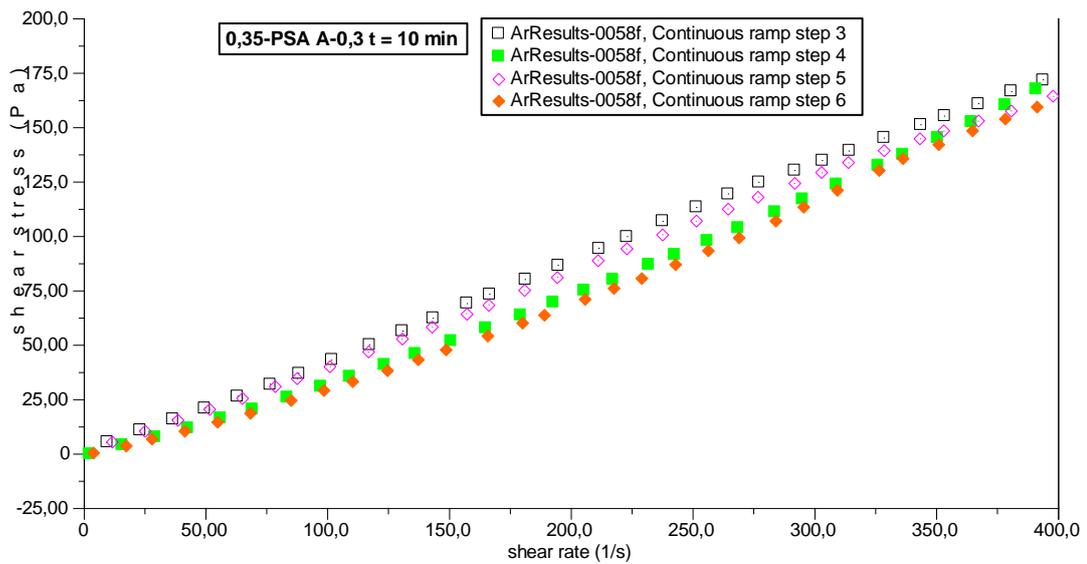


Figura B.71 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

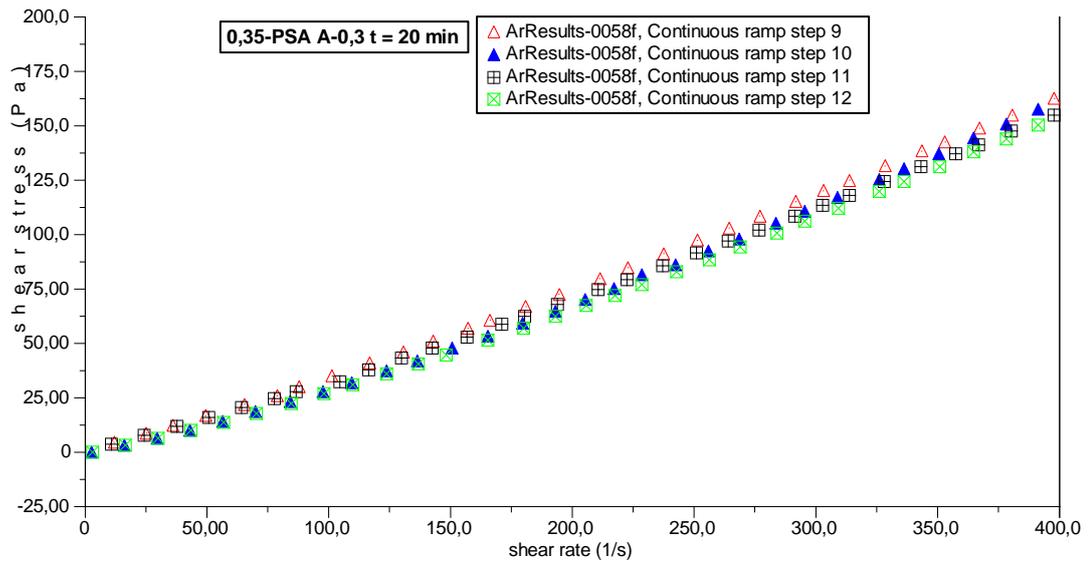


Figura B.72 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

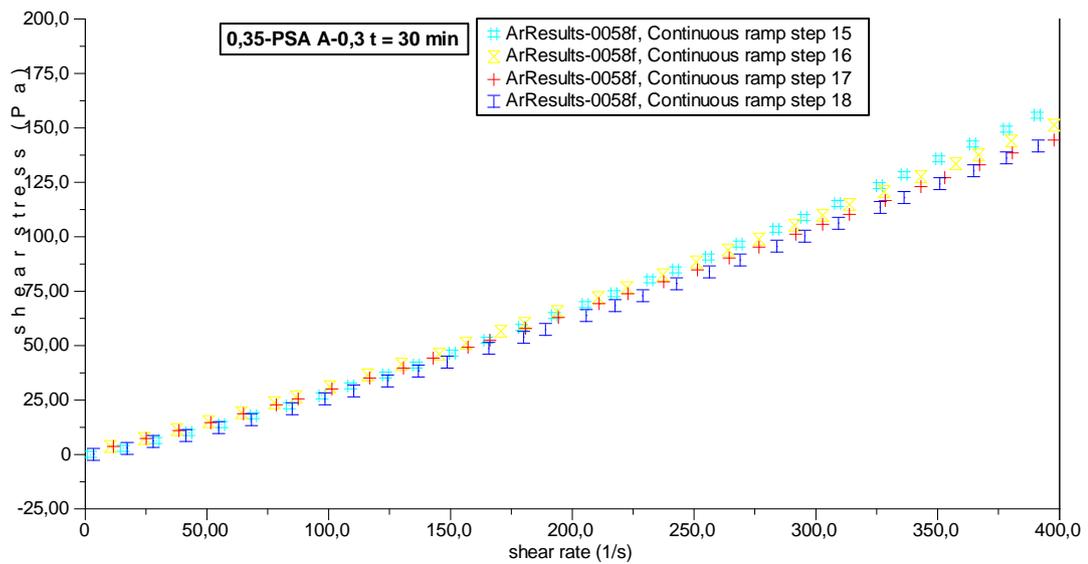


Figura B.73 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

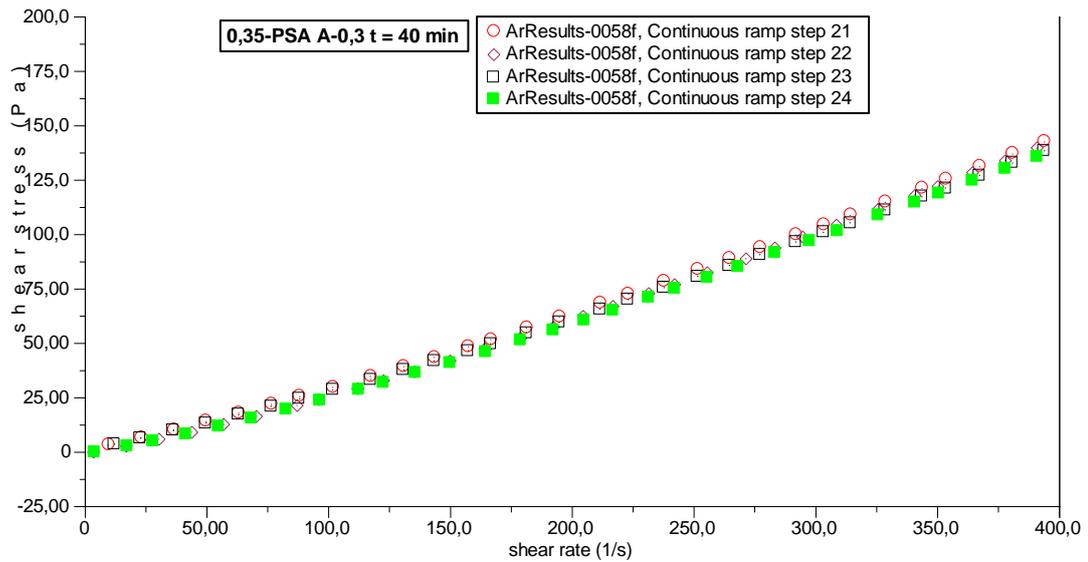


Figura B.74 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

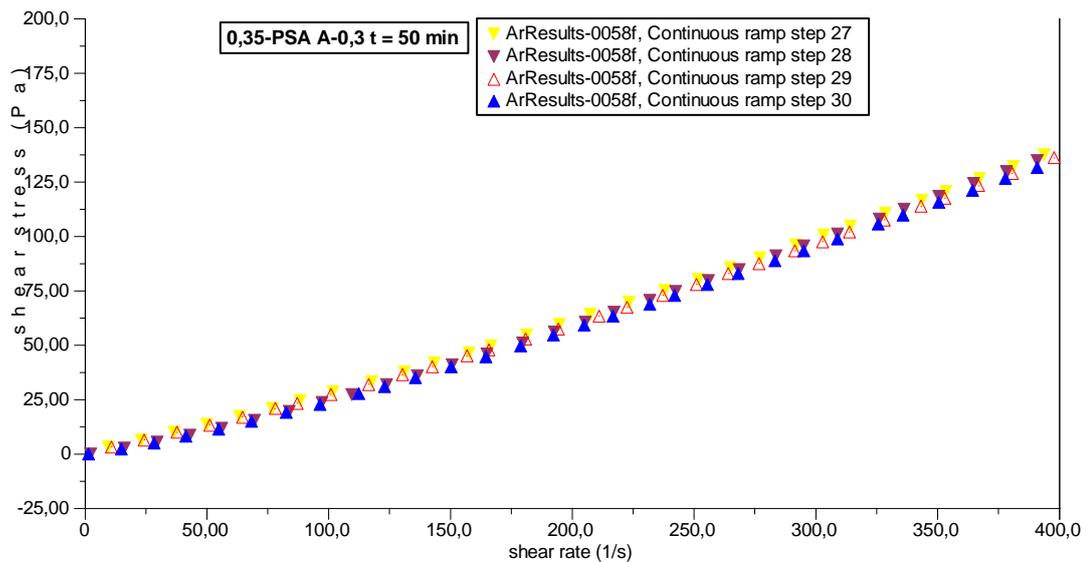


Figura B.75 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

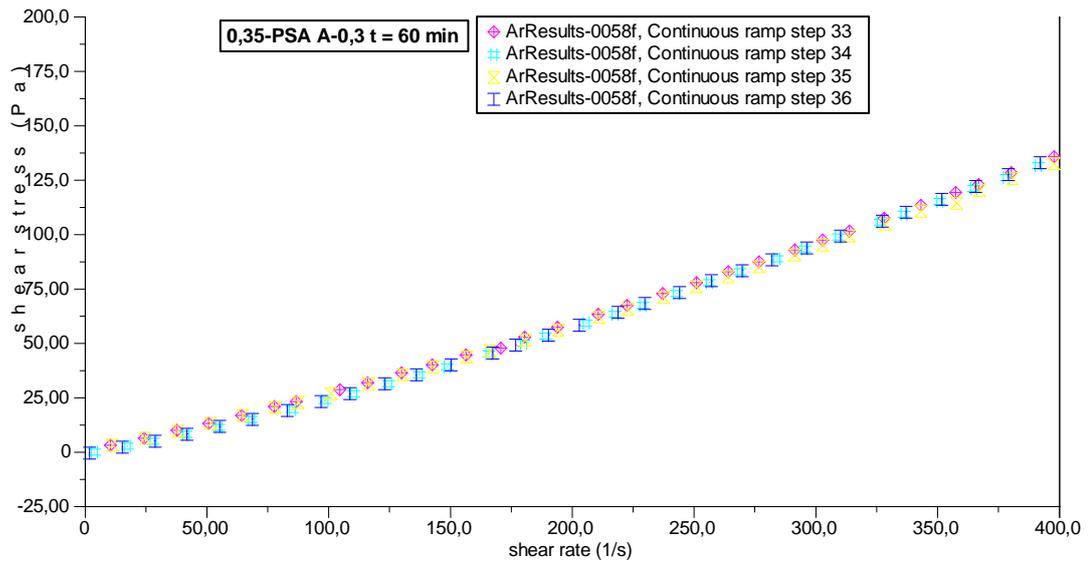


