

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS MHEC E EVA NA HIDRATAÇÃO E COMPORTAMENTO
REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, para a obtenção do Título de DOUTOR em Engenharia Civil.

ANDREA MURILLO BETIOLI

Florianópolis, março de 2007

“INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS MHEC E EVA NA HIDRATAÇÃO E COMPORTAMENTO
REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND”

ANDREA MURILLO BETIOLI

Tese julgada adequada para a obtenção do Título de DOUTOR em Engenharia Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize (Orientador)

Prof. Dr. Glicério Trichê (Coordenador do PPGEC)

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria Alba Cincotto (PCCUSP)

Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi (Co-orientador – PCC/USP)

Prof. Dr. Vicente Coney Campiteli (UEPG)

Prof. Dr. Wellington Longuini Repette (ECV/UFSC)

Prof. Dr. Dachamir Hotza (ENQ/UFSC)

Prof. Dra. Denise Antunes da Silva (W.R. Grace & Co., Cambridge, MA, USA)

*Dedico mais esta vitória
aos meus queridos pais
Regina e Ideval*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Federal de Santa Catarina, à CAPES pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de doutorado e ao CNPq pela aquisição de equipamentos. Às empresas Wacker Chemie AG, Bayer Material Science e Camargo Corrêa, agradeço pela doação dos materiais utilizados nesta pesquisa. Às empresas DpUnion e TAIstruments pela disponibilidade do equipamento AR2000, também agradeço.

À minha família, pela força, incentivo, confiança, amor, dedicação durante toda esta caminhada, pois, sem a qual, jamais teria chegado tão longe. Agradeço meu namorado Allan, pela companhia, paciência, compreensão, força, amor e ajuda, principalmente na reta final, quando começávamos uma nova etapa em nossas vidas.

Agradeço ao meu orientador, o professor Philippe Gleize, pela orientação e confiança depositada nesta pesquisa.

Ao meu co-orientador Rafael Pileggi, agradeço por sua dedicação, orientação e apoio. Por incentivar minha criatividade e raciocínio, contribuindo assim, para meu crescimento profissional. Sem contar as palavras difíceis nas horas certas e seus exemplos sempre tão esclarecedores.

Meu agradecimento também, a Denise Antunes da Silva, por ter iniciado comigo esta pesquisa, me indicado este caminho árduo, mas gratificante. À professora Maria Alba Cincotto e Vanderley John pelo apoio, discussões, idéias e acolhimento quando me tornei uma “orfã” de mãe.

Agradeço ao Laboratório de Microestrutura da USP, pela infra-estrutura disponibilizada, e ao Mário Takeashi, por me ajudar e quebrar meus galhos tantas vezes.

Ao Luciano Gobbo pelas discussões de difração raios X, ao Gilberto Pereira e ao Silvio Brito do Laboratório de Cerâmica da USP, meus sinceros agradecimentos.

Aos professores da Universidade Federal de São Carlos, Rinaldo Gregório por disponibilizar o equipamento de Impedância e à professora Ana Cândida M. Rodrigues, pelas sugestões e explicações sobre Impedância. Ao Célio Wisniewski, pela ajuda na montagem do aparato utilizado no ensaio de impedância.

Aos meus colegas de trabalho, Caroline Angulski, Cristina Guimarães, Fernando Avancini, Juliana Dorneles, Juliana de Oliveira, Juliana Casali, José Eduardo Siqueira, Michele Fossati, Odilar Rondon, agradeço pela amizade e companheirismo. Aos meus colegas da USP, que agüentaram boa

parte do meu mau humor, me perdoem se esquecer de alguém: César Romano, Clarice Degani, Cleber Dias, Denise Pithan, Fábio Cardoso, Flávio Maranhão, Heloisa Fernandes, Kelly, Maurício Garcia, Paula Ikematsu, Sérgio Ângulo, Rubiane Antunes, Talita, Yêda Povoas.

Agradeço ao Thiago Mendes e Juarez Hoppe Filho pelos esclarecimentos de diversas dúvidas, pela paciência em escutar minhas elocubrações, pelos almoços e jantares, e, principalmente pela amizade.

Ao Edson Oliveira e a Patrícia Freitas, agradeço pelas atenções em resolver os problemas com os computadores e, a todos aqueles que, de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço também, ao Emerson Baliza e a Rubiane Antunes pela hospitalidade em São Paulo, e paciência por me agüentarem tanto tempo.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	vi
GLOSSÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xx
LISTA DE EQUAÇÕES	xxi
RESUMO	xxii
ABSTRACT	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	3
1.2 Justificativa e relevância do tema	3
1.3 Estrutura da tese	3
2 HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PURA E MODIFICADAS COM OS POLÍMEROS MHEC E EVA	5
2.1 Introdução	5
2.2 Revisão da literatura	6
2.2.1 Hidratação do cimento	6
2.2.2 Ação dos látices poliméricos e dos éteres de celulose	9
2.3 Programa experimental	15
2.3.1 Calorimetria de condução	16
2.3.2 Análise termogravimétrica	18
2.3.3 Difratomia de raios X	21
2.3.4 Espectroscopia de Impedância	22
2.4 Resultados e discussões	25
2.4.1 Calorimetria de condução	25
2.4.2 Análise termogravimétrica	30
2.4.3 Difratomia de raios X	43
2.4.4 Espectroscopia de Impedância	47
2.5 Considerações finais do capítulo	51
3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS CIMENTÍCIAS PURA E MODIFICADAS COM OS POLÍMEROS MHEC E EVA	53
3.1 Introdução	53
3.2 Princípios fundamentais de reologia	54
3.2.1 Conceito de viscosidade e modelos reológicos	54
3.2.2 Natureza viscoelástica dos materiais	58
3.3 Fatores que afetam o comportamento reológico de uma suspensão	59
3.3.1 Concentração volumétrica das partículas	59
3.3.2 Características físicas	60
3.3.3 Distância de separação interparticular (IPS)	61
3.3.4 Interações superficiais	62
3.3.5 Teoria DLVO	64
3.3.6 Mecanismo de estabilização	66
3.4 Reologia de materiais à base de cimento	68
3.4.1 Influência do tempo de hidratação no comportamento reológico de pastas de cimento	69

3.4.2	Mecanismo de consolidação do cimento	69
3.4.3	Influência dos polímeros celulósicos e látices poliméricos no comportamento reológico de materiais cimentícios	73
3.5	Técnicas de caracterização reológica aplicadas à suspensão de Cimento	77
3.5.1	Ensaio oscilatório	77
3.5.2	Ensaio de fluxo	80
3.5.3	Ensaio de squeeze-flow (escoamento por compressão axial).....	81
3.6	Procedimento Experimental	83
3.6.1	Ensaio oscilatório	86
3.6.2	Ensaio de fluxo	89
3.6.3	Ensaio de squeeze-flow	89
3.7	Resultados e discussões	90
3.7.1	Ensaio oscilatório	90
3.7.2	Ensaio de fluxo	118
3.7.3	Ensaio de squeeze-flow	129
3.8	Considerações finais do capítulo	142
4	CORRELAÇÃO ENTRE AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO E O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS DE CIMENTO PURA E MODIFICADAS COM OS POLÍMEROS MHEC E EVA	144
4.1	Introdução	144
4.2	Influência das reações químicas no comportamento reológico de pastas cimentícias	144
4.2.1	Pasta de referência	144
4.2.2	Pastas modificadas com MHEC	150
4.2.3	Pastas modificadas com EVA	155
4.3	Considerações finais do capítulo	158
5	CONCLUSÃO.....	160
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
	ANEXO 1	172
	ANEXO 2	182

GLOSSÁRIO

Ângulo de fase: ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação.

Área de histerese: área entre as curvas crescente e decrescente da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

Coagulação: fenômeno de aglomeração de partículas resultantes do somatório de forças de atração, eletrostáticas e de *van der Waals*, e de forças repulsivas. Uma interação forte com uma estrutura estável e que dificilmente pode ser separada ou destruída, chamada de estrutura irreversível.

Consolidação: efeito de consolidar, tornar-se sólido. O material passa de um estágio visco-elástico a elástico.

Creep-recovery: o material é submetido a uma tensão constante por um certo intervalo de tempo e a deformação é obtida como resposta. No mesmo ensaio a recuperação é avaliada; neste caso a tensão é removida e lê-se a deformação recuperada, equivalente à fase elástica do material.

Deformação crítica: deformação máxima aplicada a um material sem perturbar a estrutura do mesmo. Delimita a região viscoelástica linear, na qual o módulo de armazenamento independe da deformação aplicada.

Dilatância: aumento da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento.

Eletrólito: toda espécie química que dissociada ou ionizada origina íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions), pela adição de um solvente.

Ensaio de fluxo: ensaio de rampa de taxa ou tensão de cisalhamento.

Floculação: fenômeno de aglomeração de partículas resultantes do somatório de forças de atração, eletrostáticas e de *van der Waals*, e de forças repulsivas. Resulta em uma estrutura fraca e reversível.

Força iônica: é uma medida do campo elétrico devido aos íons existentes na solução.

Impedância: oposição total que um circuito oferece ao fluxo de corrente alternada, ou qualquer outra corrente variável numa dada frequência.

Módulo de Armazenamento (G'): relacionado com a energia armazenada em cada ciclo. Medida de elasticidade do material ou medida direta de interações partícula-partícula. G' é característica estrutural de um material. Denominado também de componente elástica.

Módulo de perda (G''): relacionado com a energia dissipada em forma de calor. Denominado também de componente viscosa.

Potencial-*zeta*: representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento.

Pseudoplasticidade: redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Reopexia: aumento da viscosidade com o tempo, também denominada tixotropia negativa. Trata-se de um acréscimo na viscosidade aparente com o tempo sob taxa ou tensão de cisalhamento constante, seguido de uma recuperação gradual quando a tensão ou taxa é removida.

Rigidificação: ponto de transição entre os fenômenos de floculação/coagulação.

Squeeze-flow: escoamento por compressão axial.

Taxa de cisalhamento: gradiente de velocidade (dv) ao longo da distância (dx): $\dot{\gamma} = dv/dx$.

Tixotropia: diminuição da viscosidade com o tempo. Está relacionada com um decréscimo da viscosidade aparente com o tempo sob taxa ou tensão de cisalhamento constante, seguida de uma gradual recuperação, quando a taxa ou a tensão é removida.

Tensão de cisalhamento (τ): tensão externa aplicada.

Tensão de escoamento (τ_0): tensão mínima necessária para iniciar o escoamento do material

Varredura de deformação: ensaio oscilatório variando-se a amplitude sob frequência constante.

Varredura de tempo: ensaio oscilatório com deformação e frequência constantes.

Viscoelasticidade: propriedades viscosas e elásticas ao mesmo tempo.

Viscosidade (η): é a resistência ao escoamento, $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$.

wall slip: efeito de escorregamento.

Símbolos e abreviaturas:

AFt: etringita

C₂S: silicato dicálcico

C₃A: aluminato tricálcico

C₃S: silicato tricálcico

C₄AF: ferroaluminato tetracálcico

CaCO₃: carbonato de cálcio

CC: carbonato de cálcio

CH: hidróxido de cálcio ou portlandita

CO₂: anidrido carbônico

C-S-H: silicato de cálcio hidratado; como sua composição varia com a relação água/cimento, temperatura e idade de hidratação, tornou-se mais comum referenciá-lo como C-S-H.

DRX: difração de raios X

DTG: termogravimetria diferencial

EVA: poli(acetato de vinila-etileno)

G^* : módulo complexo

G' máximo: componente elástica no final do ensaio de varredura de tempo

G' mínimo: componente elástica no início do ensaio de varredura de tempo

G' : módulo de armazenamento ou componente elástica

G'' : módulo de perda ou componente viscosa

G'' máximo: componente viscosa no final do ensaio de varredura de tempo

G'' mínimo: componente viscosa no início do ensaio de varredura de tempo

δ : ângulo de fase

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento

η : viscosidade

τ : tensão de cisalhamento

τ_0 : tensão de escoamento

IPS: distância de separação interparticular

DLVO: dos autores Derjaguin – Landau – Verway – Overbeek

RVL: região viscoelástica linear

$M_{Ca(OH)_2}$: massa molecular do hidróxido de cálcio (74)

M_{CaCO_3} : massa molecular do carbonato de cálcio (100)

M_{CO_2} : massa molecular do CO_2 (44)

M_{H_2O} : a massa molecular da água (18)

MHEC: metil hidroxietil celulose

REF: pasta de referência

TG: termogravimetria

ΔCH (%): perda de massa ocorrida pela desidratação do hidróxido de cálcio

ΔCO_2 (%): perda de massa ocorrida pela liberação do CO_2

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Perfil da curva de evolução da hidratação de um cimento portland típico (ODLER, 1998).	7
Figura 2.2 Imagens de microscopia de raios X moles de partículas de C ₃ S e C ₃ A hidratando em solução saturada de CH e gipsita em diferentes tempo de hidratação. A barra de escala indica 700 nm (SILVA e MONTEIRO, 2005_a,b).	8
Figura 2.3 Aspecto das partículas do pó redispersível de EVA em microscópio eletrônico de varredura (SILVA, 2001).	10
Figura 2.4 Microscopia de raios X moles da hidratação do C ₃ S sem (a) e com EVA (b), e do C ₃ A sem (c) e com EVA (d), em solução saturada de CH e gipsita (pH = 12,3) (a escala representa 700 nm) (SILVA e MONTEIRO, 2006).	11
Figura 2.5 Estrutura molecular da celulose (radical R = OH).	12
Figura 2.6 Aspecto das partículas de HEC em microscópio eletrônico de varredura (SILVA, 2001).	13
Figura 2.7 Microscopia de raios X moles da hidratação do C ₃ S e do C ₃ A com MHPC, em solução saturada de CH e gipsita (pH=12,3) (a escala representa 1,14 μm) (SILVA e MONTEIRO, 2006).	14
Figura 2.8 Representação esquemática de curva de taxa de calor de hidratação e critérios para determinação das variáveis.	17
Figura 2.9 Curvas TG e DTG do polímero EVA puro e EVA na solução sobrenadante de uma suspensão supersaturada de cimento durante 6 horas.	21
Figura 2.10 Representação do diagrama de Impedância – Curva de Nyquist (ω = frequência). (CHRISTENSEN et al., 1994).	23
Figura 2.11 Gráfico de Impedância com variação de frequência de 100 Hz a 40 MHz para pasta de cimento com relação água/cimento de 0,38 com 5 minutos de hidratação, resistência (R) aproximadamente de 20 Ohms.	24
Figura 2.12 Esquema ilustrativo do ensaio de impedância realizado nas pastas cimentícias pura e modificadas e foto do equipamento HP 4194A.	25
Figura 2.13 Curvas de taxa de calor liberado (a) e calor total liberado (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, durante 24 horas de hidratação.	26
Figura 2.14 Tempo de indução, calor total liberado até 4 horas e pico máximo de calor nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC.	27
Figura 2.15 Curvas de taxa de calor (a) e calor total liberado (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC durante as primeiras 4 horas de hidratação.	28
Figura 2.16 Curvas de taxa de calor (a) e calor total liberado (b) das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA durante as primeiras 24 horas de hidratação e, uma ampliação do calor total liberado nas primeiras 4 horas.	28
Figura 2.17 Tempo de indução, calor total liberado até 4 horas e pico máximo de calor nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.	29
Figura 2.18 Curvas de taxa de calor liberado das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA durante as primeiras 4 horas de hidratação.	30
Figura 2.19 Curvas TG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento de referência.	31
Figura 2.20 Curvas DTG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento de referência.	31