Figura B.76 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

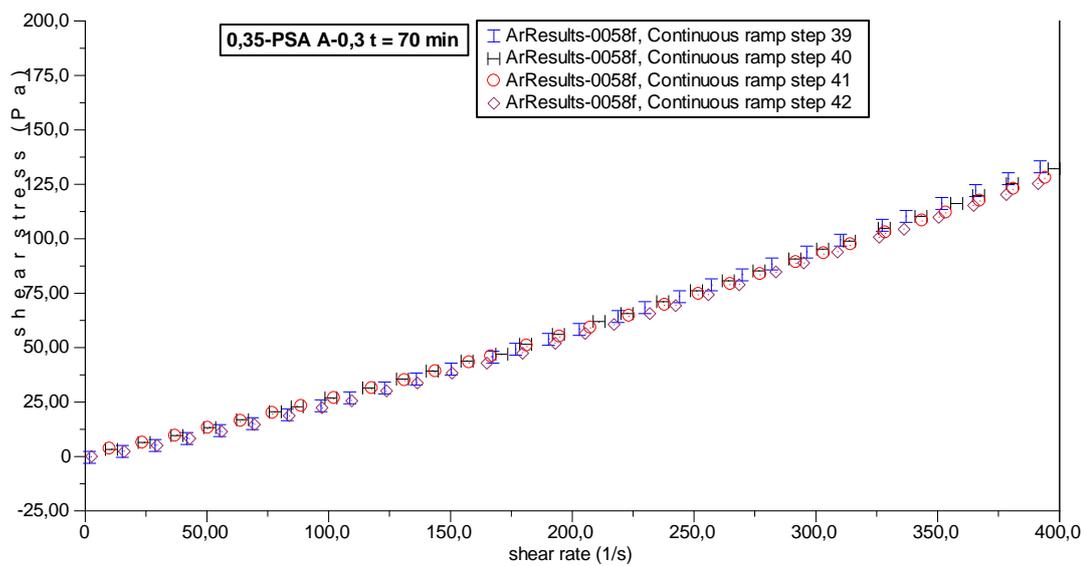


Figura B.77 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

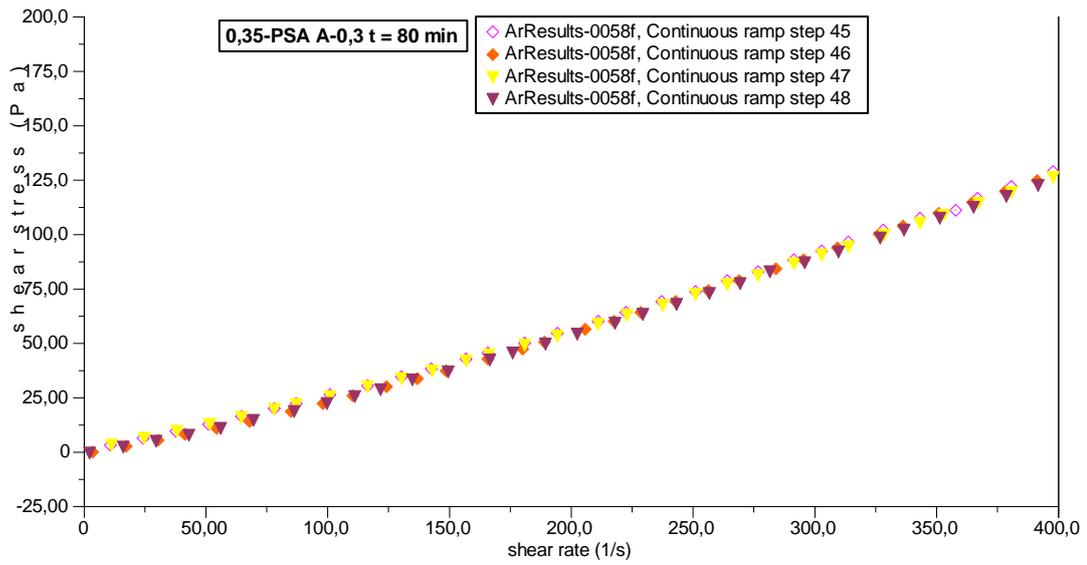


Figura B.78 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

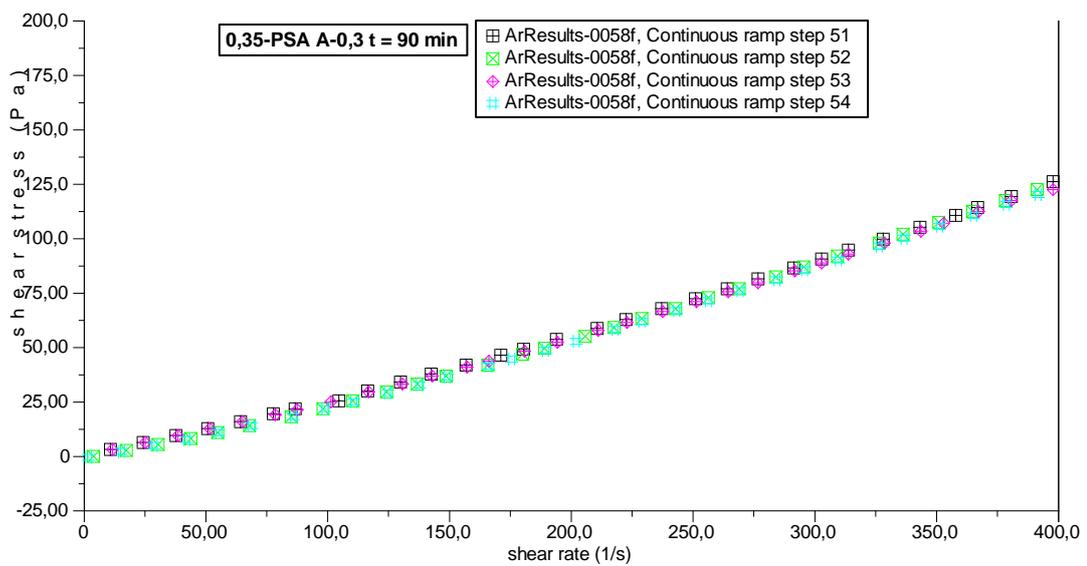


Figura B.79 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

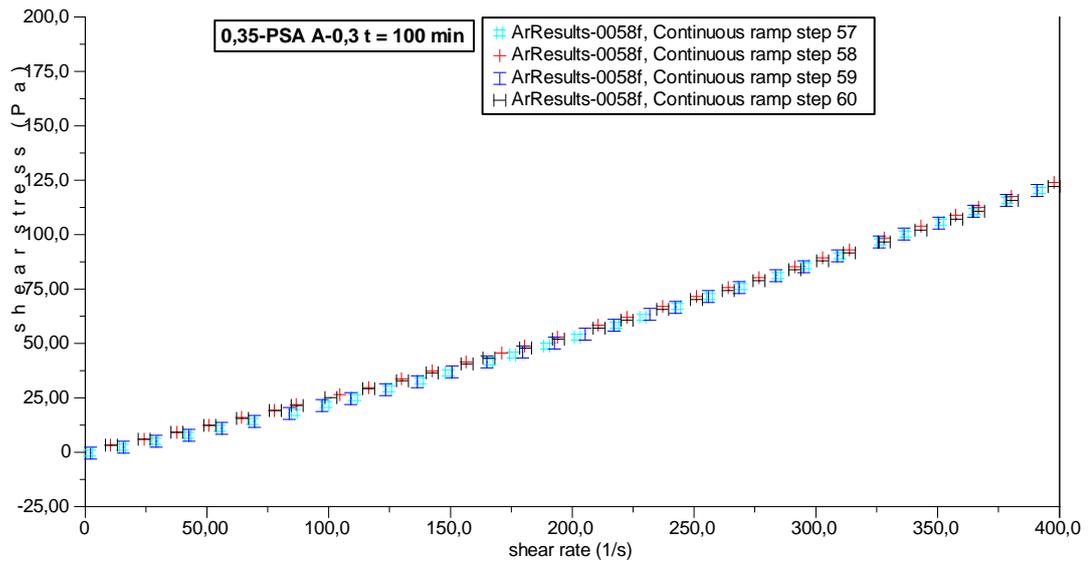


Figura B.80 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,35-PSA A-0,3 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