Figura 2.21 Porcentagem de água combinada e portlandita durante as primeiras 24 horas de hidratação, determinadas através de ensaio termogravimétrico na pasta de referência. Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil. .	32
Figura 2.22 Detalhe das curvas DTG na faixa de temperatura de decomposição do CH com a evolução da hidratação da pasta de referência.....	33
Figura 2.23 Porcentagem CaCO_3 durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico na pasta de referência. Resultados corrigidos para base não volátil.	33
Figura 2.24 Curvas TG (a) e DTG (b) em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com 0,25% de MHEC.	34
Figura 2.25 Detalhe do deslocamento da temperatura de decomposição do CH das curvas DTG com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 0,25% de MHEC.	35
Figura 2.26 Porcentagem de água combinada durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil.	36
Figura 2.27 Porcentagem de hidróxido de cálcio durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil.	37
Figura 2.28 Curvas TG (a) e DTG (b) em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com 5% de EVA. As setas identificam novos picos.	38
Figura 2.29 Porcentagem de água combinada durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil.	39
Figura 2.30 Detalhe do deslocamento da temperatura de decomposição do CH das curvas DTG com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 5% de EVA. O círculo tracejado indica a região onde o acetato de cálcio se decompõe.	40
Figura 2.31 Porcentagem de CaCO_3 durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico na pasta de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Resultados corrigidos para base não volátil.	41
Figura 2.32 Detalhe do pico de decomposição do CaCO_3 das curvas DTG com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 5% de EVA.....	42
Figura 2.33 Porcentagem de hidróxido de cálcio das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.	43
Figura 2.34 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta de referência, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.....	44
Figura 2.35 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação das pastas modificadas com 0,25% de MHEC, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.....	45
Figura 2.36 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação das pastas das pastas modificadas com 0,50% de MHEC, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.	45

Figura 2.37 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta com 5% de EVA, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.	46
Figura 2.38 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta com 10% de EVA, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.	46
Figura 2.39 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta de referência (a) e modificada com 5 % de EVA (b) e 10% de EVA (c), identificando a etringita no pico em $2\theta = 15,7^\circ$ ($d = 5,6 \text{ \AA}$).	47
Figura 2.40 Esquema ilustrativo do crescimento dos produtos hidratados em função do tempo.	48
Figura 2.41 Concentração da água de poro em função do tempo de uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,5 (LAWRENCE apud TAYLOR, 1990).	48
Figura 2.42 Evolução da resistência à passagem de uma corrente elétrica das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC até 5 horas de hidratação. P _{mín} representa o ponto mínimo de resistência, indicado pelas setas.	49
Figura 2.43 Evolução da resistência à passagem de uma corrente elétrica das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA até 5 horas de hidratação. P _{mín} representa o ponto mínimo de resistência, indicado pelas setas.	50
Figura 3.1 Modelo de Newton para definição do conceito de viscosidade. A letra F significa força, V velocidade e A área.	54
Figura 3.2 Curvas que descrevem o comportamento reológico de fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento (WATANABE, ISHIKAWA e WAKAMATSU apud PILEGGI, 2001).	55
Figura 3.3 Representação esquemática dos comportamentos tixotrópico e reopéxico em função da taxa de cisalhamento resultando em uma área de histerese, e em função do tempo sob taxa de cisalhamento constante.	57
Figura 3.4 Influência qualitativa do arredondamento relativo das partículas sobre a densidade relativa de empacotamento de sistemas monodispersos aleatoriamente empacotados (GERMAN apud PILEGGI, 2001).	61
Figura 3.5 Representação da dupla camada elétrica e a evolução do potencial eletrostático em função da distância entre a superfície da partícula e a solução intersticial.	63
Figura 3.6 Energias potencias de interação atrativa, repulsiva e uma resultante em função da distância de separação entre as partículas, de acordo com a teoria DLVO (a). Possíveis resultantes (b): R1 suspensão coagulada, R2 suspensão dispersa e R3 suspensão floculada (NEUBAUER, YANG e JENNINGS, 1998).	65
Figura 3.7 Mecanismo de estabilização estérica por adsorção de polímeros: (a) representação esquemática da partícula; (b) diagrama de energia potencial x distância entre as partículas. O P ₁ é o potencial de atração na superfície da partícula e o P ₂ na camada do polímero.	67
Figura 3.8 Mecanismo de estabilização eletroestérica por adsorção de polímeros iônicos: (a) representação esquemática da partícula; (b) diagrama de energia potencial x distância entre as partículas. O P ₁ é o potencial zeta da partícula e o P ₂ da camada do polímero.	68
Figura 3.9 Esquema da presença de cargas elétricas na superfície das partículas de cimento resultando num sistema aglomerado.	69
Figura 3.10 Adsorção dos íons Ca ²⁺ na superfície do C-S-H modificando a sua carga na superfície.	71

- Figura 3.11 Evolução do potencial zeta do C-S-H em função da concentração de íons Ca^{2+} na solução, assim como a variação do pH da solução (VIALIS-TERRISSE, NONAT e PETIT, 2001)..... 71
- Figura 3.12 Esquema ilustrativo da superfície de duas partículas de cimento distantes de uma distância d em meio aquoso, sem (a) e com adição de um polímero celulósico (b). 74
- Figura 3.13 Esquema ilustrativo do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta, em fase e defasada..... 78
- Figura 3.14 Representação esquemática do ensaio de varredura de deformação em função do tempo (a), e a metodologia para determinar a deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear (b)..... 79
- Figura 3.15 Tipos 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. 80
- Figura 3.16 Representação esquemática do ensaio reológico de squeeze-flow identificando a condição de início e fim do ensaio (CARDOSO, PILEGGI e JOHN, 2005)..... 81
- Figura 3.17 Perfil típico de uma curva carga x deslocamento de um ensaio de squeeze-flow com controle de deformação. A região I equivale à deformação elástica; a região II à deformação plástica ou fluxo viscoso e; a região III equivale ao enrijecimento por deformação. 82
- Figura 3.18 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. 83
- Figura 3.19 Reômetro rotacional AR2000 e ampliação da geometria de placas paralelas com desenho esquemático do adesivo texturizado utilizado..... 85
- Figura 3.20 Ilustração esquemática do reômetro de placas paralelas com placa superior móvel e inferior fixa, e a presença de uma célula de carga na placa inferior..... 85
- Figura 3.21 Ensaio de varredura de deformação variando-se a amplitude de 10^{-5} a 10^{-1} com frequência constante de 1 Hz..... 87
- Figura 3.22 Componente elástica (G') em função da deformação obtida a partir do ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}) e frequência de 1 Hz. Resultado da pasta de referência aos 15 minutos de hidratação. Deformação crítica no ponto anterior ao ponto onde o valor de G' reduz 10%..... 87
- Figura 3.23 Ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}) e frequência de 1 Hz, seguido de ensaio de varredura de tempo com deformação de 10^{-4} e frequência de 1 Hz. 88
- Figura 3.24 Esquema ilustrativo do ensaio de varredura de deformação(10^{-5} a 10^{-1} com frequência de 1 Hz) (ensaio de 1 a 7, ilustrados os 2 passos iniciais), intercalados com ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz) constantes..... 89
- Figura 3.25 Ilustração esquemática do ensaio de squeeze-flow. A pasta é comprimida até atingir 3,5 mm de penetração com velocidade de 0,05 mm/s. 90
- Figura 3.26 Valores de deformação crítica das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, e 5 e 10% de EVA, determinados a partir do ensaio de varredura de deformação aos 15 minutos de hidratação. 91
- Figura 3.27 Evolução da componente elástica (G') e viscosa (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. As regiões I, II e III representam os comportamentos distintos do valor de G' na pasta de referência. Os pontos destacados nas curvas com um círculo delimitam a transição da região II para III. Ampliação dos 25 primeiros minutos. 92

- Figura 3.28 Evolução da componente elástica (G') e viscosa (G'') através de ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, após o ensaio de varredura de deformação. Os pontos destacados nas curvas com um círculo delimitam a transição da região II para III. Ampliação dos 25 primeiros minutos. 94
- Figura 3.29 Valores de deformação crítica determinados por ensaio de varredura de deformação das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC em função do tempo de hidratação, a partir de 50 minutos. 95
- Figura 3.30 Valores de deformação crítica determinados por ensaio de varredura de deformação das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA em função do tempo de hidratação, a partir de 50 minutos. 96
- Figura 3.31 Valores de G' máximos (símbolos cheios) e G'' máximos (símbolos vazios) no final do ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. 97
- Figura 3.32 Valores de G' mínimos (símbolos cheios) e G'' mínimos (símbolos vazios) logo após ensaio de varredura de deformação para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. 97
- Figura 3.33 Valores de G' máximos (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazios) máximos (a), após ensaio de varredura de tempo, e mínimos (b) após ensaio de varredura de deformação, para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. 98
- Figura 3.34 Valores da componente elástica (G') das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, obtidos no ensaio de varredura de tempo combinado com ensaios de varredura de deformação. Cada interrupção corresponde a um ensaio de varredura de deformação. 99
- Figura 3.35 Valores da componente elástica máxima ($G'_{\text{máx}}$) no final do ensaio de varredura de tempo para pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. As regiões I, II e III delimitam as regiões de comportamentos distintos de $G'_{\text{máx}}$ na pasta de referência. 100
- Figura 3.36 Valores da componente elástica mínima ($G'_{\text{mín}}$) após ensaio de varredura de deformação para pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. As regiões I e II delimitam as regiões de comportamentos distintos de $G'_{\text{mín}}$ na pasta de referência. 101
- Figura 3.37 Razão entre as componentes elásticas ($\Delta G'$) no início e fim de cada ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Retângulo pontilhado destaca a região onde os valores de $\Delta G'$ das pasta de referência e modificadas com MHEC são semelhantes. 103
- Figura 3.38 Valores da componente elástica (G') das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, obtidos no ensaio de varredura de tempo combinado com ensaios de varredura de deformação. Cada interrupção corresponde a um ensaio de varredura de deformação. 104
- Figura 3.39 Valores da componente elástica máxima ($G'_{\text{máx}}$) após ensaio de varredura de tempo, para as pastas de referência e com adição de 5 e 10% de EVA. Valores de G' máximos em escala linear para a pasta com 10% de EVA. As setas indicam o ponto onde o valor de G' máximo cresce exponencialmente. 105
- Figura 3.40 Esquema ilustrativo do efeito estérico proporcionado pelo polímero EVA. 106
- Figura 3.41 Valores da componente elástica mínima ($G'_{\text{mín}}$) após o ensaio de varredura de deformação para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. 106
- Figura 3.42 Potencial zeta do EVA medido com KOH e água deionizada, realizado no ESA-8000 da MATEC, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da USP. O quadrado hachurado

- representa os valores de potencial zeta dentro dos valores de pH de uma pasta cimentícia (12,5 a 13). 107
- Figura 3.43 Razão entre as componentes elásticas ($\Delta G'$) no início e fim de cada ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Retângulo pontilhado destaca a região onde os valores de $\Delta G'$ das pastas de referência e modificadas com EVA são semelhantes. 108
- Figura 3.44 Valores de tensão de escoamento das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, determinados pelo produto da deformação crítica com a componente elástica correspondente. As setas indicam o ponto de inflexão das curvas da pasta de referência (seta hachurada) e com 0,25 e 0,50% de MHEC (seta vazia). 109
- Figura 3.45 Valores de tensão de escoamento das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, determinados pelo produto da deformação crítica com a componente elástica correspondente. A seta achurada indica o ponto de inflexão da curva da pasta de referência, a seta vazia da pasta com adição de 5% de EVA e a seta cheia da pasta com 10% de EVA..... 110
- Figura 3.46 Evolução do esforço normal em função do tempo de hidratação, medido na placa inferior do reômetro durante o ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz) fixas, nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. 111
- Figura 3.47 Esquema ilustrativo dos esforços sobre a célula de carga posicionada na placa inferior do reômetro (a). Esforço de compressão logo após o posicionamento da placa superior a 1 mm da placa inferior (b) e, de tração (c), devido à reaglomeração das partículas durante o ensaio de varredura de tempo. Após ensaio de varredura de deformação, um esforço de compressão ocorre novamente devido à dispersão das partículas (d). 112
- Figura 3.48 Valores de esforço normal, influência dos ciclos de desestruturação por ensaio de varredura de deformação e estruturação, por ensaio de varredura de tempo nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC..... 113
- Figura 3.49 Valores de esforço normal: máximos (símbolos cheios) no final do ensaio de varredura de tempo, e mínimos (símbolos vazios) após ensaio de varredura de deformação, para pastas referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC..... 114
- Figura 3.50 Esforço normal máximo em função do valor da componente elástica máxima (G' máx), determinada ao final de cada ensaio de varredura de tempo. O ajuste das curvas foram feitos com uma função logarítmica. 115
- Figura 3.51 Evolução do esforço normal em função do tempo de hidratação, medido na placa inferior do reômetro durante o ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz) fixas, nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. 116
- Figura 3.52 Valores de esforço normal, influência dos ciclos de desestruturação por ensaio de varredura de deformação e estruturação por ensaio de varredura de tempo nas pastas de referência e modificadas com de 5 e 10% EVA..... 116
- Figura 3.53 Valores de esforço normal máximos (símbolos cheios) no final do ensaio de varredura de tempo, e mínimos (símbolos vazios) após ensaio de varredura de deformação, das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA..... 117
- Figura 3.54 Esforço normal máximo em função do valor da componente elástica máxima (G' máx), determinada ao final de cada ensaio de varredura de tempo. O ajuste das curvas foram feitos com uma função logarítmica. 118