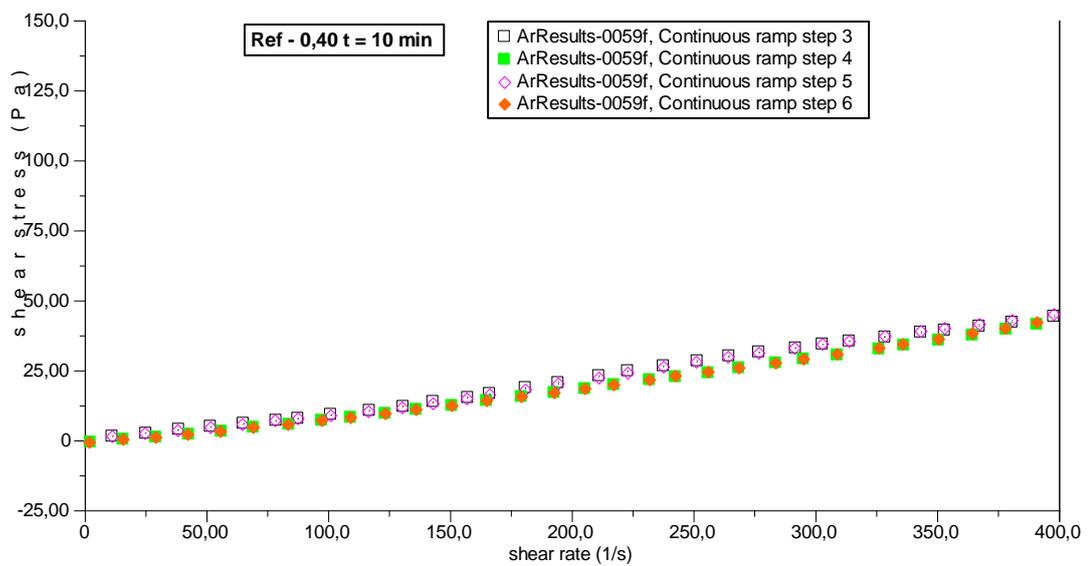


Figura B.81 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

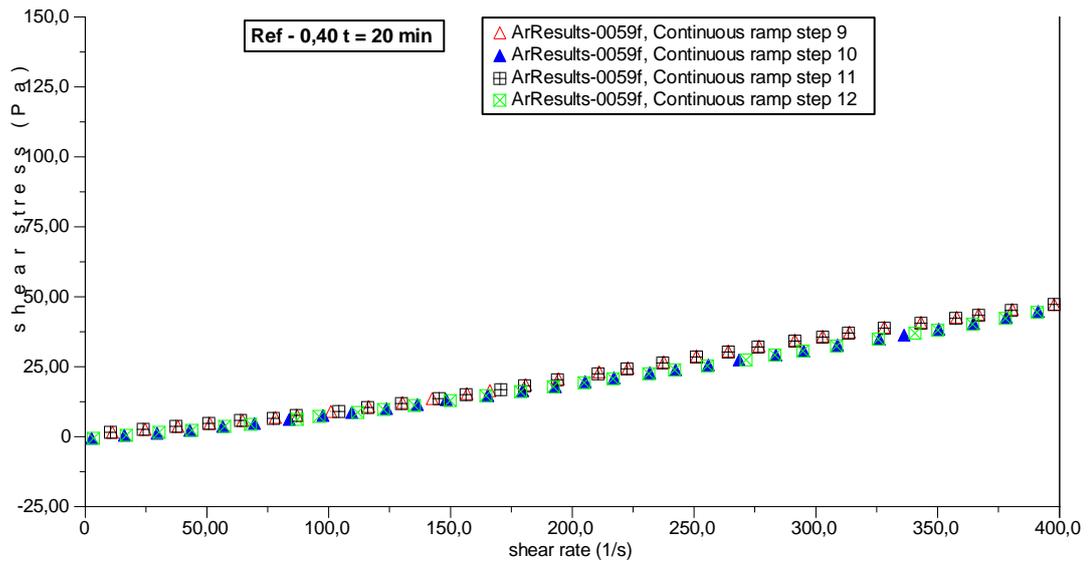


Figura B.82 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

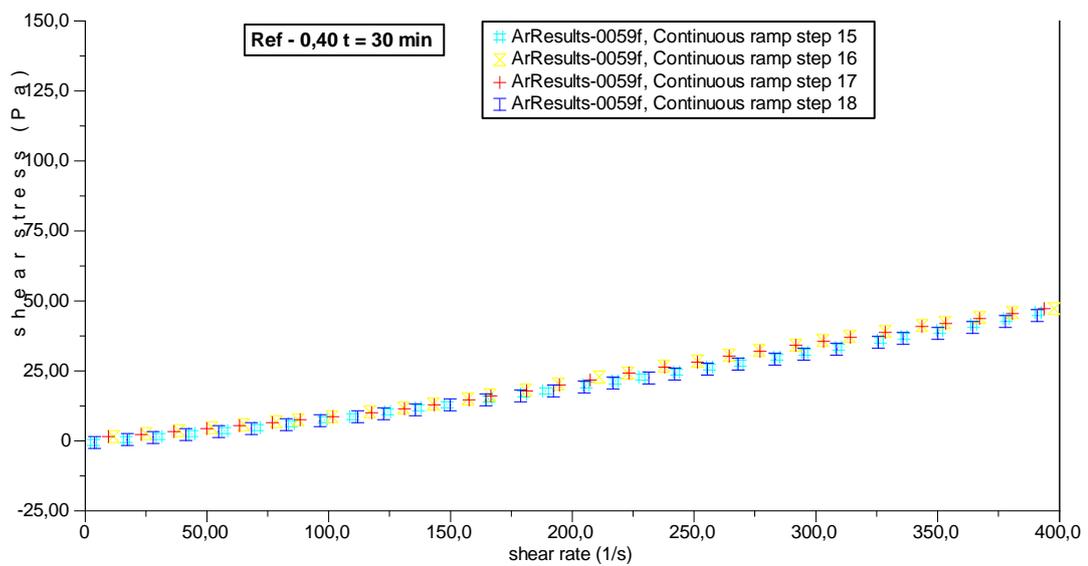


Figura B.83 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

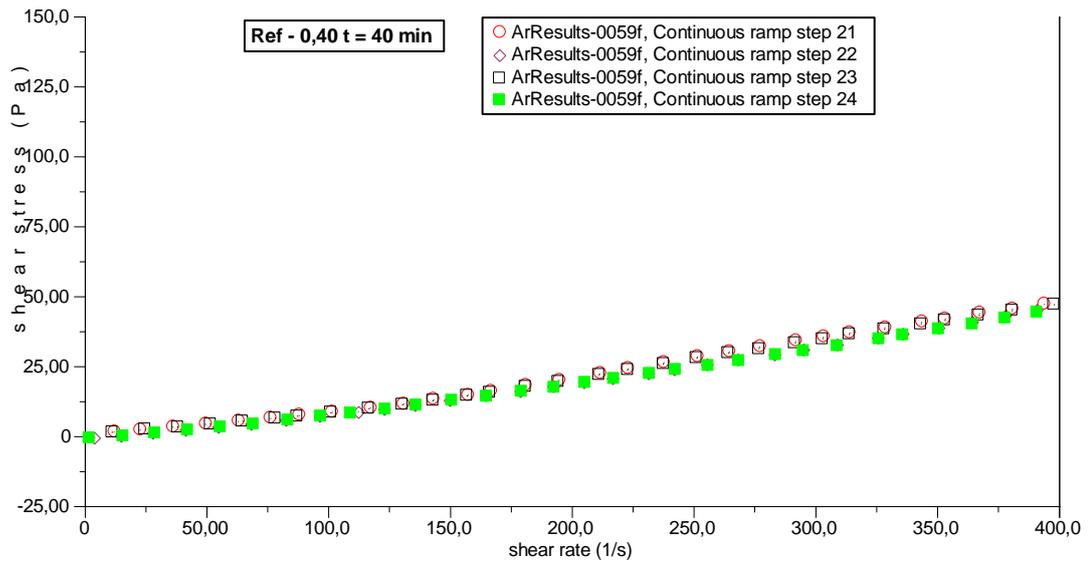


Figura B.84 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

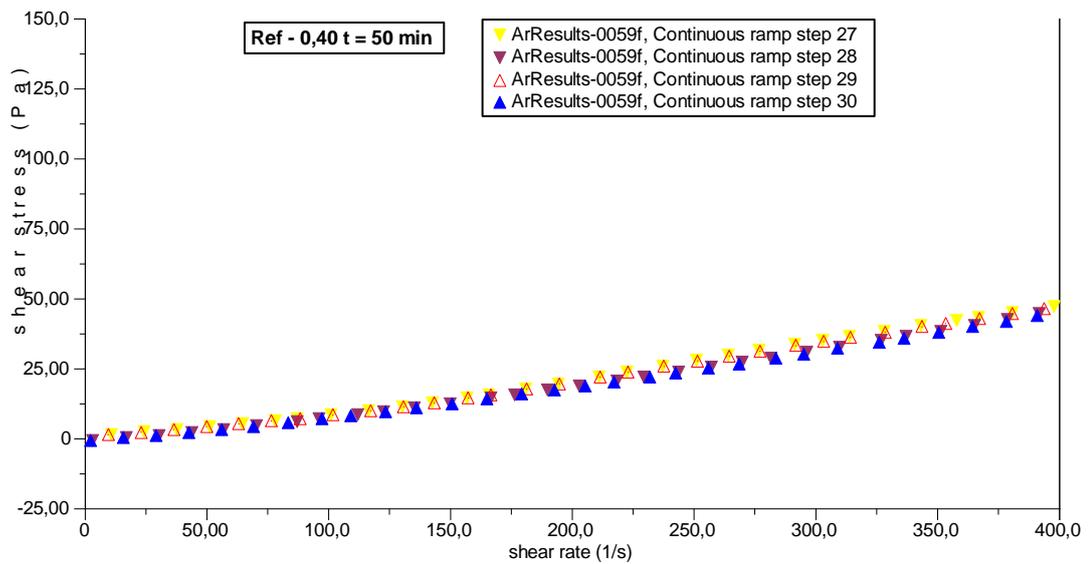


Figura B.85 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

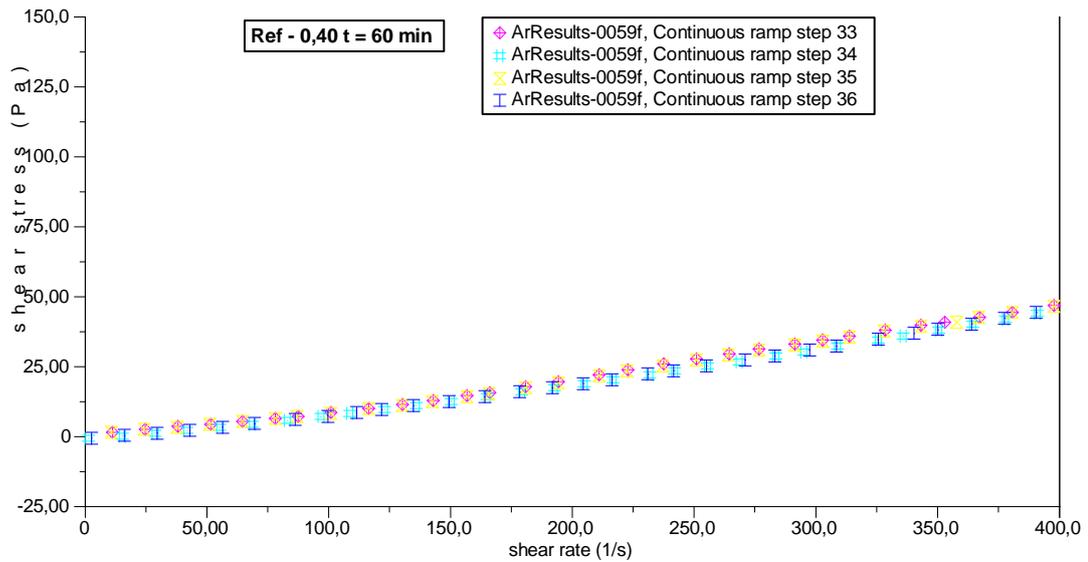


Figura B.86 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

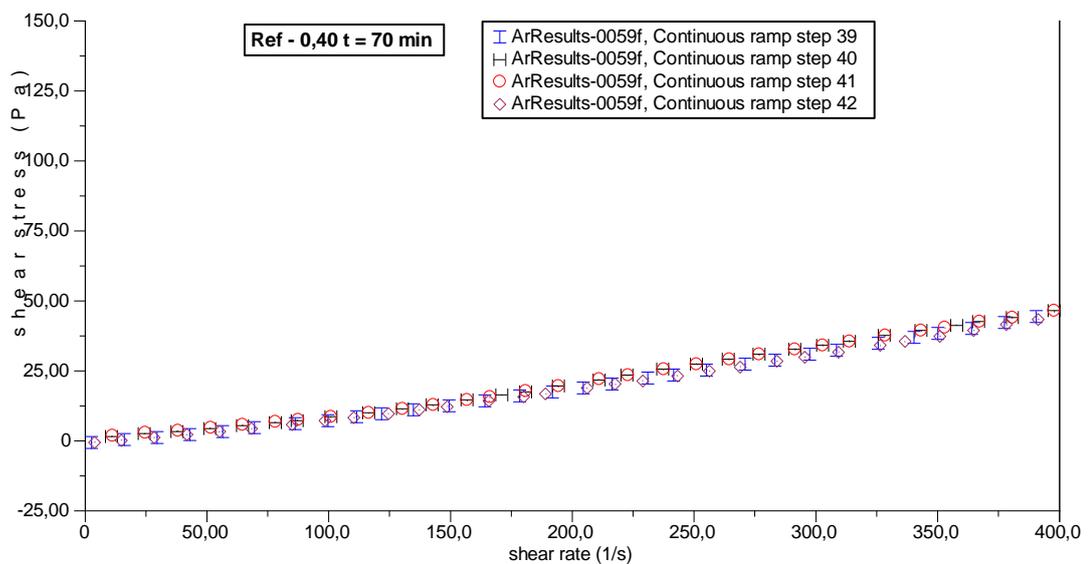


Figura B.87 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

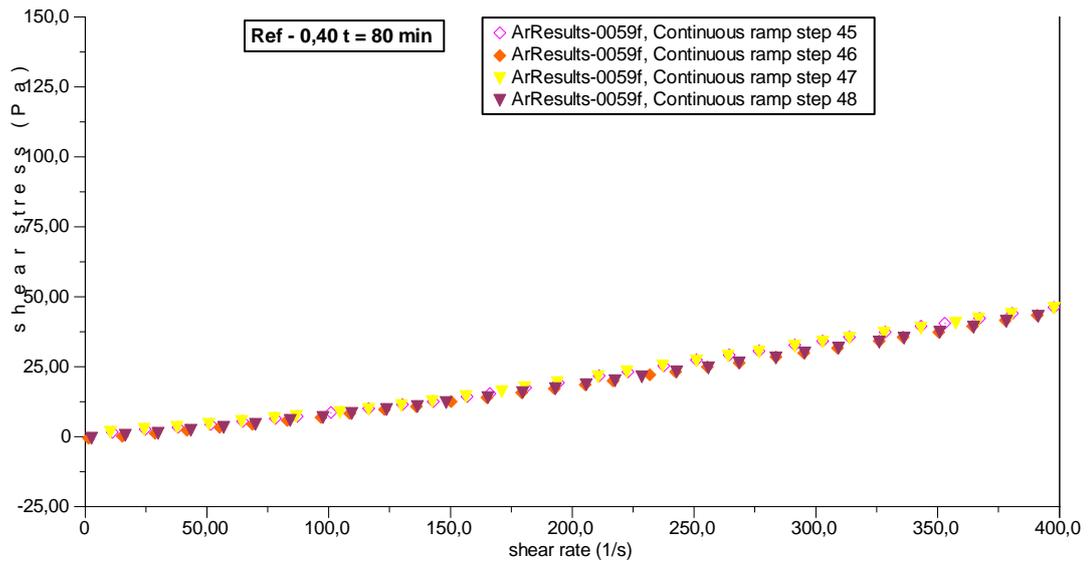


Figura B.88 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

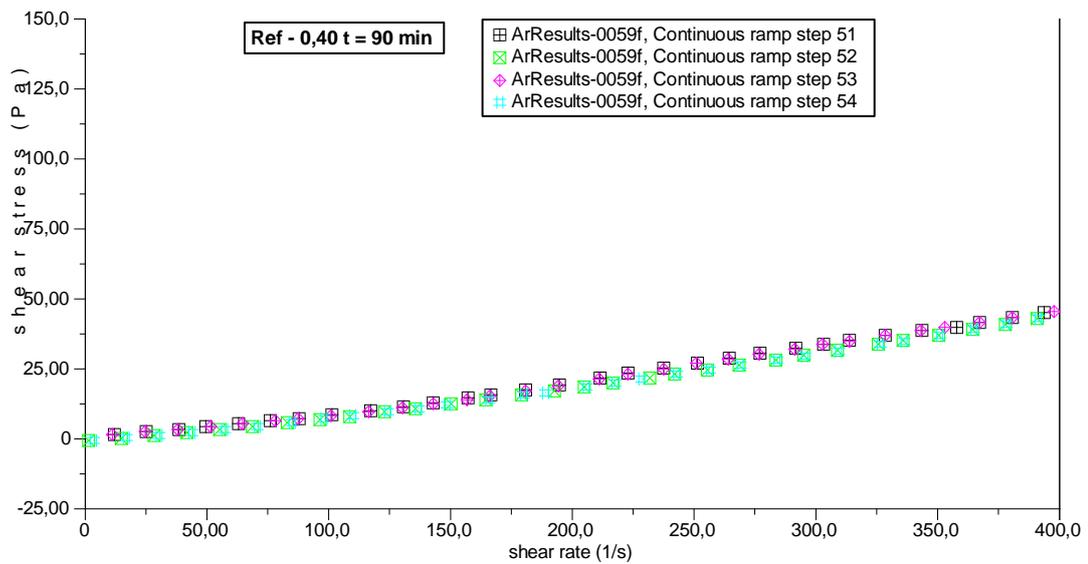


Figura B.89 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

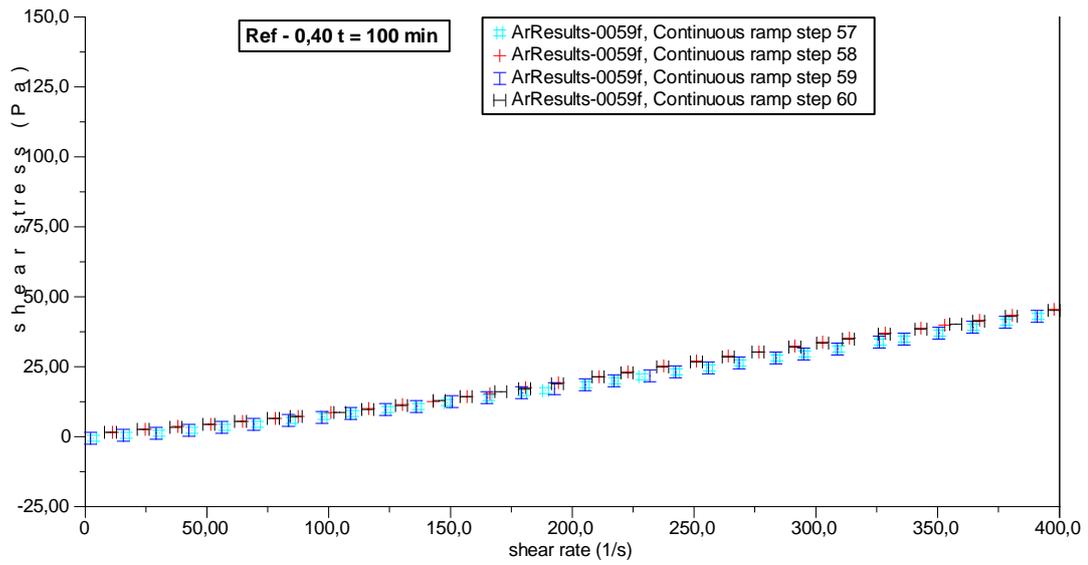


Figura B.90 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref-0,40 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

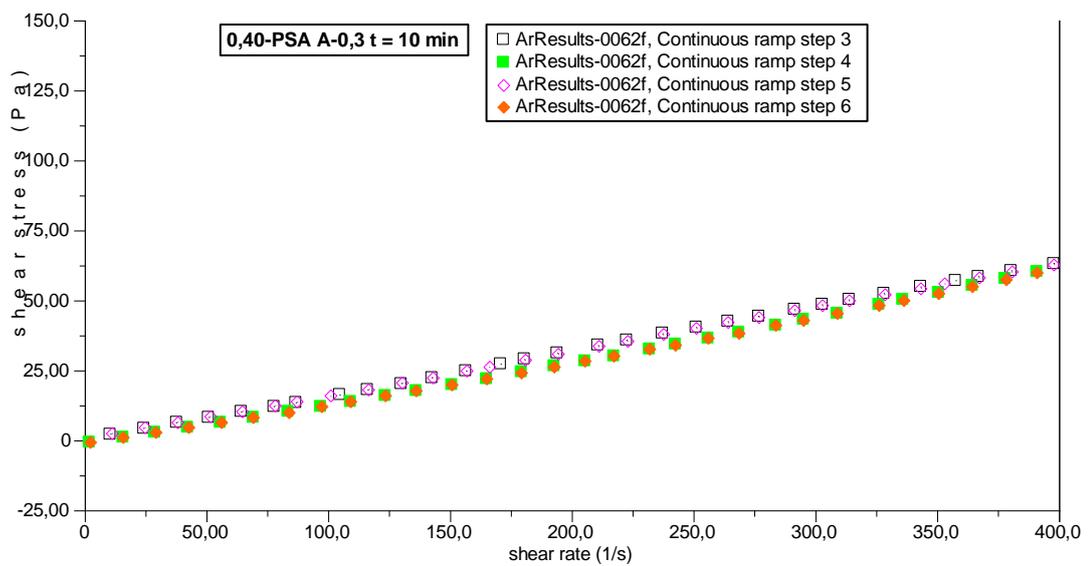


Figura B.91 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 10 minutos gerados pelo software do reômetro.

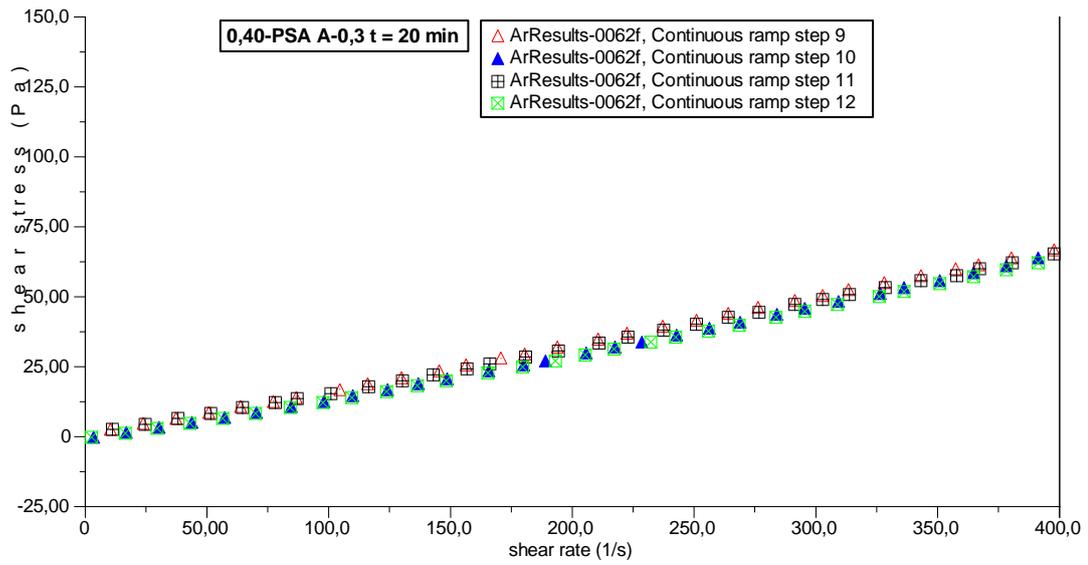


Figura B.92 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 20 minutos gerados pelo software do reômetro.

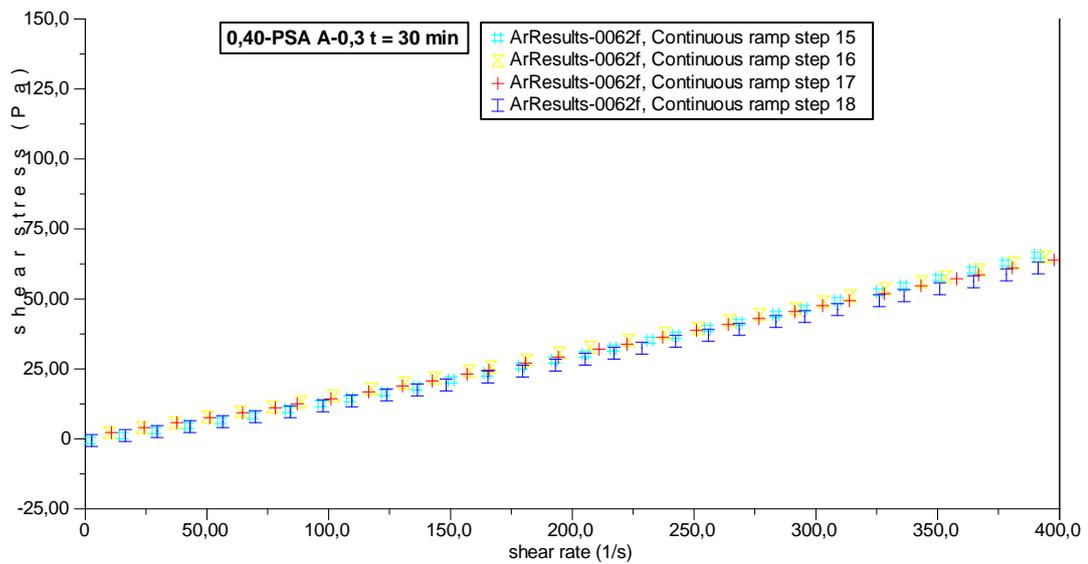


Figura B.93 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 30 minutos gerados pelo software do reômetro.

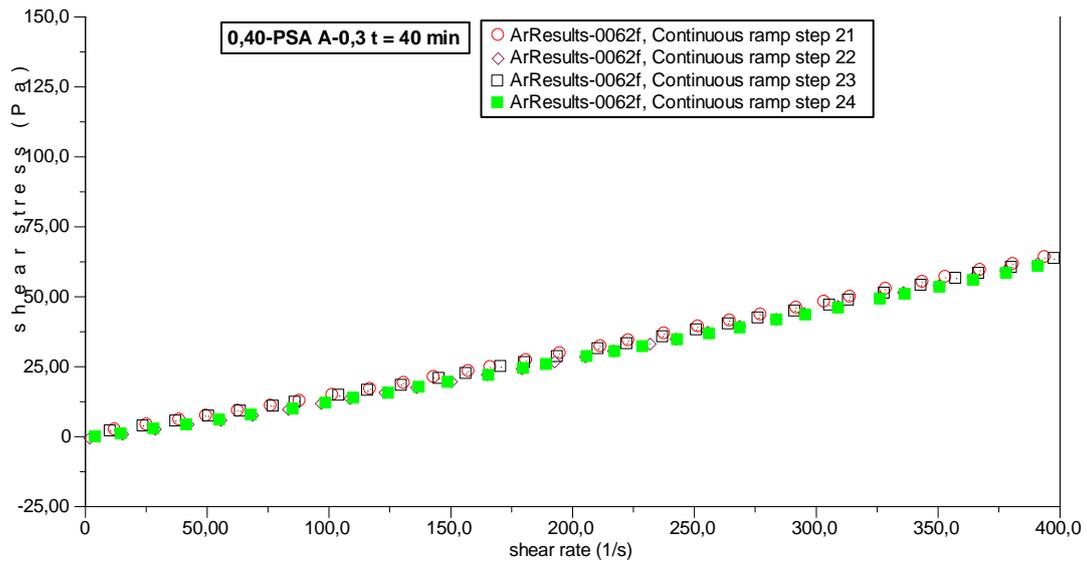


Figura B.94 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 40 minutos gerados pelo software do reômetro.

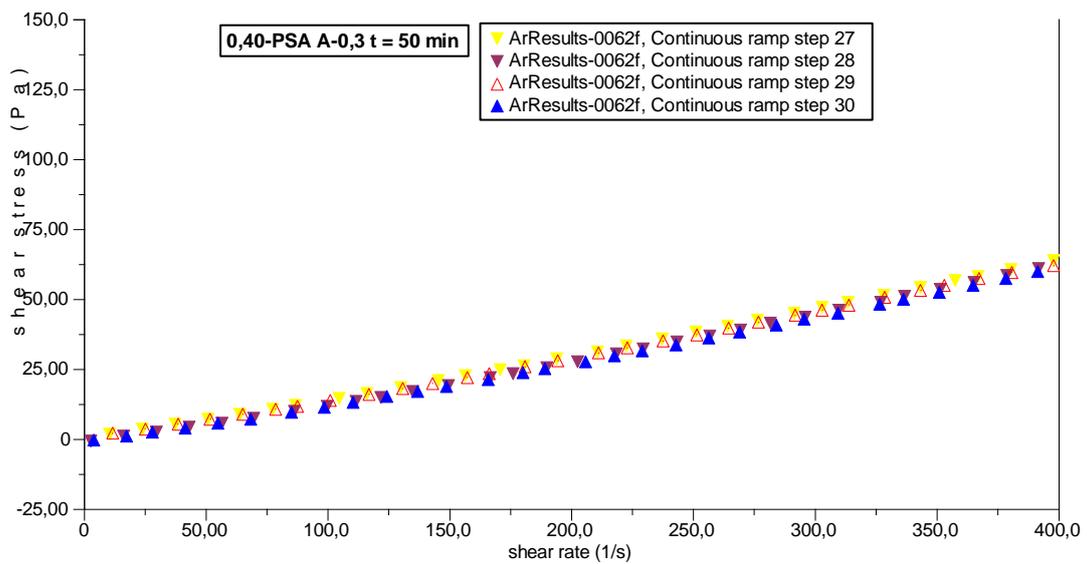


Figura B.95 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 50 minutos gerados pelo software do reômetro.