- Figura 3.55 Valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (curva de aceleração, símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (curva de desaceleração, símbolo vazio), para pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 15 minutos de hidratação. O círculo tracejado indica os valores de tensão de escoamento por extrapolação da curva de aceleração para taxa de cisalhamento igual a 0 (zero)..... 119
- Figura 3.56 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 15 minutos de hidratação. Ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a 100 s^{-1} . 120
- Figura 3.57 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 15 minutos de hidratação. 121
- Figura 3.58 Valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 60 minutos de hidratação. O círculo tracejado indica os valores de tensão de escoamento por extrapolação da curva de aceleração para taxa de cisalhamento igual a 0 (zero)..... 122
- Figura 3.59 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 60 minutos de hidratação. Uma ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a 100 s^{-1} . 123
- Figura 3.60 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC aos 15 e 60 minutos de hidratação. 124
- Figura 3.61 Valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, aos 15 minutos de hidratação. . 125
- Figura 3.62 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, aos 15 minutos de hidratação. Uma ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a 100 s^{-1} . Identificação da taxa de cisalhamento (50 s^{-1}) onde o valor de viscosidade da pasta com 10% de EVA muda de perfil..... 126
- Figura 3.63 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA aos 15 minutos de hidratação..... 127
- Figura 3.64 Valores de tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, aos 60 minutos de hidratação. Uma ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a 100 s^{-1} 128
- Figura 3.65 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA aos 15 e 60 minutos de hidratação..... 129
- Figura 3.66 Resultados das curvas carga x deslocamento na pasta de referência para os diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60 e 120 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de deformação com 0,5 N de carga e de 3,5 mm com 5 N..... 130
- Figura 3.67 Valores de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional da pasta de referência para diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60 e 120 minutos..... 131

Figura 3.68 Valores de tensão de escoamento da pasta de referência, determinados indiretamente através do ensaio de squeeze-flow, em função do tempo de hidratação: 15, 30 e 120 minutos.	132
Figura 3.69 Resultados das curvas carga x deslocamento nas pastas modificadas com 0,25% (a) e 0,50% de MHEC (b) para os diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de profundidade e carga de 1,5 N.	133
Figura 3.70 Valores médios de cargas máximas atingidas na deformação de 3,5 mm nas pastas de referência e modificadas com 0,25% e 0,50% de MHEC em função do tempo de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.	134
Figura 3.71 Curvas de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional nas pastas modificadas com 0,25% (a) e 0,50% de MHEC (b) para diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.	135
Figura 3.72 Valores de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional das pastas de referência e modificada com 0,25% de MHEC aos 15 e 120 minutos de hidratação.	136
Figura 3.73 Curvas médias de carga x deslocamento na pasta modificada com 5% de EVA nos diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de profundidade e carga de 1,5 N e de 3,5 mm e 5 N.	137
Figura 3.74 Curvas médias de carga x deslocamento na pasta modificada com 10% de EVA para os diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de profundidade e carga de 1,5 N e de 3,5 mm e 5 N.	138
Figura 3.75 Valores médios de cargas máximas atingidas na deformação de 3,5 mm nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10 % de EVA em função do tempo de hidratação.	139
Figura 3.76 Valores de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional nas pastas modificadas com 5% (a) e 10% (b) de EVA para diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.	140
Figura 3.77 Valores de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional das pasta de referência e modificada com 5% de EVA aos 15 e 120 minutos de hidratação.	141
Figura 3.78 Valores de tensão de escoamento determinados indiretamente através do ensaio de squeeze-flow nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, em função do tempo de hidratação.	142
Figura 4.1 Valores de taxa de calor liberado durante ensaio de calorimetria e a identificação dos períodos I, II e III da pasta de referência. Valores de G' em função do tempo durante o ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}).	145
Figura 4.2 Correlação entre a componente elástica máxima e o calor acumulado para a pasta de referência. Entre o primeiro e último ponto foram transcorridos 280 minutos. A seta indica o valor de G' máx e calor acumulado aos 120 minutos.	146
Figura 4.3 Porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos e CH) da pasta de referência, determinada por ensaio de termogravimetria. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}).	147
Figura 4.4 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada da pasta de referência. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). Identificação das três regiões distintas de G'	148

- Figura 4.5 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada e porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos hidratado e CH) da pasta de referência, durante os primeiros 240 minutos de hidratação. O quadrado tracejado delimita o período de indução. 149
- Figura 4.6 Valores da componente elástica (G') da pasta de referência determinados pelo ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz), em função do tempo de hidratação. Valores de tensão de escoamento determinados através do produto da componente elástica (G') com a deformação crítica, em função do tempo de hidratação. Indicação do início de pega determinado por ensaio de Vicat. 150
- Figura 4.7 Valores de G' em função do tempo determinados por ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}), e a taxa de calor das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Os círculos indicam o início da região II, período de indução, e o quadrado indica o final deste período para as pastas de referência e modificada com 0,25% de MHEC. 151
- Figura 4.8 Correlação entre a componente elástica no final do ensaio de varredura de tempo (G' máximo) e o calor acumulado para as pastas referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Entre o primeiro e último ponto de cada curva foram transcorridos 280 minutos. 152
- Figura 4.9 Porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos e CH) das pastas com 0,25 e 0,50% de MHEC determinada por ensaio de termogravimetria. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). Identificação do período de indução (II). 153
- Figura 4.10 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada e valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}), das pastas com 0,25 e 0,50% de MHEC. 154
- Figura 4.11 Taxa de calor liberado e valores de G' em função do tempo determinado por ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}), das pastas modificadas com 5 e 10% de EVA. Os círculos indicam o início do período de indução e os quadrados o final deste período. 155
- Figura 4.12 Correlação entre a componente elástica no final do ensaio de varredura de tempo (G' máximo) e o calor de hidratação liberado das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Entre o primeiro e último ponto de cada curva foram transcorridos 280 minutos. ... 156
- Figura 4.13 Porcentagem de água combinada (C-S-H e fases aluminatos) por ensaio de termogravimetria das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). 157
- Figura 4.14 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada e de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). O quadrado mostra o início do período de aceleração. 158

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais fases anidras de um cimento portland.....	6
Tabela 2.2 Substituintes dos éteres de celulose solúveis em água.	12
Tabela 2.3 Faixas de temperatura de decomposição das fases C-S-H e aluminatos hidratados, CH e CaCO ₃	19
Tabela 3.1 Modelos matemáticos que caracterizam os comportamentos reológicos.	56
Tabela 3.2 Descrição dos ensaios reológicos, dos equipamentos e dos parâmetros determinados....	84
Tabela 3.3 Características do reômetro de tensão controlada	85

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1	$CH(\%) = \Delta CH(\%) \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}}$	19
Equação 2.2	$CC(\%) = \Delta CO_2(\%) \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}}$	20
Equação 2.3	$Ca(CH_3COO)_2(s) \rightarrow CH_3COCH_3(g) + CaCO_3(s)$	41
Equação 3.1	$\tau = F/A = \eta(dx/dy_0)/dt = \eta \dot{\gamma}$	55
Equação 3.2	$\tau - \tau_0 = \eta \times \dot{\gamma}$	56
Equação 3.3	$IPS = \frac{2}{VSA} \times \left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1 - Pof} \right) \right]$	61
Equação 3.4	$e(nm^{-1}) = 3,288 \sqrt{I_c}$	64
Equação 3.5	$I_c = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$	64
Equação 3.6	$\gamma = \gamma_0 \times \text{sen } \omega t$	77
Equação 3.7	$\tau = \tau_0 \times \text{sen}(wt + \delta)$	77
Equação 3.8	$G^* = \tau_0 / \gamma_0$	78
Equação 3.9	$G' = G^* \cos \delta$	78
Equação 3.10	$G'' = G^* \text{sen } \delta$	78
Equação 3.11	$\delta = \frac{\varepsilon \times h}{r}$	79
Equação 3.12	$\tau_0 = def_{crit} \times G'$	80
Equação 3.13	$\sigma = E \times \varepsilon$	80
Equação 3.14	$\eta_B = \frac{\sigma_B}{\dot{\varepsilon}} = 2L \left[h_0 - \frac{(vt)}{v\pi R^2} \right]$	82

RESUMO

Os polímeros metil hidroxietil celulose (MHEC) e poli(acetato de vinila-etileno) (EVA), utilizados na confecção de argamassas colantes, interagem com os materiais da argamassa, causando uma grande alteração nas propriedades da mesma. Esta alteração é observada já nos primeiros instantes de mistura e para entender de que forma esses polímeros influenciam é necessário avaliar, primeiramente, a influência dos mesmos no cimento, isolando o efeito do agregado. A associação de diferentes técnicas de caracterização que possibilitam avaliar a hidratação com técnicas de caracterização reológicas de oscilação permitiu avaliar o efeito da hidratação no comportamento reológico das pastas cimentícias pura e modificadas com os polímeros MHEC e EVA. Os resultados mostraram que durante o período de indução, quando as reações de hidratação são lentas, o fenômeno de aglomeração das partículas de cimento é o principal responsável pelas alterações de consistência usualmente observadas em materiais cimentícios. Embora o polímero MHEC tenha influenciado pouco as reações de hidratação, o mesmo prolongou o tempo de indução e diminuiu a taxa de consolidação das pastas cimentícias, explicado principalmente, pelo seu efeito estérico e aumento da viscosidade da fase aquosa. O polímero EVA, apesar de inibir a formação do hidróxido de cálcio nas primeiras 5 horas de hidratação devido à sua hidrólise em meio alcalino, afetou pouco o tempo de indução e a taxa de consolidação das pastas, explicado pela menor influência do mesmo nos fenômenos de aglomeração. Ao mesmo tempo que estes polímeros manifestaram um efeito estérico após a ruptura da estrutura de partículas de cimento na água, contribuíram para a reaglomeração das mesmas, durante as primeiras 2 horas de hidratação. A associação de diferentes técnicas de caracterização reológicas permitiu avaliar a influência de ambos os polímeros sob diferentes solicitações: oscilação, fluxo e esmagamento (*squeeze-flow*). A adição dos polímeros MHEC e EVA influenciou significativamente o comportamento reológico das pastas cimentícias, porém, o aumento no teor de 0,25 para 0,50 % de MHEC e de 5 para 10% de EVA não foi significativo. Em geral, o polímero MHEC reduziu a tensão de escoamento e a área de histerese sob fluxo, sendo sua maior influência na redução da carga, da viscosidade e da tensão de escoamento sob esmagamento, explicada pelo seu efeito lubrificante. O polímero EVA também proporcionou um efeito lubrificante sob esmagamento, porém, menor que o polímero MHEC. Sob fluxo o EVA reduziu a tensão de escoamento e a área de histerese, mas em altas taxas de cisalhamento e no início da hidratação proporcionou um efeito dilatante. Estes resultados contribuíram para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos na consolidação das pastas cimentícias pura e modificadas com os polímeros MHEC e EVA, gerando subsídios que visam auxiliar na definição de critérios para formulação de argamassas colantes e outros materiais à base de cimento.

ABSTRACT

The HMEC and EVA polymers used in dry set mortars interact with the mortar's constituents since the first minutes after mixing, thus causing great changes in their features. In order to understand these additives influence on the mortar's properties, it is first necessary to evaluate how the polymers act in the cement paste. The association of different techniques to evaluate the hydration phenomenon with oscillatory techniques improved the knowledge about how cement hydration affect the rheological behavior of the cement pastes with and without HMEC and EVA. The results show that during the induction period the agglomeration phenomena of cement particles control the system consolidation. Despite the minor influence of HMEC on the hydration kinetics, its steric effect and its impact in the raise of the water viscosity increased the setting time and reduced the consolidation rate of the cement pastes. The EVA polymer inhibited the calcium hydroxide formation in the first 5 hours due its alkaline hydrolysis. However, this additive did not promote significant changes in the setting time and the consolidation rate of the cement pastes, probably due to its slighter influence in the agglomeration phenomena. Moreover, both polymers displayed a steric dispersant effect after shearing the cement particles until breaking the agglomerated structure, which was followed by a more intense particle agglomeration during the first 2 hours. Associating different rheological techniques, like oscillatory tests, shearing flow cycles and squeeze-flow allowed the evaluation of the influence of both polymers under different shearing solicitation. The HMEC and EVA polymers significantly influenced the rheological behavior of the cement pastes, however, the increase in the HMEC contents of 0.25 for 0.50 % and 5 for 10% of EVA was not so significant. In general, the HMEC polymer reduced the yield stress and the hysteresis area under flow, and its great influence was the reduction of the load under squeeze-flow, which was explained by the lubrication promoted by this additive. The EVA polymer provided a smaller lubrication effect under squeeze-flow compared to the HMEC. Under shearing flow, EVA reduced the yield stress and the hysteresis area, but at high shear rate it induced a shear thickening behavior in the initial hydration. The results obtained in the present work contributed for a better comprehension of the cement paste consolidation, including how additives the tested polymers influenced this phenomenon.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os éteres de celulose são usualmente utilizados na fabricação de argamassas colantes, concretos e argamassas auto-adensáveis, concretos e argamassas projetados, concreto submerso, entre outros. Pelo fato de interagirem com os materiais constituintes desde os primeiros instantes da mistura, estes polímeros causam alteração nas propriedades dos materiais à base de cimento no estado fresco e, conseqüentemente, no desempenho final do material.

Estes polímeros são adicionados aos materiais cimentícios com intuito de modificar a reologia dos mesmos, e por isso são denominados também de modificadores reológicos ou promotores de viscosidade. Por aumentar a viscosidade da fase aquosa, elevam a capacidade de retenção da água, além de modificar a consistência, tornando os materiais mais coesos e “trabalháveis” por mais tempo e, também, reduzem a segregação e exsudação.

A trabalhabilidade é melhorada devido à ação das cadeias poliméricas, juntamente com as bolhas de ar incorporadas durante a mistura, promovendo um deslizamento entre as partículas, facilitando o escoamento destes materiais durante sua aplicação (CHANDRA e OHAMA, 1994).

No entanto, o mecanismo de atuação dos polímeros celulósicos sobre o cimento está apenas parcialmente compreendido. Dependendo da sua composição química e teor, os mesmos diminuem a taxa de hidratação, aumentando os tempos de indução e de consolidação dos materiais cimentícios. Além disso, a hipótese de adsorção das moléculas poliméricas na superfície do cimento e uma possível interação polímero/cimento, não estão totalmente descartadas.

No caso das argamassas colantes, além do polímero celulósico, o látex polimérico (pó redispersível em água) é adicionado para promover flexibilidade e aderência no estado endurecido. Em geral, a adição do látex reduz o grau de hidratação do cimento, aumentando os tempos de pega e endurecimento. No entanto, ainda não há um consenso na literatura sobre a natureza de sua interação química ou física com o cimento. No caso do polímero EVA (poli(acetato de vinila-etileno)), utilizado nesta pesquisa, alguns estudos realizados em idades acima de 28 dias provaram que o mesmo hidrolisa e interage quimicamente com o cimento (CHANDRA e FLODIN, 1987; SU, BIJEN e LARBI, 1995; SILVA, ROMAN e GLEIZE, 2002), mas, sua atuação nas primeiras horas precisa ainda ser investigada.

A melhora na fluidez das argamassas modificadas com esse tipo de polímero é usualmente atribuída a diferentes mecanismos, tais como o efeito de “rolamento” proporcionado pelas partículas poliméricas, à presença de ar incorporado, e uma contribuição na dispersão das partículas resultante de um dispersante, normalmente adicionado na fabricação destes polímeros (OHAMA, 1998; SU, 1995).

Diversas pesquisas já foram realizadas para investigar o efeito dos polímeros celulósicos e dos látices poliméricos no estado endurecido de argamassas e concretos; contudo, seu impacto nas primeiras horas de hidratação do cimento ainda é pouco explorado. A falta de pesquisas adequadas sobre a influência desses polímeros nas propriedades de aplicação das argamassas colantes impede o entendimento das relações polímeros x cimento, acarretando, normalmente, em formulações empíricas destes produtos.

Havendo evidências da interação física ou química do cimento com os éteres de celulose e os látices poliméricos, com conseqüente alteração no desenvolvimento da microestrutura desde os primeiros instantes de mistura com a água, é de se esperar que haja também uma alteração no comportamento reológico, verificado pela alteração de consistência na prática. Entretanto, estudos dedicados à elucidação destes fenômenos não são freqüentes.

Os materiais à base de cimento em contato com a água formam uma suspensão fluida, que consolida com o tempo até se tornar um sólido. Durante a consolidação, as mudanças de consistência observadas são decorrentes de efeitos físicos de aglomeração das partículas e das reações químicas na superfície das partículas de cimento. No entanto, a contribuição de cada um destes fenômenos e a sinergia entre os mesmos são pouco exploradas na literatura.

Para preencher esta lacuna, propõem-se, primeiramente, avaliar as reações de hidratação do cimento puro e modificado com os polímeros celulósico e látex polimérico. Posteriormente, através dos conceitos de reologia, avaliar a consolidação das pastas de cimento, identificando-se os fenômenos envolvidos e de que forma cada polímero contribui para as alterações das características no estado fresco. Esta avaliação será realizada durante o período de indução, durante o qual os materiais cimentícios são manuseados e aplicados. Somente após o entendimento dos fenômenos envolvidos, será possível avaliar a influência de cada polímero na consolidação das pastas cimentícias.

1.1 Objetivo

Perante o exposto, esta pesquisa tem como *objetivo* avaliar a influência dos polímeros metil hidroxietil celulose (MHEC) e poli(acetato de vinila-etileno) (EVA) na hidratação e no comportamento reológico de pastas de cimento portland.

1.2 Justificativa e relevância do tema

“O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado de revestimentos cerâmicos. Possui o segundo maior mercado consumidor (485 milhões de m²) e é o quarto exportador mundial (114 milhões de m²). Estimativas indicam ainda que o país alcançou, em 2006, a terceira posição no ranking mundial de produtores” (ANFACER¹).

A argamassa colante é a forma mais adequada para o assentamento destes revestimentos. Esta afirmativa é justificada pela maior produtividade no assentamento, maior uniformização do serviço, facilidade de controle, menor consumo de material e grande potencial de aderência.

Apesar da grande utilização das argamassas colantes pela construção civil e do aumento de pesquisas relacionadas às propriedades e o desempenho das mesmas, observa-se uma carência de estudos relacionados às interações entre seus materiais constituintes, principalmente, no estado fresco.

As características e as propriedades reológicas das argamassas colantes dentre outros materiais, tais como, concreto e argamassa auto-adensáveis, projetados, etc., durante a etapa de preparação e aplicação (estado fresco) têm grande influência no desenvolvimento da microestrutura e, conseqüentemente, no desempenho final destes materiais.

1.3 Estrutura da tese

Com o objetivo de expor de maneira clara e ordenada todos os passos desta pesquisa, a tese está estruturada em cinco capítulos. Diferentemente do usual, com exceção do Capítulo 1 (Introdução) e Capítulo 5 (Conclusão Geral), cada capítulo possui uma revisão bibliográfica sobre o tema, metodologia, resultados e considerações finais, pois, para compreender de que forma a hidratação afeta a reologia das pastas de cimento pura e modificadas com os polímeros MHEC e EVA, primeiramente, avaliou-se a influência destes polímeros na hidratação do cimento por

¹ Anfacer- Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para revestimento (www.anfacer.org.br).

diferentes técnicas. Em seguida, sua influência no comportamento reológico das pastas cimentícias através de diferentes ensaios reológicos.

Desta forma, no Capítulo 2 dedicou-se ao estudo da hidratação de pastas cimentícias pura e modificadas através da utilização de diferentes ensaios: calorimetria, termogravimetria, difração raios X e espectroscopia de impedância.

No Capítulo 3 avaliou-se o comportamento reológico das pastas de cimento pura e modificadas. Técnicas reológicas complementares foram utilizadas para simular o comportamento do material sob diferentes condições como, por exemplo, durante a mistura, o transporte, e após a sua aplicação. Para isto foram utilizados ensaios de fluxo, *squeeze-flow* e oscilatório.

Com o intuito de compreender a influência das reações de hidratação no comportamento reológico e na consolidação das pastas cimentícias, no Capítulo 4 estão descritas foram diversas comparações realizadas entre os resultados de hidratação (Capítulo 2) com os de ensaios oscilatórios (Capítulo 3).

Por fim, no Capítulo 5 estão apresentadas de forma sucinta, as principais conclusões do trabalho e feitas algumas sugestões para estudos futuros.

CAPÍTULO 2

2 HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PURA E MODIFICADAS COM OS POLÍMEROS MHEC E EVA

2.1 Introdução

A evolução da hidratação de materiais à base de cimento é por si só complexa. Esta complexidade aumenta quando são adicionados polímeros, devido à possibilidade de interação física e química com o cimento.

Os polímeros usualmente utilizados na produção de argamassas colantes são os éteres de celulose (polímeros solúveis em água) e os látices poliméricos (pós redispersíveis em água). Alterações sensíveis das propriedades nos estados fresco e endurecido são atribuídas à interação desses polímeros com o cimento.

Do ponto de vista do desempenho mecânico, a influência destes polímeros em argamassa colante está bem esclarecida na literatura (OHAMA, 1984; JUSTNESS e OYE, 1990; JUSTNESS e OYE, 1992; CHANDRA e OHAMA, 1994; SAKAI e SUGITA, 1995; SU, 1995; JUSTNESS, REYNAERS e VAN ZUNDERT, 1998; OHAMA, 1998; SILVA, 2001; GOMES, FERREIRA e FERNANDES, 2005). Entretanto, quando se trata da influência dos mesmos nas primeiras horas de hidratação, pouco tem sido explorado.

As alterações nas reações de hidratação do cimento são observadas já nos primeiros instantes da mistura com a água, comprovadas por ensaios de calorimetria, espectroscopia de infravermelho, microscopia de raios X moles (SILVA, 2001; SILVA e MONTEIRO, 2005_a,b,c; SILVA e MONTEIRO, 2006) e, no caso dos polímeros celulósicos, por medidas de condutividade elétrica (POURCHEZ *et al.*, 2006_a,b), condutividade elétrica e concentração iônica (PESCHARD *et al.*, 2006); termogravimetria, infravermelho e calorimetria (SILVA, 2001; PESCHARD *et al.*, 2004; RIDI *et al.*, 2005). No entanto, estes resultados são de materiais (polímeros e cimento) com características diferentes dos utilizados nesta pesquisa.

Portanto, este capítulo tem como *objetivo* avaliar a influência dos polímeros metil hidroxietil celulose – MHEC e o copolímero poli(acetato de vinila-etileno) – EVA nas primeiras 24 horas de hidratação de pastas de cimento portland.

2.2 Revisão da literatura

Para compreender de que forma os polímeros MHEC e EVA influenciam as reações de hidratação do cimento, será inicialmente apresentada uma breve revisão das reações de hidratação do cimento, seguida de uma descrição do efeito específico destes polímeros nessas reações.

2.2.1 Hidratação do cimento

Em química do cimento, o termo hidratação significa a transformação que ocorre quando um cimento anidro ou algum de seus constituintes é misturado com a água, gerando produtos que resultam na pega e endurecimento (TAYLOR, 1990).

O cimento portland é um produto multifásico, obtido a partir de argila e calcário (clínquer) e composto pelas principais fases anidras mostradas na Tabela 2.1 (NEVILLE, 1997).

Tabela 2.1 Principais fases anidras de um cimento portland.

Composto	composição	nomenclatura ²
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroatuminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Além destes compostos, existem outros óxidos em menor teor, são eles: MgO, TiO₂, MnO₂, K₂O e Na₂O, os dois últimos são denominados de álcalis. O sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO₄.2H₂O) é adicionado para controle da reação do C₃A, evitando a pega instantânea deste composto em contato com a água (NEVILLE, 1997). No caso dos cimentos compostos são adicionados outros materiais durante sua fabricação (pozolanas, escórias de alto forno e materiais carbonáticos) com intuito de reduzir custos, melhorar algumas características dos materiais cimentícios e preservar o meio ambiente.

As modificações físico-químicas observadas quando partículas de cimento entram em contato com a água têm sido exhaustivamente estudadas ao longo dos anos. Diferentes mecanismos de hidratação têm sido propostos para descrição das reações que ocorrem neste material (SCRIVENER, 1989; TAYLOR, 1990; ODLER, 1998), havendo concordância de que este fenômeno ocorre de maneira contínua e exotérmica, podendo ser dividido em diferentes estágios,

² Cada letra representa um óxido, como C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃. No cimento hidratado H corresponde a água e \bar{S} corresponde a SO₃.

segundo a taxa de liberação de calor durante o ensaio de calorimetria, conforme Figura 2.1, e descritos a seguir segundo Taylor (1990) e Odler (1998).

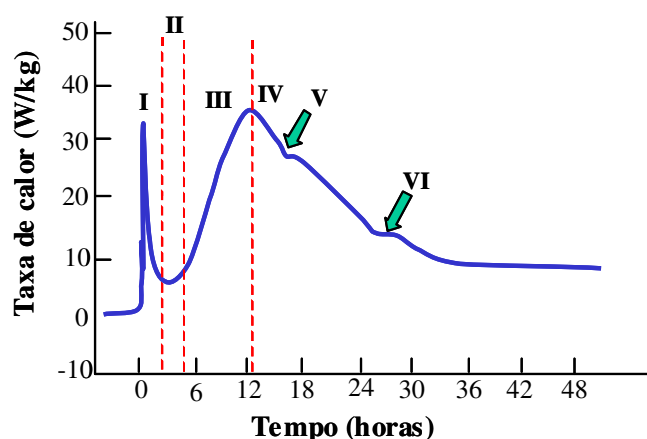


Figura 2.1 Perfil da curva de evolução da hidratação de um cimento portland típico (ODLER, 1998).

Estágio I- Alguns minutos após a mistura do cimento com água observa-se um pico de liberação de calor elevado devido: à dissolução completa dos sulfatos alcalinos e liberação dos íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} ; à dissolução do sulfato de cálcio até a saturação; à liberação dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , e ao início da dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF .

Nesses minutos iniciais, forma-se uma camada de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) sobre as partículas de cimento, como observado por Silva e Monteiro (2005_a) em partículas de C_3S aos 22 minutos de hidratação (Figura 2.2), havendo liberação de íons Ca^{2+} e OH^- em solução. Já os íons provenientes da dissolução do C_3A e do C_4AF reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} formando um gel amorfo, rico em aluminato, sobre a superfície dos grãos de cimento, e pequenas e espessas agulhas de etringita (AFt) sobre o gel ou em solução, também observado por Silva e Monteiro (2005_b) nas partículas de C_3A , como mostra a Figura 2.2. Lembrando que o sistema utilizado por Silva e Monteiro Silva e Monteiro (2005_a,b) é bastante diluído. Esse período inicial é chamado de período de pré-indução. A hidratação da cal livre do cimento (CaO) ocorre, também, nesses minutos iniciais. Todas essas reações contribuem para o primeiro pico de liberação de calor que ocorre alguns minutos após a mistura com água.

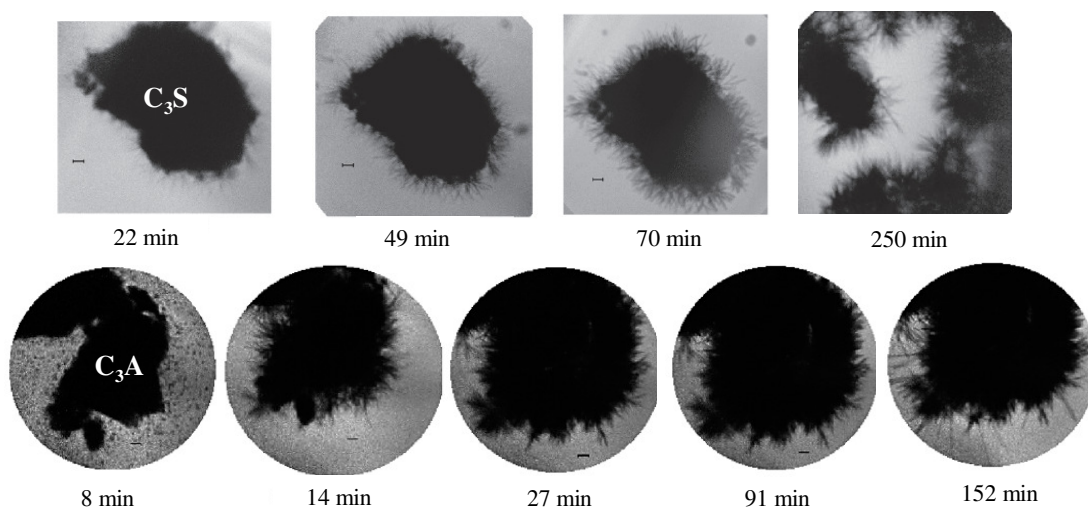


Figura 2.2 Imagens de microscopia de raios X moles de partículas de C₃S e C₃A hidratando em solução saturada de CH e gipsita em diferentes tempo de hidratação. A barra de escala indica 700 nm (SILVA e MONTEIRO, 2005_a,b).