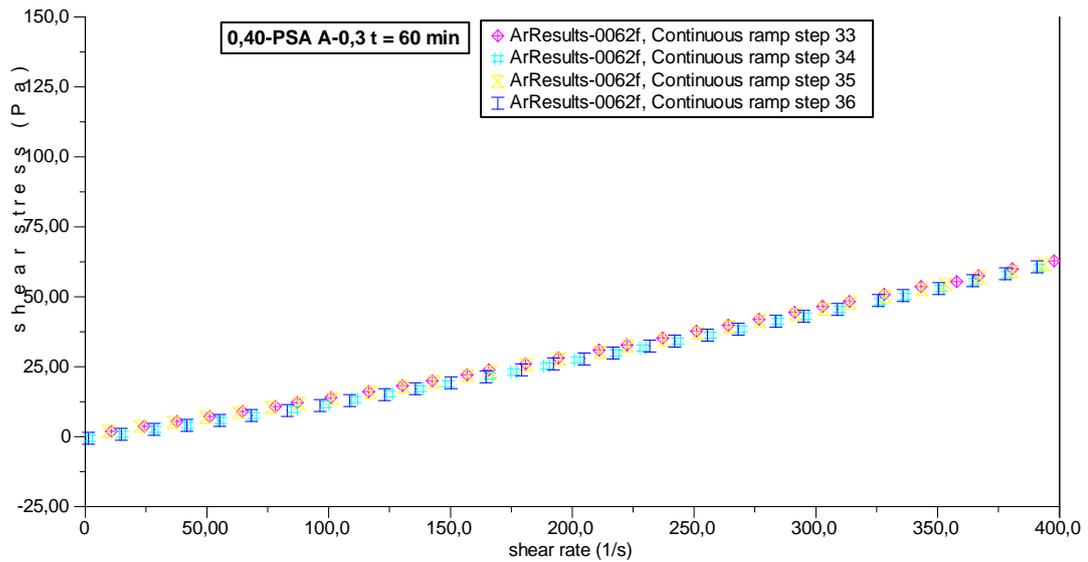


Figura B.96 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 60 minutos gerados pelo software do reômetro.

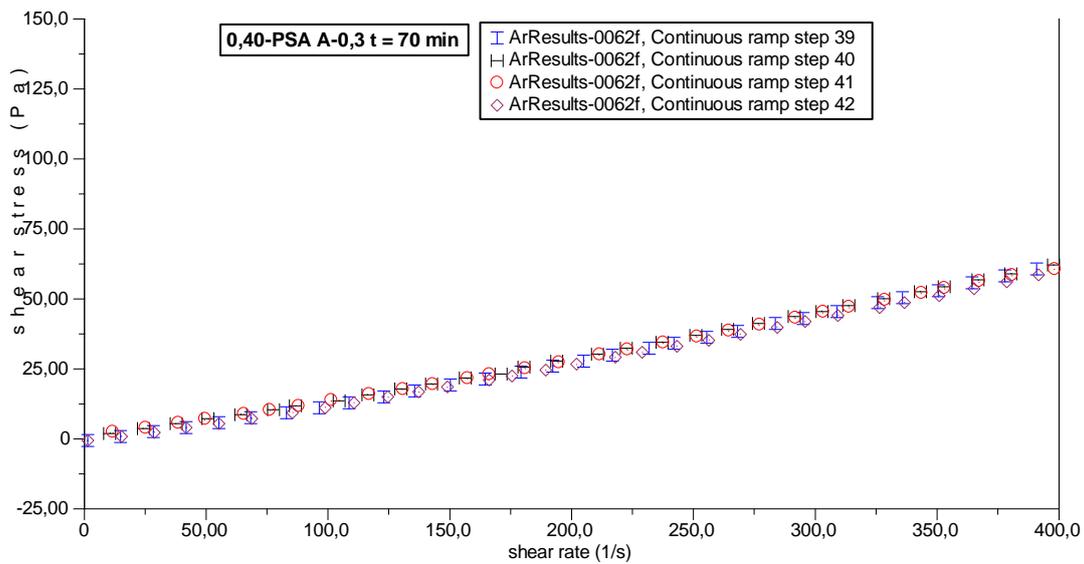


Figura B.97 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 70 minutos gerados pelo software do reômetro.

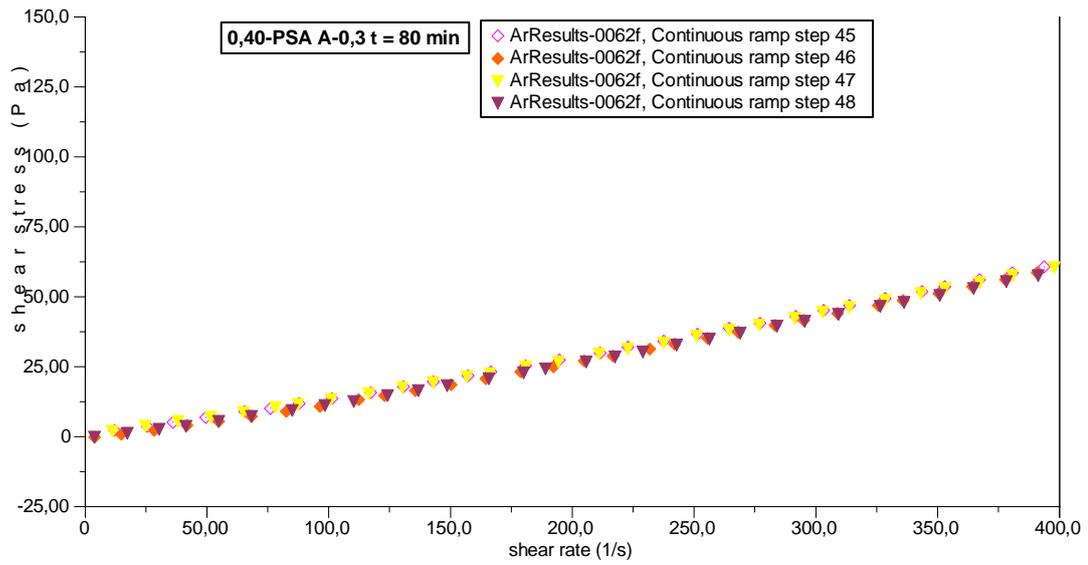


Figura B.98 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 80 minutos gerados pelo software do reômetro.

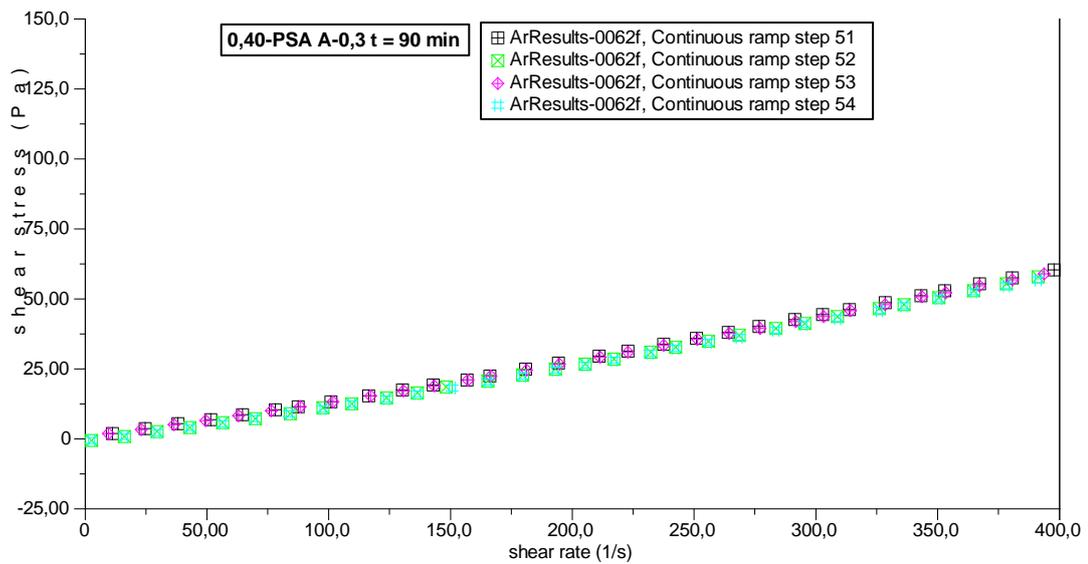


Figura B.99 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 90 minutos gerados pelo software do reômetro.

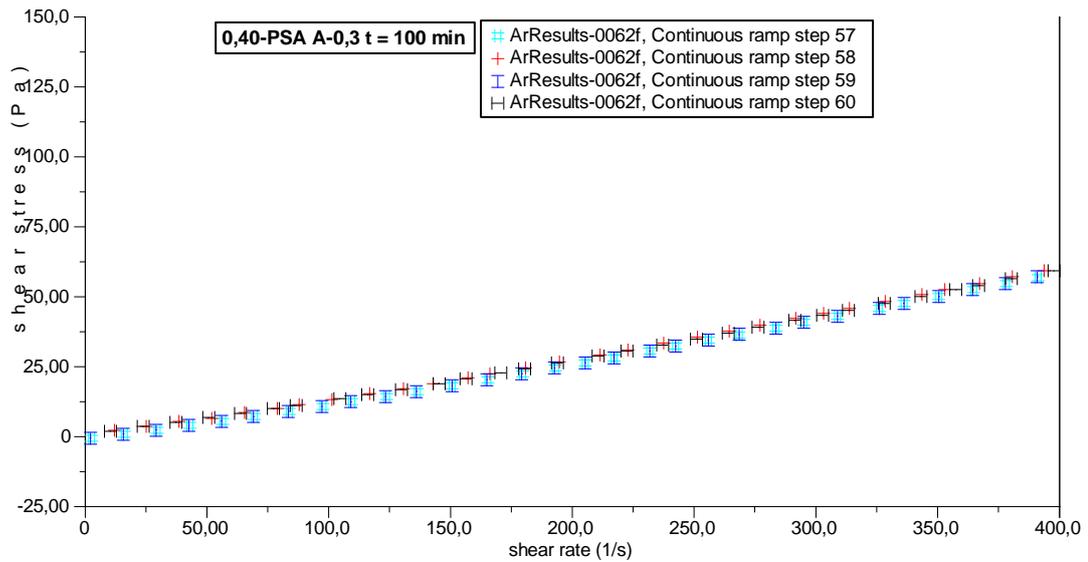


Figura B.100 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,40-PSA A-0,3 aos 100 minutos gerados pelo software do reômetro.

As Figuras B.101 a B.120 representam os gráficos obtidos na etapa 2 para avaliar o efeito de quatro diferentes PSA's na reologia de pastas, com mesma água de cura interna.

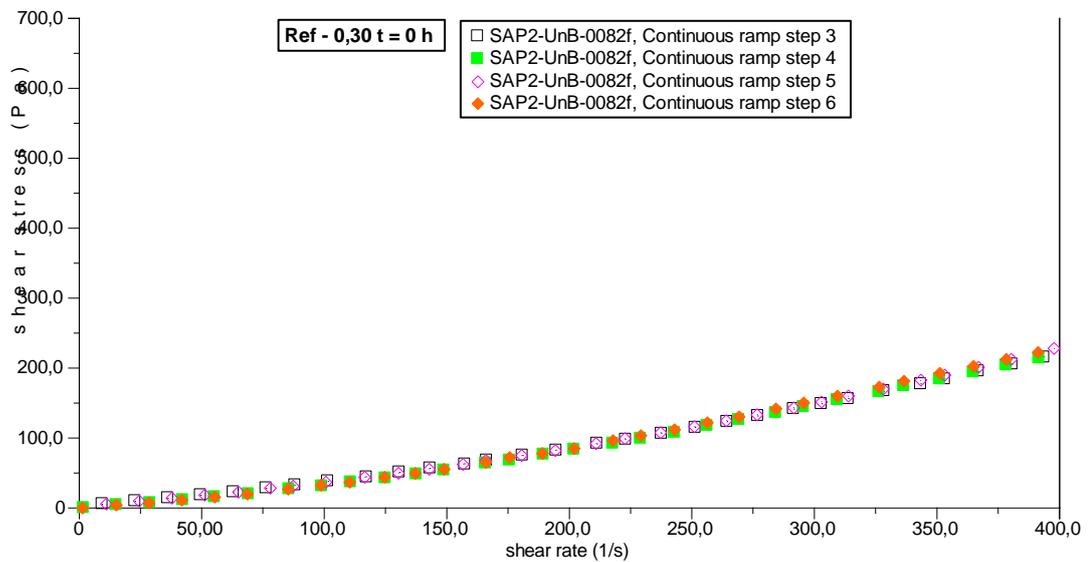


Figura B.101 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref – 0,30 à 0 hora gerados pelo software do reômetro.