Estágio II – A formação do gel ao redor da partícula parece retardar as reações devido à formação de uma barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Neste estágio observa-se também um aumento das concentrações dos íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- em solução. Este estágio é chamado de período de indução ou dormência e normalmente tem duração de aproximadamente 30 minutos a 3 horas, terminando quando a camada de gel depositada sobre os grãos de cimento é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica.

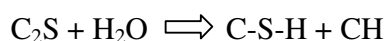
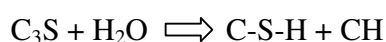
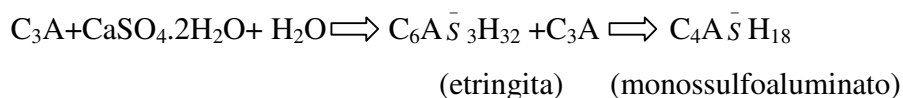
Estágio III – Devido à supersaturação iônica da fase aquosa, pelo mecanismo de dissolução-precipitação, ocorre uma rápida formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio (CH), resultando em um declínio gradual da concentração dos íons Ca^{2+} na solução. Além disso, ocorre também, o crescimento das agulhas de etringita, conforme observado por Silva e Monteiro (2005_b) e mostrado na Figura 2.2 aos 152 minutos.

Estágio IV – Neste estágio uma desaceleração na taxa de reação é observada. O C-S-H e o CH continuam a se formar, porém com uma velocidade menor. O mecanismo de reação passa a ser controlado por difusão iônica.

Em alguns tipos de cimento, quando o teor de C₃A é maior que 12%, uma nova formação da fase AFt pode ser observada resultando no estágio V da Figura 2.1. Já no estágio VI ocorre a formação do monossulfoaluminato de cálcio, a partir da reação entre o trissulfoaluminato (etringita) com o C₃A e C₄AF, devido à indisponibilidade de sulfato de cálcio no sistema.

Depois de preenchidos os espaços pelos produtos da hidratação, as reações prosseguem por mecanismo topoquímico (TAYLOR, 1990).

Uma representação esquemática das reações de hidratação dos principais compostos do cimento é apresentada a seguir:



A formação do CH ocorre devido à dissolução dos silicatos de cálcio. Por exemplo, 1 mol de C_3S em solução aquosa libera 3 moles de Ca^{2+} para 1 mol de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. A precipitação do C-S-H ocorre numa relação de 2 moles de Ca^{2+} , ou menos, para 1 de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Desta forma, a concentração de Ca^{2+} e OH^- aumenta na solução, até que o CH precipita quando atinge a saturação, isto é, quando a concentração de Ca^{2+} é de aproximadamente 22 mmol/L (NACHBAUR *et al.*, 1998). Nota-se que o íon Ca^{2+} é o principal agente que controla as reações de hidratação.

2.2.2 Ação dos látices poliméricos e dos éteres de celulose

- **Látices poliméricos**

O látex polimérico é definido como uma dispersão de partículas poliméricas de tamanho reduzido, entre 0,05 e 5 μm de diâmetro, em água. São classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos, de acordo com a carga elétrica da partícula em meio aquoso, determinada pelo tipo de aditivo dispersante utilizado durante a sua produção (OHAMA, 1998).

A maioria dos látices empregados nas argamassas colantes são resultados de uma reação de copolimerização, sendo assim constituídos por mais de um monômero. De acordo com Ohama (1998), possuem em sua composição, aditivos dispersantes, estabilizadores, antiespumante, cargas, entre outros. Os látices mais comumente presentes nas argamassas colantes no Brasil são o EVA e o poli(acetato de vinila-versatato) (VAVeOva).

Na produção de argamassas colantes industrializadas, é comum a adição dos látices poliméricos na forma de pós redispersíveis em água. Segundo Walter *apud* Silva (2001), o pó, que tem partículas com diâmetros que podem chegar a centenas de micrômetros (Figura 2.3), redispersa

quando adicionado à água, originando uma dispersão com partículas inferiores a algumas unidades de micrômetros.

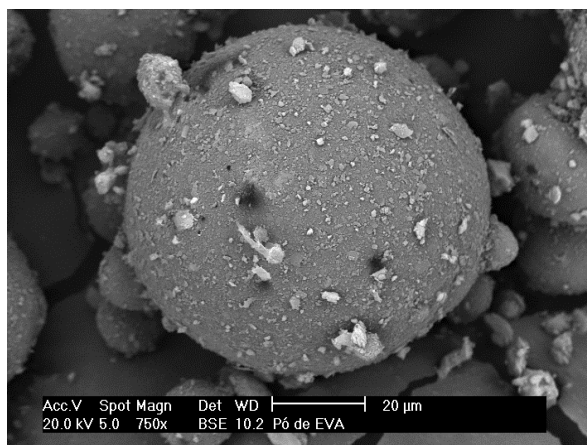


Figura 2.3 Aspecto das partículas do pó redispersível de EVA em microscópio eletrônico de varredura (SILVA, 2001).

Em meio aquoso, os látices poliméricos em contato com as partículas de cimento retardam a cinética de hidratação das mesmas tanto por interação de natureza física (JUSTNESS e OYE, 1990; JUSTNESS e OYE, 1992; SAKAI e SUGITA, 1995; SU, 1995; ZENG, SHORT e PAGE, 1996; SILVA e MONTEIRO, 2005_a,b), como química (CHANDRA e FLODIN, 1987; JUSTNESS e OYE, 1992; SU, BIJEN e LARBI, 1995; JANOTKA *et al*, 1996; JUSTNESS, REYNAERS e VAN ZUNDERT, 1998; OHAMA, 1998; SILVA e MONTEIRO, 2005_a), resultando em um aumento no período de indução e na diminuição da taxa de reação no período de aceleração.

Durante a hidratação, estas partículas se depositam parcialmente sobre os grãos de cimento e sobre as novas superfícies hidratadas, reduzindo a taxa de dissolução das fases anidras (OHAMA, 1998; SILVA e MONTEIRO, 2005_a,b), o que justifica, pelo menos em parte, a menor quantidade de hidróxido de cálcio encontrado nas pastas frescas na presença deste polímero (ZENG, SHORT e PAGE, 1996).

Observando-se suspensões aquosas de C_3S e C_3A com gipsita e hidróxido de cálcio por microscopia de transmissão de raios X moles, Silva e Monteiro (2006) constataram um retardo nas reações de hidratação destas fases na presença do polímero EVA, como mostra a Figura 2.4. Observaram ainda uma influência maior na fase C_3A , onde a presença do polímero inibiu a formação de etringita em pelo menos 2 horas de hidratação.

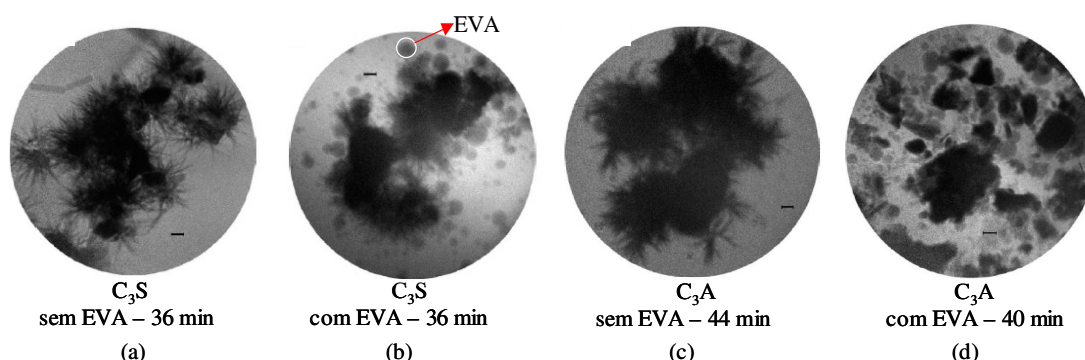


Figura 2.4 Microscopia de raios X moles da hidratação do C_3S sem (a) e com EVA (b), e do C_3A sem (c) e com EVA (d), em solução saturada de CH e gipsita ($pH = 12,3$) (a escala representa 700 nm) (SILVA e MONTEIRO, 2006).

A hidratação do cimento pode ser afetada, também, pela interação química do cimento com os grupos funcionais presentes em alguns dos látices poliméricos, como no caso do PVAc (poli(acetato de vinila)) e, em menor intensidade, do EVA. O grupo acetato de vinila, presente na composição destes polímeros, sofre hidrólise em meio alcalino liberando ânions acetato (CH_3COO^-), os quais interagem com os íons cálcio diminuindo a disponibilidade destes íons em solução, afetando a evolução da hidratação do cimento (CHANDRA, BERNTSSON e FLODIN, 1981; OHAMA, 1998; SILVA, ROMAN e GLEIZE, 2002; GOMES, FERREIRA e FERNANDES, 2005; SILVA e MONTEIRO, 2005_a). Conseqüentemente, tem-se uma diminuição da precipitação do CH nas pastas modificadas, coerente com os resultados obtidos por Afridi *et al.* (1989).

O ataque do polímero pela hidroxila (OH^-) ocorre somente quando a concentração deste íon fica elevada, ou seja, quando o pH da solução é altamente alcalino (SU, BIJEN e LARBI, 1995), como é o caso de suspensões cimentícias.

- **Éteres celulósicos**

A celulose é um polissacarídeo com estrutura molecular ilustrada na Figura 2.5. Devido à forte interação intra e intermolecular das ligações de hidrogênio, e sua alta cristalinidade natural, a celulose pura é insolúvel em água, mas pode ser convertida em éteres e ésteres celulósicos através da substituição dos grupos OH por diferentes grupos funcionais (KRASSIG *et al.* apud CLASEN e KULICKE, 2001).

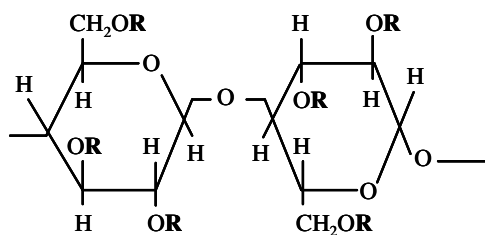


Figura 2.5 Estrutura molecular da celulose (radical R = OH).

Segundo Clasen e Kulicke (2001), variando-se os tipos de substituição do radical R por grupos alquila, arila, hidroxialquila ou carboxialquila, diferentes propriedades são obtidas na solução aquosa, tais como capacidade de retenção de água, pseudoplasticidade e formação de filme, para os mais diversos usos (materiais cimentícios, tintas, detergentes, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentícios).

Os principais grupos funcionais que dão origem aos éteres de celulose utilizados em materiais de construção encontram-se na Tabela 2.2. Tais grupos conferem ao polímero atividade superficial e características únicas de hidratação-desidratação (SARKAR e WALKER, 1995).

Tabela 2.2 Substituintes dos éteres de celulose solúveis em água.

Éteres de celulose	Grupos funcionais
Carboximetil celulose (CMC)	-CH ₂ COONa
Metil celulose (MC)	-CH ₃
Etil celulose (EC)	-CH ₂ CH ₃
Hidroxietil celulose (HEC)	-CH ₂ CH ₂ OH
Hidroxipropil celulose (HPC)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH

Fonte: baseada em Clasen e Kulicke (2001)

Para produção de argamassas colantes, os polímeros mais usados são os não iônicos, tais como hidroxietil celulose (HEC, Figura 2.6), metil hidroxipropil celulose (MHPC) e o MHEC. Os dois últimos são obtidos a partir de uma nova reação química em que ocorre uma mistura de éteres primários (CLASEN e KULICKE, 2001).

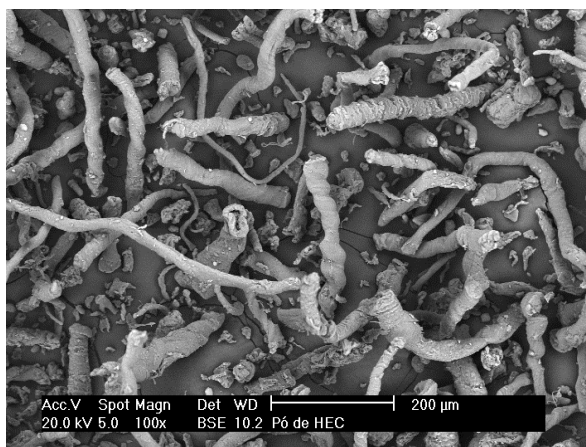


Figura 2.6 Aspecto das partículas de HEC em microscópio eletrônico de varredura (SILVA, 2001).

O MHEC é um polímero semi-sintético que solubiliza em contato com a água, possui pH neutro e, aparentemente, ao contrário dos látices poliméricos, acredita-se que seja estável em meio alcalino³.

A forma de ação dos éteres de celulose pode ser classificada em três categorias: *i) adsorção*: as moléculas poliméricas de cadeia longa aderem na periferia das moléculas de água, adsorvendo e fixando parte da água do sistema e expandindo. Isto aumenta a viscosidade da água; *ii) associação*: podem surgir forças de atração entre as moléculas adjacentes, dificultando ainda mais, a movimentação da água, causando a formação de um gel e aumento da viscosidade e *iii) entrelaçamento*: em altas concentrações e sob baixas tensões de cisalhamento, as cadeias poliméricas podem se entrelaçar, causando um aumento na viscosidade aparente (KHAYAT, 1998).

O gel formado, denominado hidrogel, possui uma estrutura em forma de rede, com ligações cruzadas, podendo absorver uma grande quantidade de água, mantendo sua estrutura tridimensional (O'CONNOR e GEHRKE *apud* SILVA, 2001). Por isso, esses polímeros são também conhecidos como retentores de água, sendo esta uma das principais funções citadas para o seu uso em argamassas colantes.

Devido ao aprisionamento de água e aumento de viscosidade, a cinética da hidratação do cimento é retardada, ocasionando um aumento dos tempos de pega do cimento (EDEN e BAILEY *apud* SILVA, 2001, SCHWARZ *et al.*, 1997). Este efeito depende do tipo e da concentração do

³ Informação do fabricante (Bayer Material Science).

polímero, assim como da composição do cimento e da relação água/cimento utilizada (KHAYAT, 1998; PERSCHARD *et al.*, 2004).

Em geral, o retardo nas reações de hidratação de pastas de cimento modificadas com este tipo de polímero é explicado pela menor mobilidade dos íons devido à maior viscosidade da fase aquosa. No entanto, trabalhos realizados em suspensões diluídas de cimento mostraram que a influência deste tipo de polímero nas reações de hidratação do cimento, mesmo não aumentando a viscosidade do meio, foi semelhante à influência do mesmo na pasta de cimento (PERSCHARD *et al.*, 2006; POURCHEZ *et al.*, 2006_a,b).

A adsorção das moléculas do polímero na superfície dos grãos de cimento resulta numa barreira física adicional ao acesso da água e à dissolução das fases anidras, diminuindo a taxa de hidratação do cimento (KHAYAT, 1998; LIU, ZHANG e LASKOWSKI, 2000; SILVA, 2001; SILVA e MONTEIRO, 2006).

Observando suspensões aquosas de C_3S e C_3A com gipsita e hidróxido de cálcio por microscopia de transmissão de raios X moles, Silva e Monteiro (2006) constataram um atraso no desenvolvimento do C-S-H na presença do MHPC, como visto na Figura 2.7, cujas fibras se apresentaram mais finas e curtas que na ausência do polímero (Figura 2.2). Nas partículas de C_3A , observaram um desenvolvimento rápido de agulhas finas ao redor das partículas de 10 para 20 minutos, mas após este tempo, pouco se alterou até aproximadamente 3 horas, quando a análise foi interrompida.

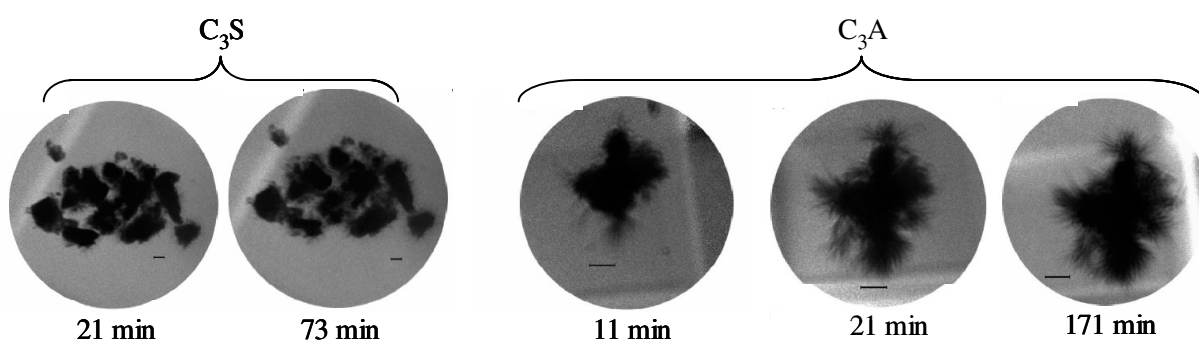


Figura 2.7 Microscopia de raios X moles da hidratação do C_3S e do C_3A com MHPC, em solução saturada de CH e gipsita (pH=12,3) (a escala representa 1,14 μm) (SILVA e MONTEIRO, 2006).

O efeito deste polímero depende, principalmente, do tipo de substituição e, em menor intensidade, do grau de substituição e da massa molecular, nesta ordem (POURCHEZ *et al.*, 2006_a,b). Em ensaios de condutividade elétrica de pastas cimentícias, Pourchez *et al.* (2006_b)

provaram que a presença do grupo etila tem maior influência no retardo da formação da portlandita (CH) do que os grupos metila e hidroxipropila.

Além desses fatores, a estrutura química também afeta de forma significativa as reações de hidratação (PERSCHARD *et al.*, 2004), pois quanto maior a fração solúvel do polímero maior será a sua influência no retardo das reações. Ainda, com o intuito de modificar alguma propriedade física ou química do polímero, assim como reduzir o seu custo, algumas adições são realizadas durante sua fabricação, como é o caso de alguns sais, para aumentar a solubilidade do polímero em água.

Não há um consenso na literatura sobre a interação polímero celulósico/cimento. Segundo Dupraz *et al.* (1999), o MHPC (metil hidroxipropil celulose) interage com os íons Ca^{2+} por ligações iônicas com os grupos carboxila, hidroxila ou metila, diminuindo a concentração deste íon em solução, e afetando o mecanismo de dissolução-precipitação do cimento. Essa interação é uma das hipóteses levantadas por Pourchez *et al.* (2006_a), mas não confirmada posteriormente por Pourchez *et al.* (2006_c), ao avaliarem diferentes éteres de celulose (MHEC, MHPC e HEC) em meio alcalino.

2.3 Programa experimental

A cinética da hidratação do cimento pode ser acompanhada por meio da determinação dos teores das fases anidras e hidratadas, pela determinação da concentração iônica na fase aquosa; pela determinação do teor de água quimicamente combinada, pela evolução do calor liberado pelas reações de hidratação, entre outros. Segundo Taylor (1990), supõe-se que essas medidas sejam proporcionais ao grau de hidratação do cimento.

Os ensaios de calorimetria de condução, análise termogravimétrica, difração de raios X e espectroscopia de impedância foram adotados para avaliar a influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação do cimento durante as primeiras 24 horas de hidratação.

Foram definidas as seguintes variáveis independentes:

- Tipo de polímero (em dois níveis: EVA e MHEC);
- Teor de polímero (em três níveis, incluindo teor 0%).

Os polímeros utilizados nesta pesquisa e seus teores são indicados a seguir, tendo sido fixados com base nos teores usados em argamassas colantes comerciais brasileiras:

- adição de MHEC em teores de 0%, 0,25% e 0,50%, em relação à massa de cimento;
- adição de EVA em teores de 0%, 5% e 10%, em relação à massa de cimento.

Ambos os polímeros possuem fases inorgânicas (Anexo 1) na sua composição, resultando numa alteração da relação polímero/cimento. Os teores nominais do polímero EVA de 5 e 10% em relação à massa do cimento resultam em teores reais de 4,4 e 8,8%, respectivamente. No caso do MHEC, os teores nominais de 0,25 e 0,50% em relação à massa de cimento correspondem a 0,23 e 0,46%, respectivamente.

A relação água/cimento foi fixada em 0,38 (em massa), por possibilitar a mistura e a moldagem das pastas puras sem exsudação, e uma boa homogeneidade das pastas modificadas com o polímero celulósico, apesar da maior viscosidade das mesmas.

As variáveis dependentes (variáveis de resposta) adotadas para cada ensaio serão apresentadas juntamente com a descrição de cada técnica.

O cimento utilizado nesta pesquisa foi o cimento composto com calcário moído – CII-F 32, cuja caracterização encontra-se no Anexo 1. Optou-se pelo uso deste cimento em razão do mesmo não possuir adições reativas, tais como as pozolanas e a escória de alto-forno.

Os aditivos empregados foram o copolímero EVA (poli(acetato de vinila-etileno)), fabricado pela Wacker Chemie AG, na forma de um pó redispersível em água, e o éter de celulose metil hidroxietil celulose – MHEC, MW 40 000⁴ PFV, fabricado pela Bayer Material Science. A caracterização destes polímeros encontra-se no Anexo 1.

Nesta etapa foram realizados os ensaios de calorimetria por condução, análise térmica, difratometria de raios X e espectroscopia de impedância.

2.3.1 Calorimetria de condução

Uma das formas mais simples e diretas de acompanhar a cinética das reações de hidratação é através da medida da taxa de liberação de calor em um calorímetro isotérmico de condução. Esta medida de calor fornece informações sobre as reações químicas que ocorrem durante a hidratação do cimento, incluindo o efeito de adições e aditivos, entre outros (BENSTED *apud* SILVA, 2001).

Através desta técnica foi possível determinar a taxa de calor liberado durante a hidratação do cimento na pasta de referência e nas pastas modificadas com os polímeros. Nesta pesquisa foi

⁴ Viscosidade de 40 000 mPa em solução a 2%, a 20°C com taxa de cisalhamento de 2.55 s⁻¹, informada pelo fabricante.

empregado um calorímetro de condução JAF (Wexham Developments) com sistema de aquisição informatizado com coleta de dados a cada 3 minutos, localizado no Laboratório de Microestrutura (LM) -Poli USP.

O procedimento adotado consistiu na mistura manual de aproximadamente 10 g do pó, composto por cimento e os polímeros com a água, durante 3 minutos, utilizando-se um recipiente plástico. Imediatamente a seguir, esta mistura foi colocada em um porta-amostra, e levada ao calorímetro. A temperatura do sistema foi mantida constante em 25°C durante todo o período de aquisição dos dados.

A partir das curvas de taxa de calor liberado x tempo, pode-se obter as seguintes variáveis, conforme a Figura 2.8: duração do período de indução; taxa de liberação de calor durante o período de aceleração (interpretada pela inclinação da curva de calorimetria) e pico máximo de calor. A inclinação da curva de aceleração ($\text{tg } \alpha$) foi calculada a partir de uma regressão linear da parte linear da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas. Nas pastas de referência e modificada com o polímero EVA, aplicou-se a regressão linear entre 3 e 4 horas de hidratação. Já nas pastas com o polímero MHEC, entre 5 horas e 30 minutos e 6 horas e 30 minutos.

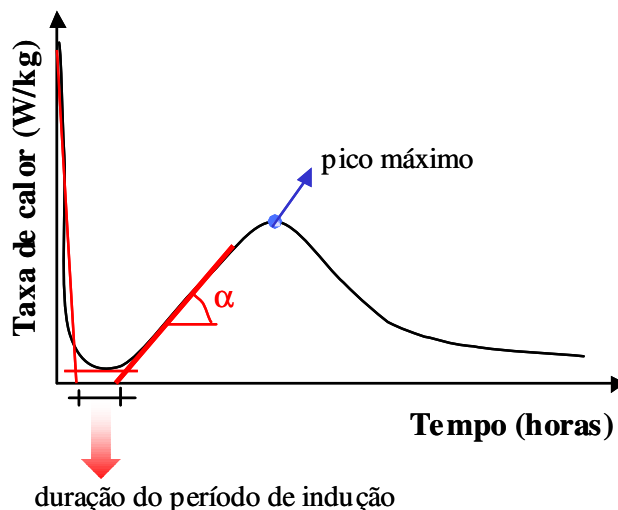


Figura 2.8 Representação esquemática de curva de taxa de calor de hidratação e critérios para determinação das variáveis.

O período de indução foi calculado a partir das intersecções do trecho horizontal com duas retas: a reta traçada no período de pré-indução e a extrapolação da linha de regressão do período de aceleração, como demonstrado na Figura 2.8. Além da curva de fluxo de calor, foi analisada

também, a curva de calor total liberado ou calor de hidratação, isto é, valores acumulados até 24 horas de hidratação.

2.3.2 Análise termogravimétrica

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) permite a determinação de variações de massa de uma amostra (ganho ou perda de massa) durante seu aquecimento no interior de um forno. Estas variações são causadas por alterações na composição química em função do tempo ou da temperatura, auxiliando na identificação e quantificação de produtos de hidratação do cimento. Esta técnica ainda permite determinar a formação de compostos intermediários, como, por exemplo, a formação de um produto resultante da interação do polímero com o cimento.

O equipamento consiste basicamente em um forno e uma balança, que permite a pesagem contínua da amostra durante o aquecimento. Como resultado do experimento, obtém-se um gráfico que relaciona as variações de massa ocorridas na amostra com o tempo ou temperatura. A curva resultante é chamada de curva TG, a partir da qual se obtém a sua primeira derivada, DTG, permitindo a identificação das temperaturas correspondentes ao início e fim das reações.

A mistura das pastas foi realizada em um misturador IKA RW 20 DZM.n, para materiais com viscosidade média aproximada de 10 000 mPa.s, seguindo os passos descritos a seguir: homogeneização dos materiais a seco; adição da mistura seca sobre a água de modo contínuo, com o misturador ligado na rotação de 300 rpm, durante aproximadamente 3 minutos; concluída a adição, mistura por mais 2 minutos, na mesma velocidade.

Estas pastas permaneceram seladas no interior de moldes de etileno, e ao atingirem as idades de 0,25; 0,50; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 12 e 24 horas foram congeladas em nitrogênio líquido (-180°C), para evitar a continuidade da hidratação, e armazenadas em freezer com temperatura de -30°C.

Previamente ao ensaio, as pastas foram liofilizadas⁵ durante um período de 20 horas para retirar a água livre e a água adsorvida nos hidratos. O equipamento utilizado foi um liofilizador Terroni Fauvel LC 1500, localizado no Laboratório de Microestrutura (LM) - Poli USP.

Após a liofilização, as amostras foram estocadas em dessecador com sílica gel para evitar a absorção de umidade. Para a realização dos ensaios termogravimétricos, as amostras foram

⁵ A liofilização é um processo de secagem pelo qual a água, no estado sólido, é removida por meio da aplicação de alto vácuo, quando ocorre a sublimação do gelo contido na amostra.

homogeneizadas por moagem em almofariz cerâmico e peneiradas em peneiras com abertura de 150 μm e 75 μm . Foi utilizada como amostra analítica a fração retida entre estas duas peneiras (150 μm > ϕ > 75 μm).

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança analítica, modelo STA 409 PG da Netzsch, em cadinho de alumina (massa 184 mg e volume de 0,085 ml) e atmosfera de nitrogênio (N_2), com vazão de 60 ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C, localizado no Laboratório de Microestrutura (LM) -Poli USP.

Foi utilizada uma única amostra por idade e por pasta cimentícia devido ao baixo coeficiente de variação desta técnica (0,00008%). Os dados estão expressos em função do resíduo calcinado, isto é, recalculando os resultados para a amostra na base de não voláteis, como sugerido por Taylor (1990). A água não evaporável após a liofilização foi separada na análise dos resultados em dois grupos: a água quimicamente combinada, como sendo a água dos hidratos C-S-H e das fases aluminatos hidratados (monosulfoaluminato e AFt), e hidróxido de cálcio (CH). As faixas de temperatura para cada fase e tempo de hidratação encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Faixas de temperatura de decomposição das fases C-S-H e aluminatos hidratados, CH e CaCO_3 .

Tempo (horas)	C-S-H e aluminatos (°C)	CH (°C)	CaCO_3 (°C)
0,25	28-360	360-450	450-998
0,50			
1			
2			
3			
4	28-375	375-460	460-998
5			
6	28-375	375-485	485-998
12	28-380	380-490	490-998
24	28-380	380-500	500-998

* As faixas de temperatura aumentam com o tempo devido à presença de cristais mais bem formados em função do tempo de hidratação e, portanto, demandam maior quantidade de calor para a desidratação.

O teor de hidróxido de cálcio está condicionado ao grau de hidratação do cimento e foi estimado por meio da determinação da perda de massa que ocorre durante a decomposição desta fase, pelo emprego da Equação 2.1:

$$\text{Equação 2.1 } CH(\%) = \Delta CH(\%) \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

onde CH (%) é a porcentagem de Ca(OH)_2 , ΔCH (%) é a perda de massa ocorrida pela desidratação do hidróxido de cálcio, $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ é a massa molecular do hidróxido de cálcio (74) e $M_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa molecular da água (18).