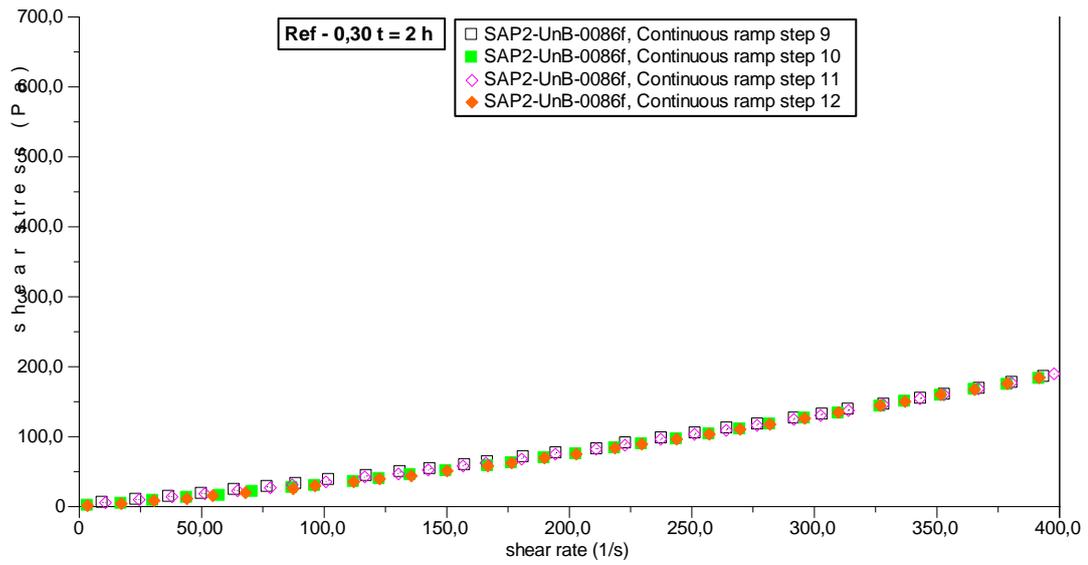


Figura B.102 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref – 0,30 às 2 horas gerados pelo software do reômetro.

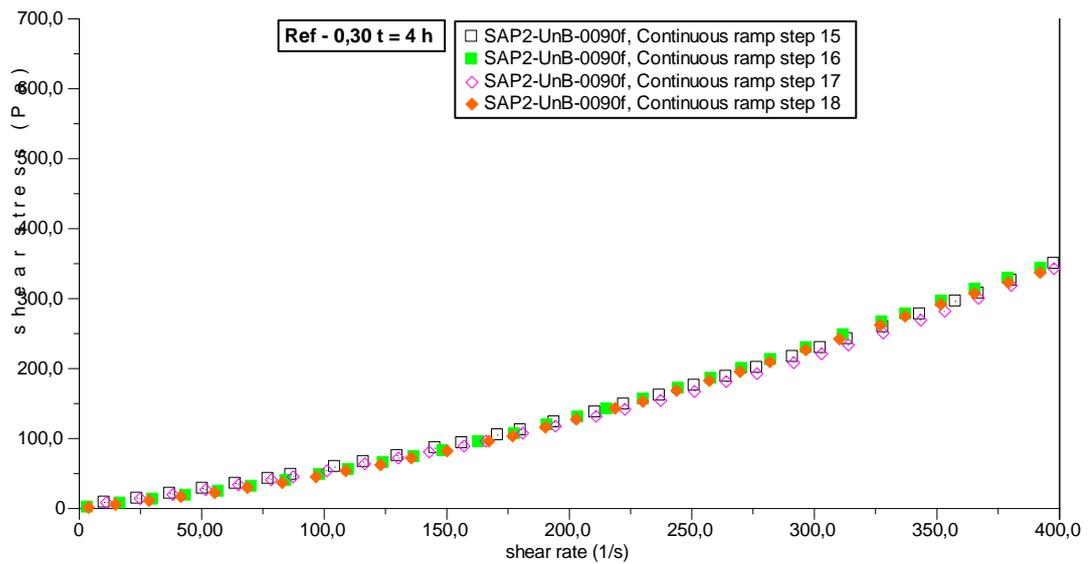


Figura B.103 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref – 0,30 às 4 horas gerados pelo software do reômetro.

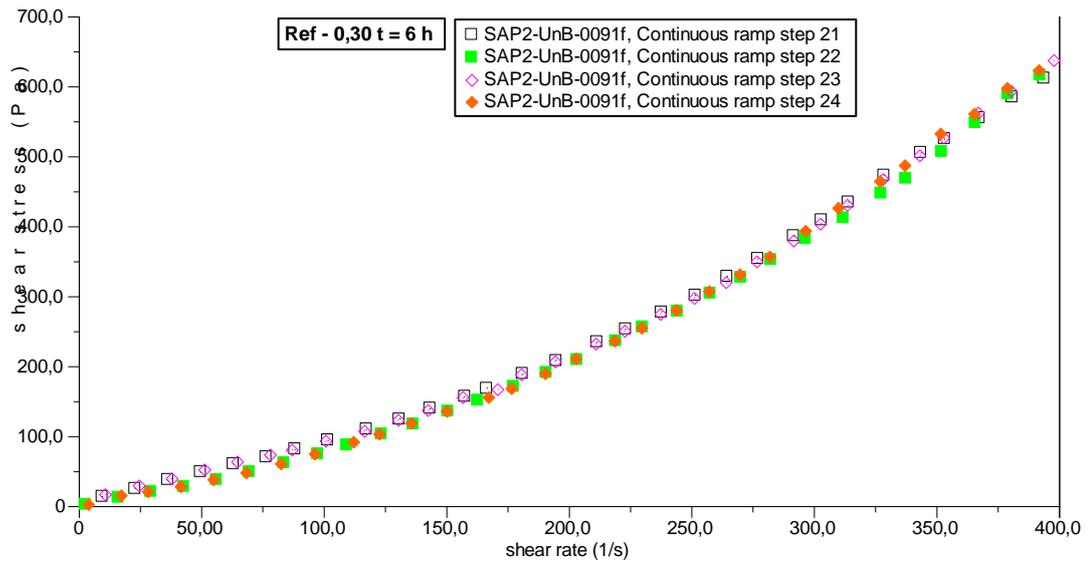


Figura B.104 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta Ref – 0,30 às 6 horas gerados pelo software do reômetro.

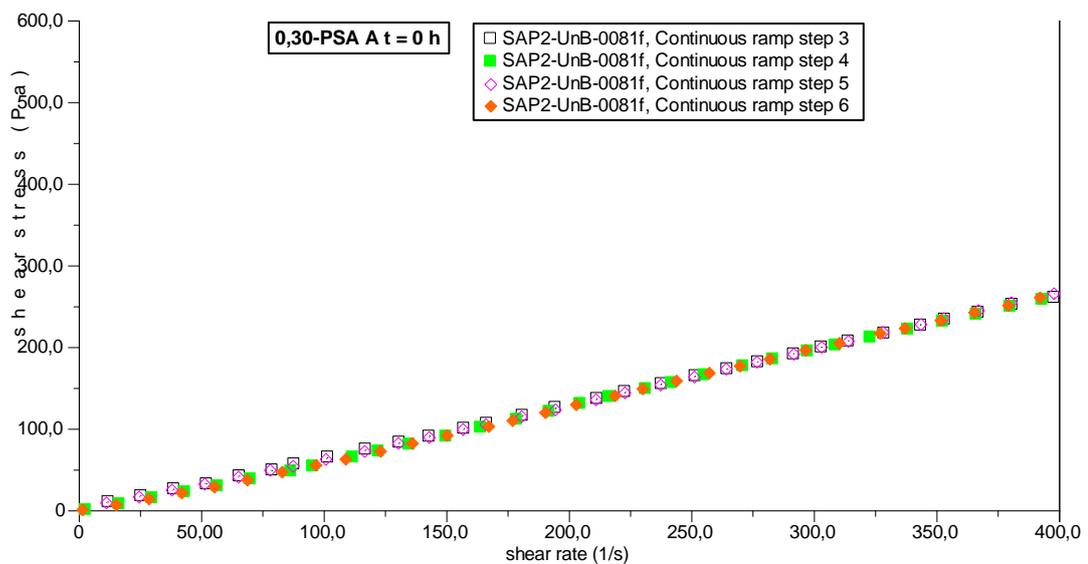


Figura B.105 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A à 0 hora gerados pelo software do reômetro.

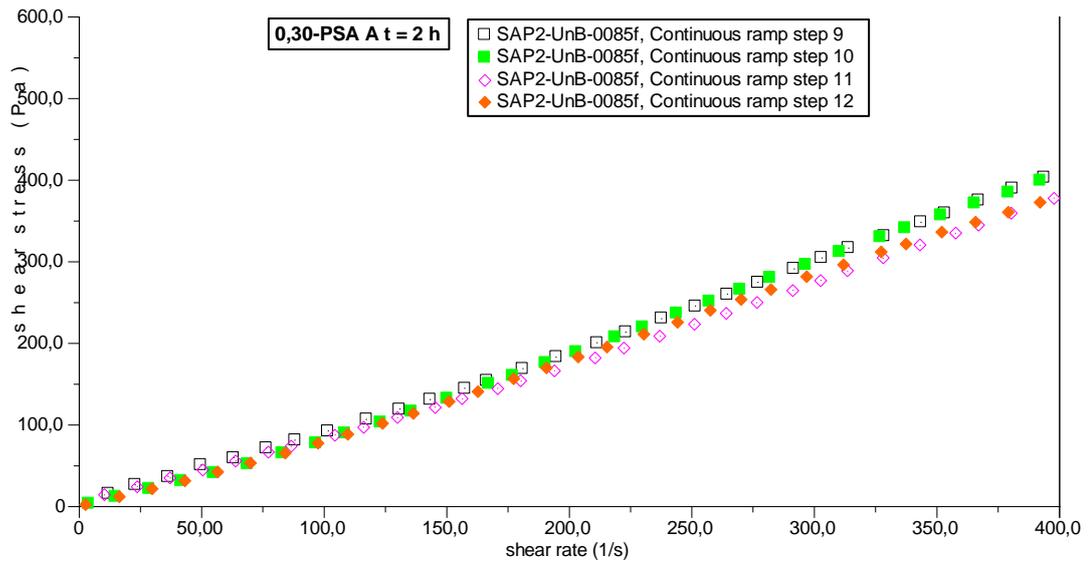


Figura B.106 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A às 2 horas gerados pelo software do reômetro.

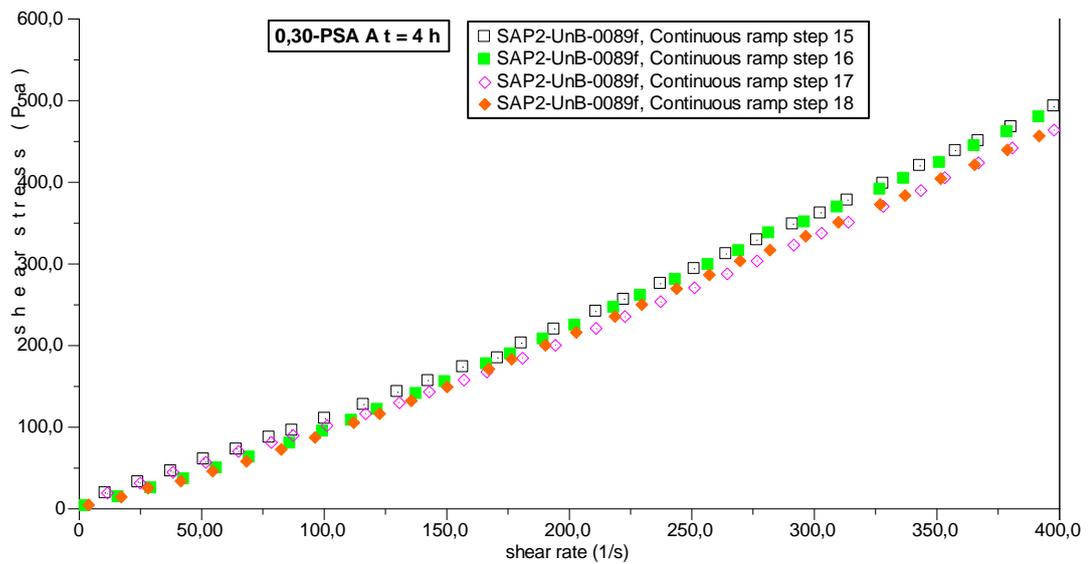


Figura B.107 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A às 4 horas gerados pelo software do reômetro.

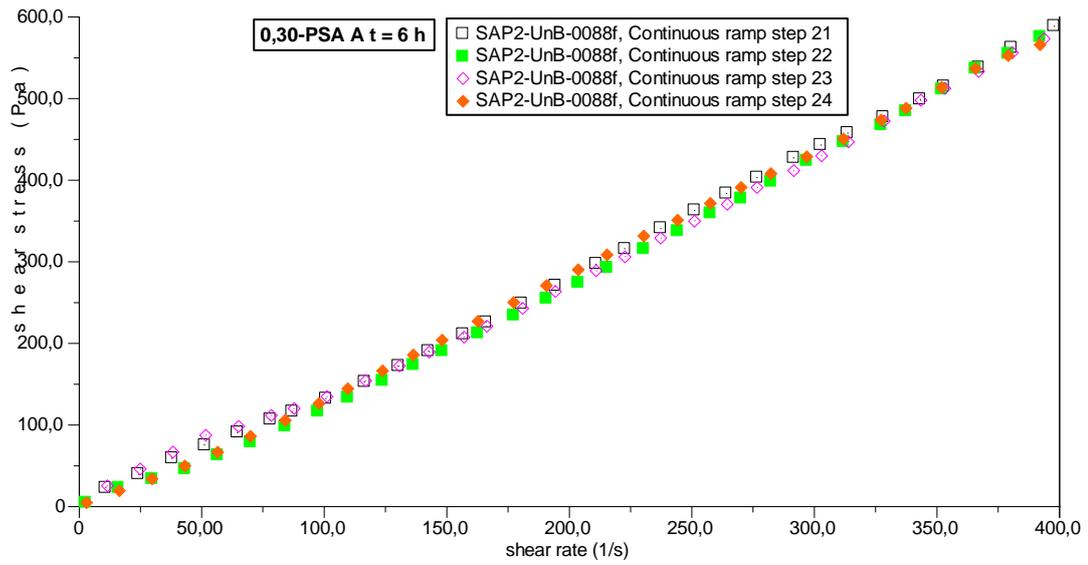


Figura B.108 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA A às 6 horas gerados pelo software do reômetro.