Assumindo-se que toda a liberação de CO_2 é devida à decomposição do carbonato de cálcio, o teor desta fase foi calculado segundo a Equação 2.2.

$$\text{Equação 2.2 } CC(\%) = \Delta\text{CO}_2(\%) \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}}$$

onde CC (%) é a porcentagem de CaCO_3 , ΔCO_2 (%) é a perda de massa ocorrida pela liberação do CO_2 , M_{CaCO_3} é a massa molecular do carbonato de cálcio (100) e M_{CO_2} é a massa molecular do CO_2 (44).

Além das pastas, os materiais anidros (cimento e polímeros) também foram submetidos a ensaios térmicos. Nos cálculos das perdas de massa das pastas cimentícias foram descontadas apenas as perdas de decomposição dos polímeros. A perda do cimento anidro não foi descontada, uma vez que em todas as pastas este valor é o mesmo.

Sabendo que o polímero EVA hidrolisa em meio alcalino, não seria correto descontar as perdas de massa deste polímero puro. Para evitar este erro, tentou-se simular esta hidrólise, misturando o polímero EVA com uma solução alcalina de água e cimento. Esta solução foi preparada misturando-se cimento com água até a supersaturação. Esta solução permaneceu em repouso por 0,25 e 6 horas e, depois deste intervalo, o sobrenadante destas soluções foi misturado com EVA durante 0,25 e 6 horas. Uma mudança na curva TG pôde ser observada comparando-se o EVA puro com o EVA na solução alcalina. Entre os diferentes tempos (0,25 e 6 horas) não se observou uma mudança significativa. Assim, adotou-se a curva de perda de massa do EVA na solução alcalina por 6 horas, como mostra Figura 2.9.

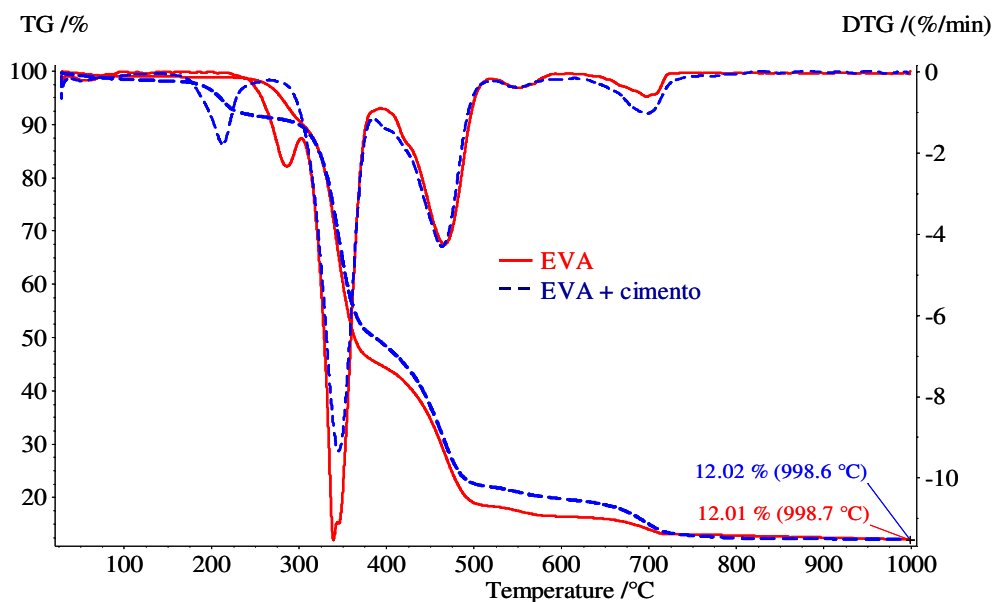


Figura 2.9 Curvas TG e DTG do polímero EVA puro e EVA na solução sobrenadante de uma suspensão supersaturada de cimento durante 6 horas.

2.3.3 Difratomia de raios X

A principal fase cristalina hidratada do cimento presente nas pastas, detectável por este método, foi o hidróxido de cálcio, identificado pelos picos que correspondem aos seguintes espaçamentos interplanares: (d): 2,63; 4,92; 1,93; 1,79; 3,11 Å, segundo a ficha cristalográfica 04-0733⁶.

Para este ensaio foi utilizado um difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator, em tubo de Cu-K α , localizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da USP. A análise foi feita através de varredura simples contínua, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, intervalo de 5° a 70°, 30 segundos por passo (2°), fenda divergente de 0,5° e fenda anti-espalhamento de 1°. As amostras foram mantidas sob rotação durante as leituras para minimizar efeitos de orientação preferencial dos cristais.

A difração de raios X foi realizada nas mesmas amostras utilizadas para o ensaio termogravimétrico. As idades (0,25; 0,50; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 12 e 24 horas) e o procedimento de preparação e armazenamento das amostras foram os mesmos descritos no item 2.3.2.

⁶ Programa X'Pert HighScore da Philips Analytical B.V.

Inicialmente pretendia-se fazer uma avaliação quantitativa através da adição de um padrão interno, uma alumina calcinada tipo A17NE (difratograma raios X no Anexo 2), na proporção de 6:1 (cimento:alumina) em massa. A análise quantitativa seria realizada através do método de Chung, baseado na metodologia adotada por Silva (2001). No entanto, esta análise ficou comprometida por diversos fatores: um único ensaio por amostra, dispersão dos resultados conforme observado por Silva (2001), e a possibilidade de parte do hidróxido de cálcio estar em estado amorfo ou com baixa cristalinidade, favorecido pela baixa idade de hidratação.

Desta forma, optou-se por fazer uma análise qualitativa através dos dois picos principais da portlandita, segundo a ficha cristalográfica 04-0733. O pico mais intenso em $2\theta = 34,1^\circ$, refere-se ao plano cristalográfico 101 e distância interplanar (d) = 2,63 Å e, o segundo, $2\theta = 18^\circ$, $d = 4,92$ Å, cujo plano cristalográfico é o 001.

As amostras foram pulverizadas no porta-amostra com diâmetro de 10 mm, o qual foi preenchido e compactado pela parte posterior com intuito de minimizar a possibilidade de orientação preferencial de cristais, como citado por Silva (2001). Ainda, para reduzir a variabilidade dos resultados, as amostras foram preparadas por um único operador.

2.3.4 Espectroscopia de Impedância

A concentração de íons modifica o meio líquido, alterando a força iônica do sistema e, conseqüentemente, a aglomeração das partículas de cimento, como será discutido no Capítulo 3. Através do ensaio de espectroscopia de impedância, que é uma medida da resistência elétrica à passagem de uma corrente elétrica alternada, indiretamente, pode-se avaliar a concentração de íons na solução.

Esta técnica consiste na determinação da resistência elétrica a partir da aplicação de um campo elétrico senoidal (corrente alternada). Aplica-se uma diferença de potencial a uma determinada frequência e registra-se a correspondente variação na corrente elétrica. Como a corrente elétrica e a diferença de potencial são funções senoidais, o resultado é representado por uma função complexa, com duas componentes: real e imaginária. A componente real define a resistência ôhmica intrínseca do sistema (corrente e tensão em fase) e a componente imaginária define a reatância (corrente e tensão estão defasadas de $\pm 90^\circ$). Esta última é a oposição oferecida pelo circuito à passagem de uma corrente elétrica alternada por indutância ou capacitância (TORRENTS, RONCERO e GETTU, 1998).

O gráfico resultante é normalmente representado pela curva de Nyquist, tendo como eixos a componente real (eixo x) e imaginária (eixo y) para cada frequência, podendo apresentar dois semicírculos completos ou parciais, como exemplificado na Figura 2.10. O semicírculo incompleto do lado direito representa o resultado da interface pasta de cimento/eletrodo. O semicírculo completo representa a impedância da pasta em diferentes frequências (CHRISTENSEN *et al.*, 1994).

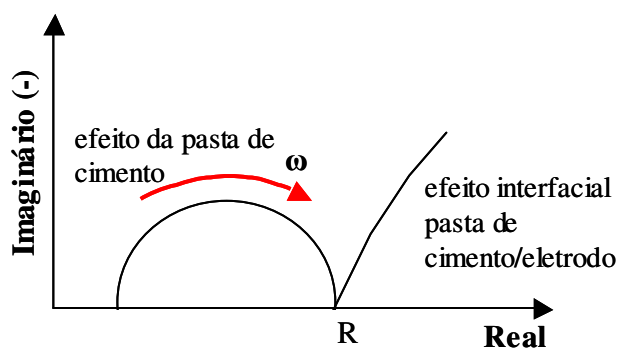


Figura 2.10 Representação do diagrama de Impedância – Curva de Nyquist (ω = frequência). (CHRISTENSEN *et al.*, 1994).

O valor da resistência (R), encontrado pela intersecção das curvas com o eixo real ($y = 0$), é o parâmetro mais importante a ser determinado para pastas cimentícias. Devido às reações de hidratação, o valor da resistência aumenta com o tempo e diminui com o aumento da relação água/cimento. Outro parâmetro que também pode ser avaliado é a frequência em que ocorre esta intersecção, denominada frequência de corte. Segundo alguns autores (MCCARTER e BROUSSEAU, 1990, CHRISTENSEN, MASON e JENNINGS, 1992 CHRISTENSEN *et al.*, 1994), este valor depende do tipo de cimento, relação água/cimento, adição de aditivos, e diminui com a evolução da hidratação.

O arco ilustrado na Figura 2.10 dificilmente é obtido nas primeiras horas de hidratação devido à alta condutividade elétrica gerada pela presença dos íons móveis (Ca^{2+} , SO_4^{2-} e OH^- , e os íons alcalinos K^+ e Na^+ em solução), provenientes da dissolução das fases anidras (CHRISTENSEN *et al.*, 1994; SALEM, 2002). Neste caso o perfil da curva é diferente e encontra-se na Figura 2.11.

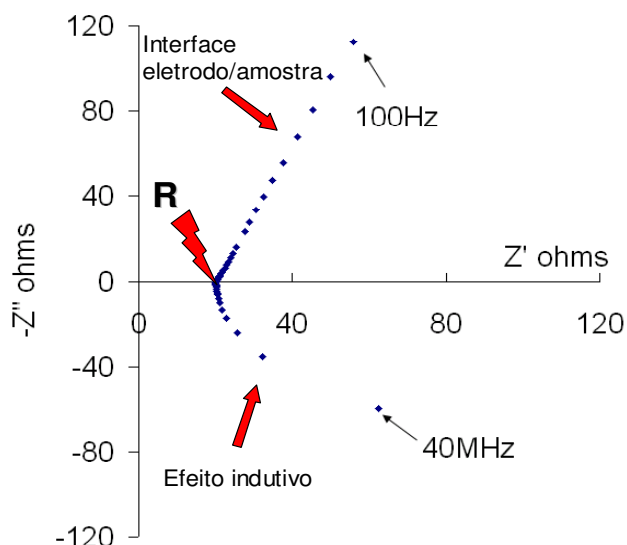


Figura 2.11 Gráfico de Impedância com variação de frequência de 100 Hz a 40 MHz para pasta de cimento com relação água/cimento de 0,38 com 5 minutos de hidratação, resistência (R) aproximadamente de 20 Ohms.

Em altas frequências, os valores abaixo do eixo X indicam um efeito indutivo (reatância indutiva) e os valores acima, representam o efeito capacitivo (reatância capacitiva). Como estes valores são provenientes de fenômenos externos, não são tratados como um efeito microestrutural (MACPHEE, SINCLAIR e COMARK, 1997).

As pastas utilizadas neste ensaio foram misturadas conforme o item 2.3.2. O molde utilizado neste ensaio foi preparado utilizando-se um recipiente de plástico cilíndrico (diâmetro de 31 mm e altura de 49 mm) com tampa. Duas hastes de aço inoxidável de 2 mm de diâmetro e 3,5 mm de comprimento, espaçadas de 10 mm, foram colocadas em cada corpo de prova, conforme mostra a Figura 2.12. Teve-se o cuidado de manter a mesma altura da pasta de modo a recobrir toda a barra de aço.

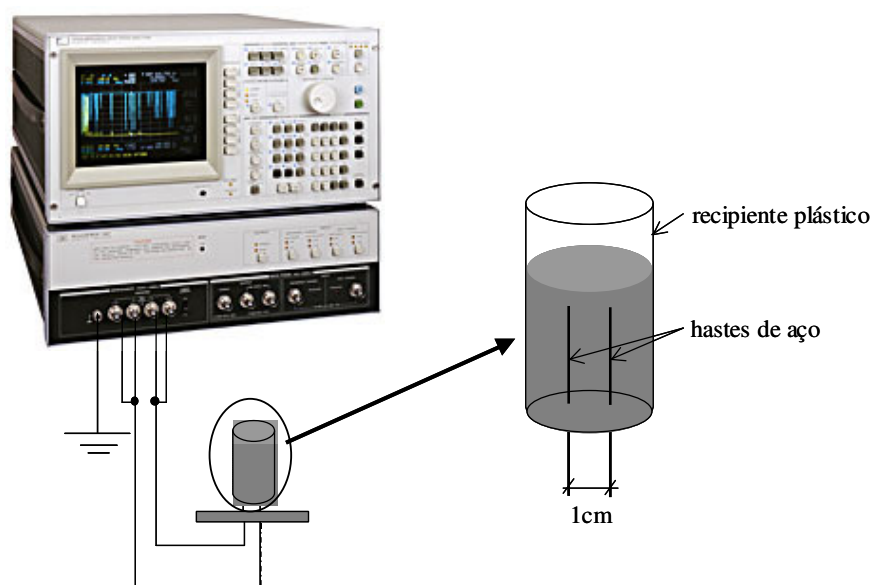


Figura 2.12 Esquema ilustrativo do ensaio de impedância realizado nas pastas cimentícias pura e modificadas e foto do equipamento HP 4194A.

Como a formação dos produtos hidratados é pequena nas primeiras horas de hidratação, a passagem de corrente elétrica ocorre facilmente através de uma solução saturada de íons. Devido à alta condutividade os ensaios foram realizados com baixas frequências (abaixo de 1 MHz), como sugerido por Macphee, Sinclair e Comark (1997).

O equipamento utilizado para este ensaio foi um Impedancímetro HP 4194A (Figura 2.12) com frequências variando de 100 Hz a 1 MHz, aplicando-se uma voltagem de 0,3 V, conforme metodologia adotada por Torrents, Roncero e Gettu (1998). Este equipamento está localizado no Laboratório de Polímeros - Propriedades Elétricas da Universidade Federal de São Carlos - SP.