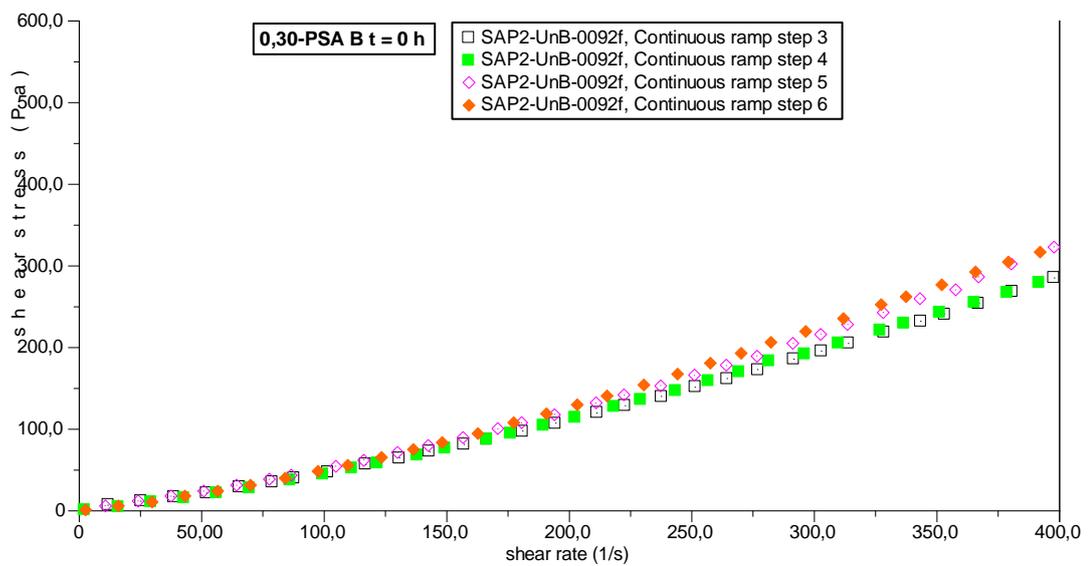


Figura B.109 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA B à 0 hora gerados pelo software do reômetro.

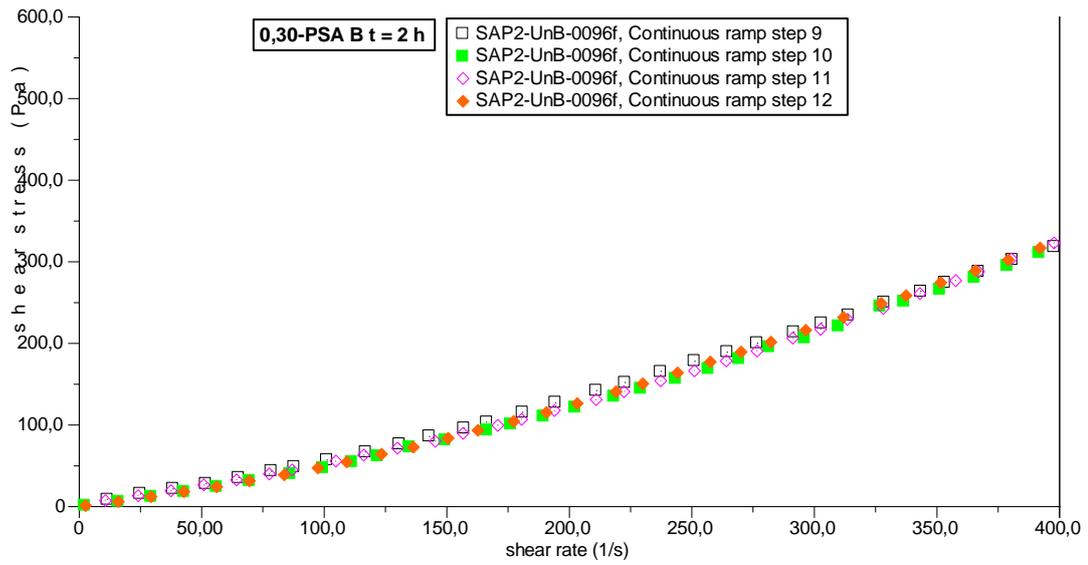


Figura B.110 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA B às 2 horas gerados pelo software do reômetro.

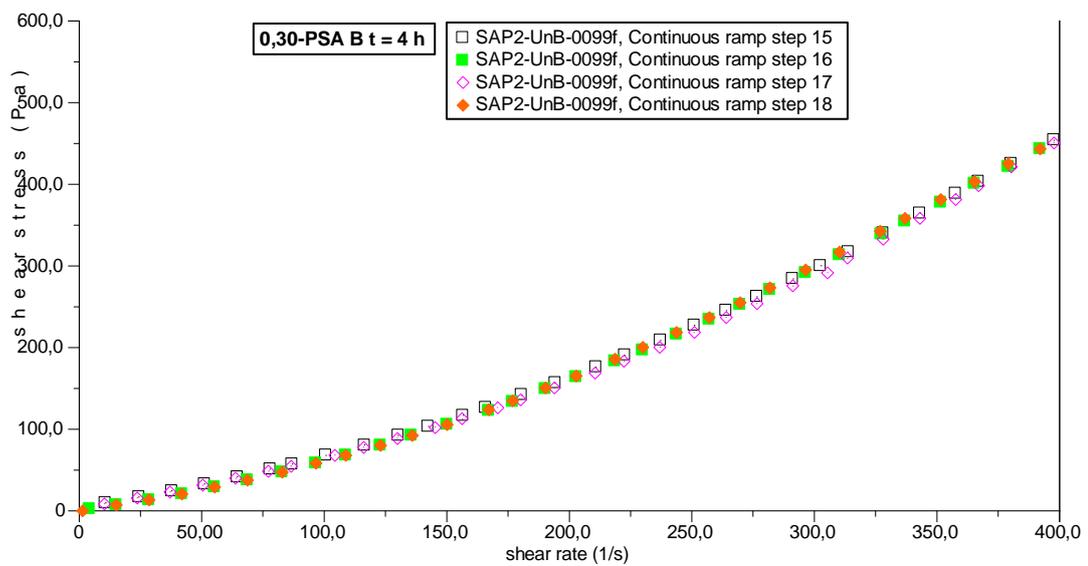


Figura B.111 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA B às 4 horas gerados pelo software do reômetro.

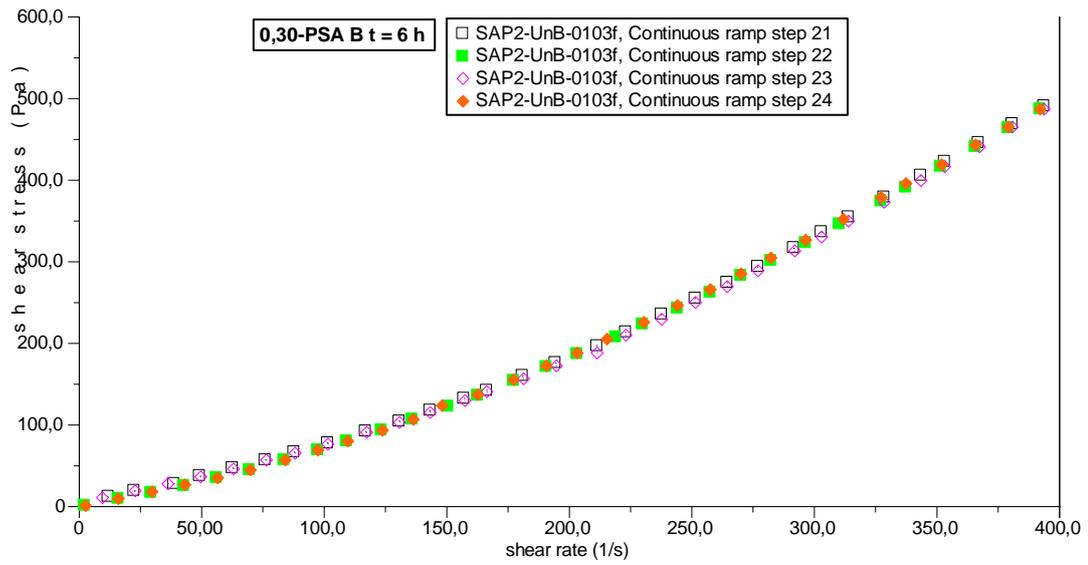


Figura B.112 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA B às 6 horas gerados pelo software do reômetro.

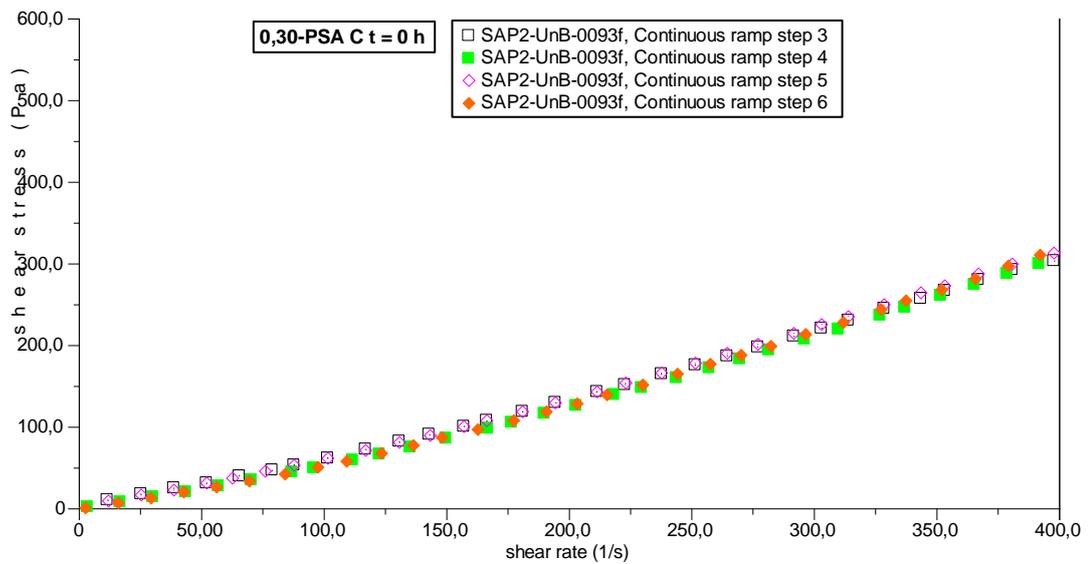


Figura B.113 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA C à 0 hora gerados pelo software do reômetro.

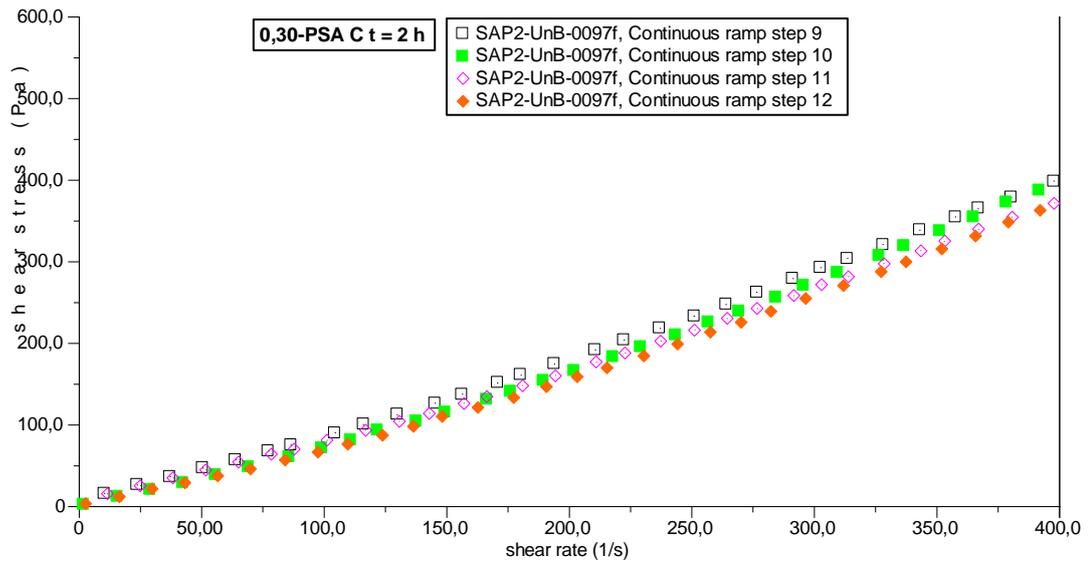


Figura B.114 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA C às 2 horas gerados pelo software do reômetro.

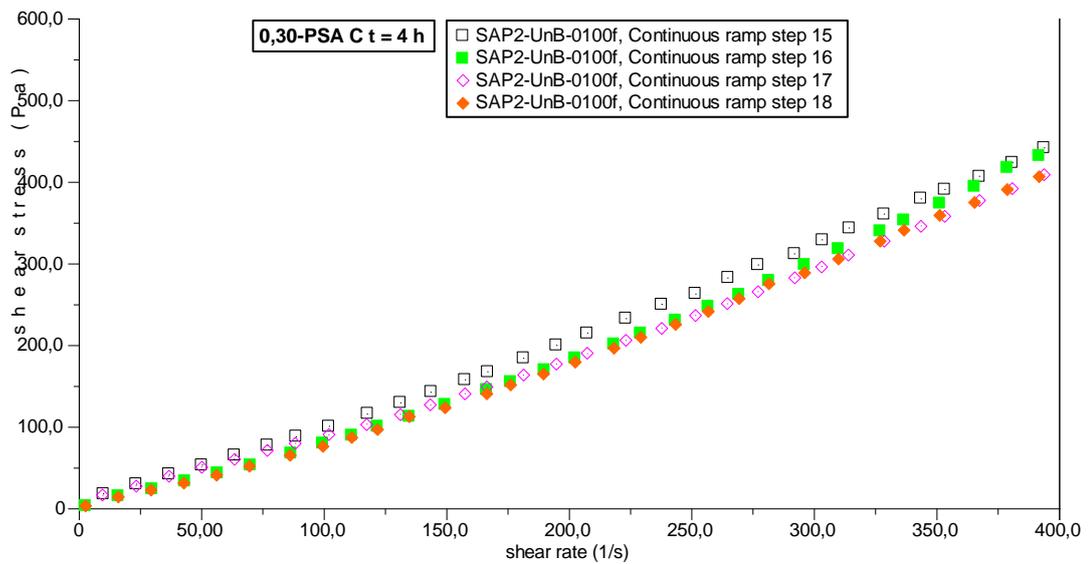


Figura B.115 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA C às 4 horas gerados pelo software do reômetro.

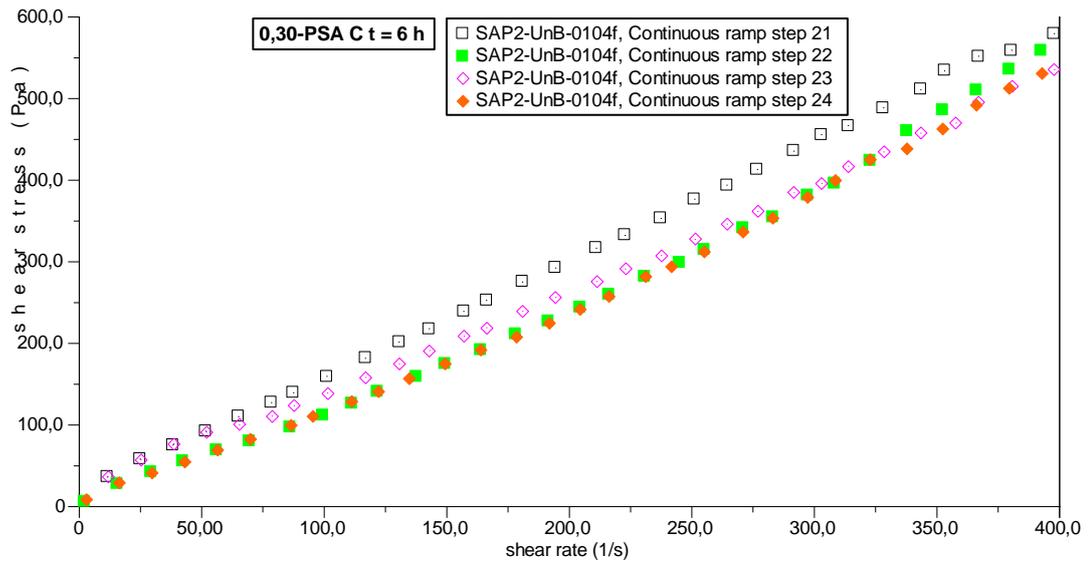


Figura B.116 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA C às 6 horas gerados pelo software do reômetro.

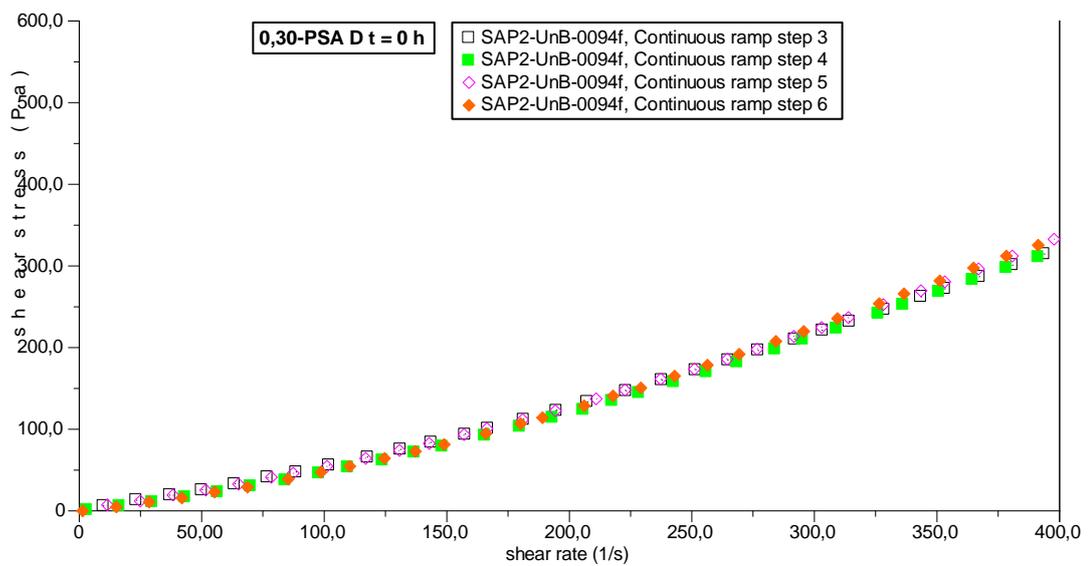


Figura B.117 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA D à 0 hora gerados pelo software do reômetro.

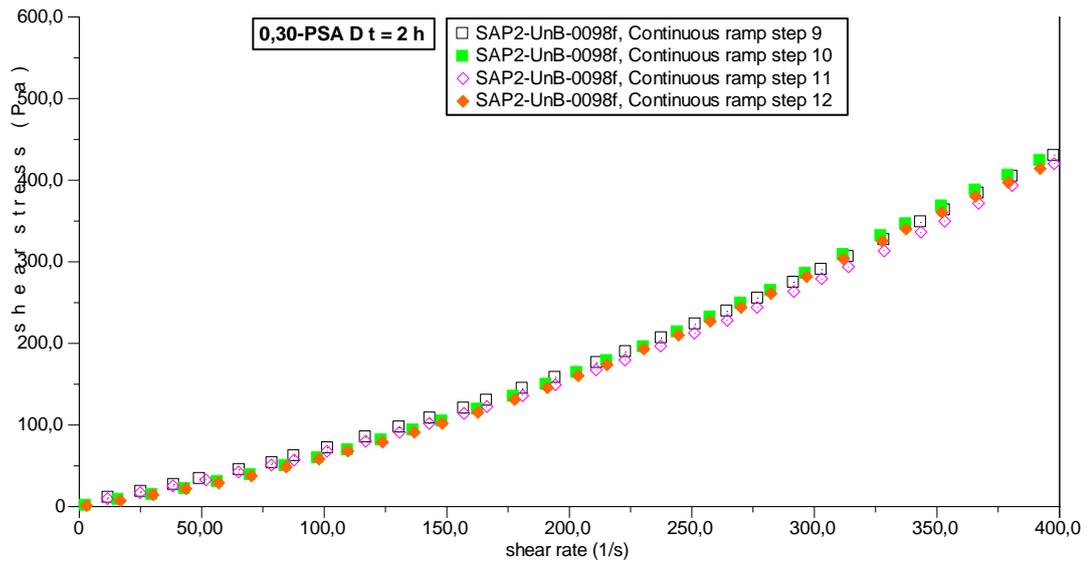


Figura B.118 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA D às 2 horas gerados pelo software do reômetro.

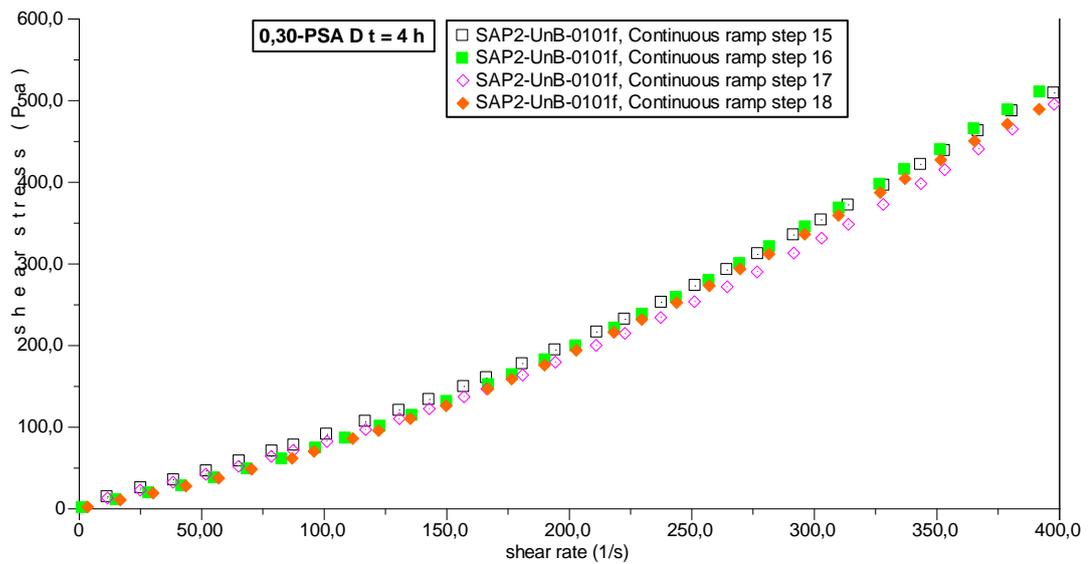


Figura B.119 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA D às 4 horas gerados pelo software do reômetro.

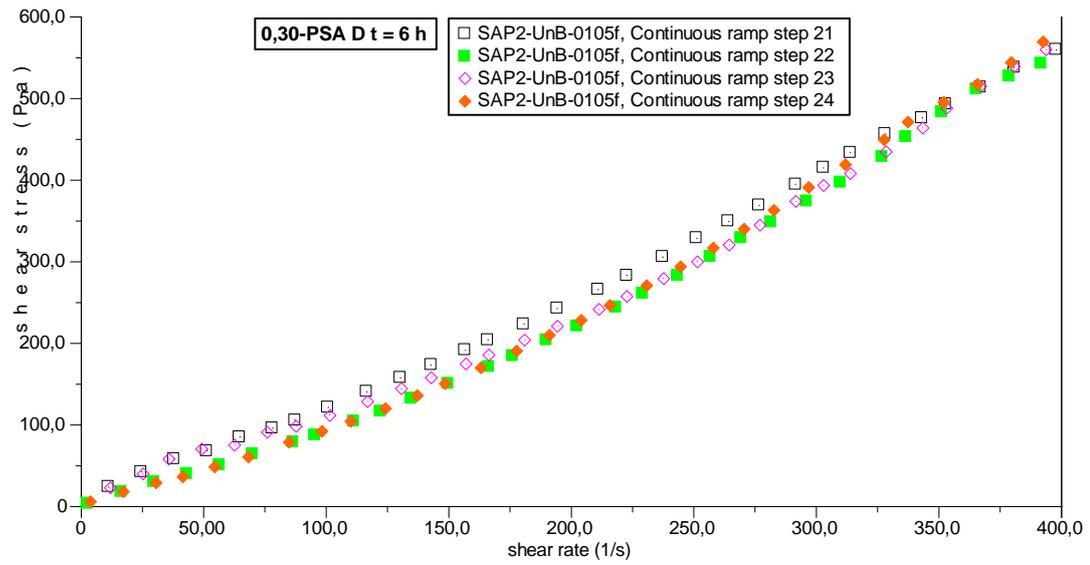


Figura B.120 – Resultados dos dois ciclos (quatro rampas) para a pasta 0,30-PSA D às 6 horas gerados pelo software do reômetro.