2.4 Resultados e discussões

Para facilitar a compreensão dos resultados dos ensaios nas pastas de cimento pura e modificadas, os mesmos serão apresentados de acordo com o tipo de ensaio e tipo de polímero.

2.4.1 Calorimetria de condução

- **Influência do polímero MHEC**

As curvas de fluxo de calor por massa de cimento são apresentadas na Figura 2.13 (a). Observa-se que a adição do MHEC não alterou o perfil típico da curva de liberação de calor da pasta

de cimento, mas reduziu o efeito de molhagem onde a taxa de calor para a pasta de referência foi de 12 W/kg para 8 (W/kg) nas pastas modificadas com o polímero MHEC.

Além disso, a presença do polímero MHEC diminuiu a taxa de calor no período de aceleração, onde a inclinação da curva de 0,84 W/kg/h passou para 0,47 (0,25% de MHEC) e 0,32 W/kg/hh (0,50% de MHEC), confirmando a influência deste polímero no retardo das reações de hidratação (SU, 1995; OHAMA, 1998; KHAYAT, 1998; SILVA, 2001).

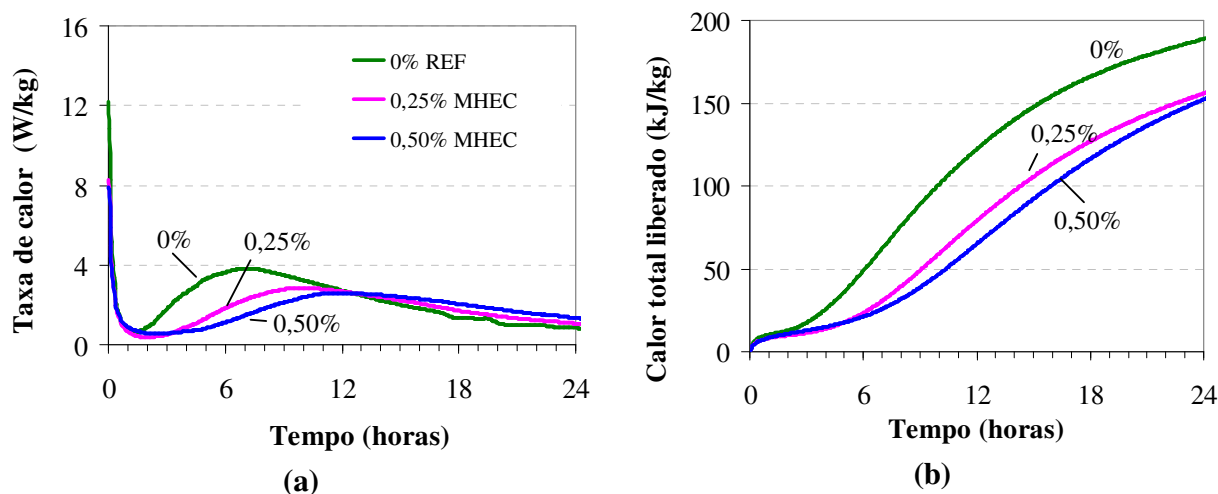


Figura 2.13 Curvas de taxa de calor liberado (a) e calor total liberado (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, durante 24 horas de hidratação.

Além disso, a presença deste polímero reduziu o pico máximo de calor de 3,8 W/Kg para 2,8 W/kg, para o menor teor de polímero (0,25%), e 2,6 W/kg, para o maior teor (0,50%), conforme a Figura 2.14, coerente com os resultados obtidos por Silva (2001).

A presença deste polímero diminuiu a quantidade de calor total acumulado liberado durante as 4 primeiras horas de hidratação, de 26 kJ/kg, na pasta de referência, para 14 kJ/kg (0,25% de MHEC) e 15 kJ/kg (0,50% de MHEC), conforme Figura 2.14. Além disso, nas pastas modificadas o período de indução passou de 1 hora e 30 minutos, na pasta referência, para 2 horas e 30 minutos e 4 horas, para os teores de 0,25 e 0,50%, respectivamente, coerente com o observado por Schwarz *et al.* (1997).

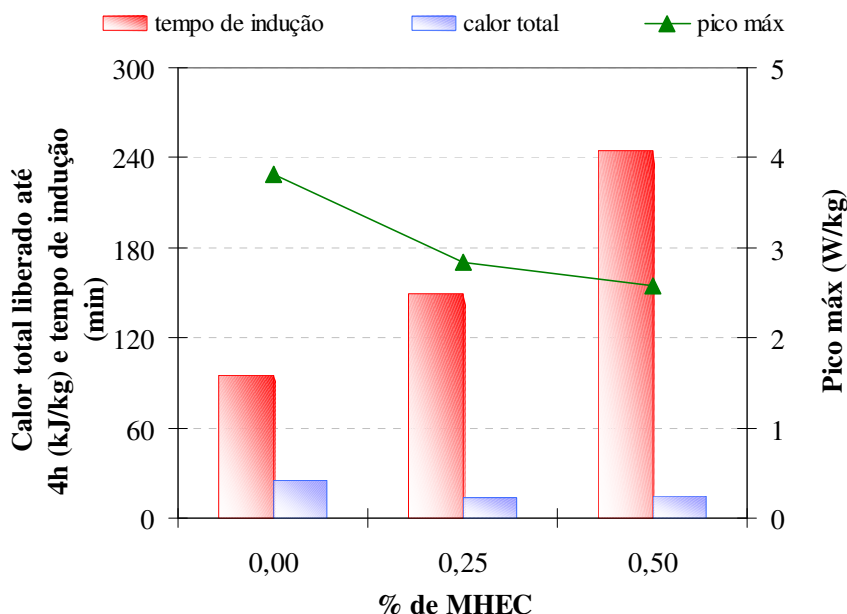


Figura 2.14 Tempo de indução, calor total liberado até 4 horas e pico máximo de calor nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC.

Conforme exposto no item 2.2.2 as possíveis causas para o retardo são: o aumento no grau de substituição por grupos hidroxietil na molécula do polímero; a adsorção dos polímeros na superfície dos grãos de cimento, atuando como uma barreira física (efeito estérico) ao acesso da água e à dissolução das fases; assim como, a possível interação química do polímero com o cimento.

Na Figura 2.15 (a), observou-se que, durante as 2 primeiras horas de hidratação, a taxa de calor liberado foi a mesma, independentemente do teor de MHEC. A diferença observada no calor total liberado neste mesmo tempo (Figura 2.15 (b)) se deve à maior taxa de calor na pasta de referência, atribuída ao efeito de molhagem das partículas de cimento, citada anteriormente.

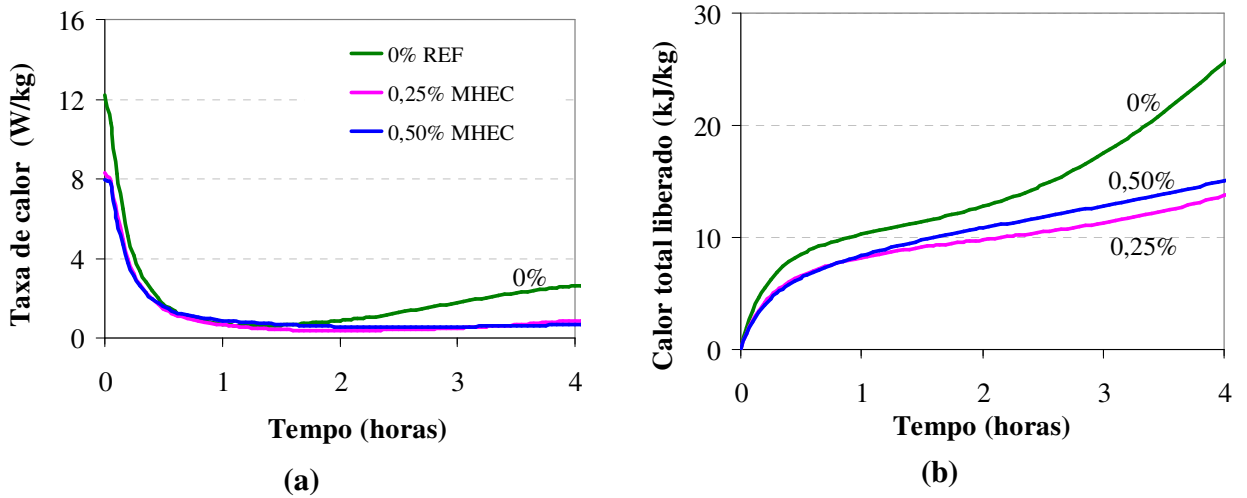


Figura 2.15 Curvas de taxa de calor (a) e calor total liberado (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC durante as primeiras 4 horas de hidratação.

• **Influência do polímero EVA**

A adição do polímero EVA também alterou a cinética da hidratação, como mostra a Figura 2.16 (a), porém, com menor intensidade se comparado ao MHEC. O calor total liberado em até 24 horas de hidratação foi menor nas pastas modificadas. No caso da pasta com 5% de EVA, o calor acumulado começa menor, depois se iguala à pasta de referência com aproximadamente 2 horas de hidratação, voltando a diminuir a partir de 3 horas e 30 minutos, conforme ampliação mostrada na Figura 2.16 (b).

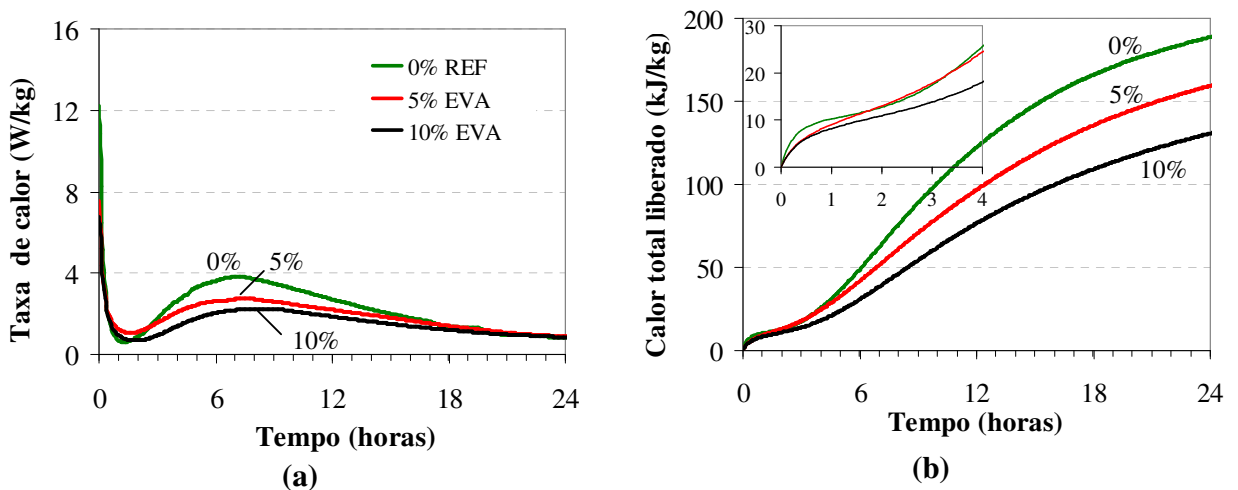


Figura 2.16 Curvas de taxa de calor (a) e calor total liberado (b) das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA durante as primeiras 24 horas de hidratação e, uma ampliação do calor total liberado nas primeiras 4 horas.

A maior taxa de calor liberado nas pastas modificadas durante o período de indução (Figura 2.16 (a)) pode ser explicado pelo maior tempo de dissolução das partículas cimentícias até que seja atingida a saturação da fase aquosa.

A inclinação da curva no período de aceleração de 0,84 W/kg/h na pasta referência diminuiu para 0,52 e 0,44 W/kg/h, com a adição de 5 e 10% de EVA, respectivamente, evidenciando seu efeito na redução da taxa de hidratação.

O polímero EVA afetou pouco o período de indução, conforme Figura 2.17, mas causou redução do pico máximo de calor (3,8 W/kg na pasta referência, para 2,8 e 2,2 W/kg nas pastas com 5 e 10% de EVA, respectivamente).

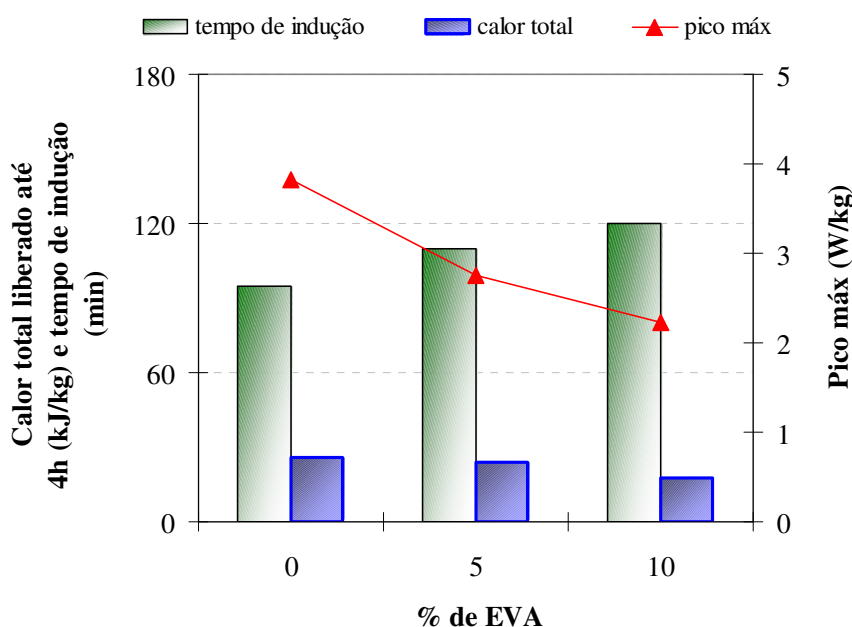


Figura 2.17 Tempo de indução, calor total liberado até 4 horas e pico máximo de calor nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.

A presença do EVA reduziu significativamente a altura do pico principal, o que demonstra sua influência na precipitação das fases hidratadas. A hipótese para esclarecer esta influência é a ocorrência de uma interação química, resultando na formação de complexos com o cimento em hidratação, diminuindo assim, a quantidade dos íons Ca^{2+} na solução, sendo este o principal agente responsável pela hidratação do cimento.

Da mesma forma que foi discutido para o polímero MHEC, a Figura 2.18 mostra que a taxa de calor liberado muda pouco nas pastas com o polímero EVA, chegando a ser superior até um determinado tempo, dependendo do teor de polímero adicionado.

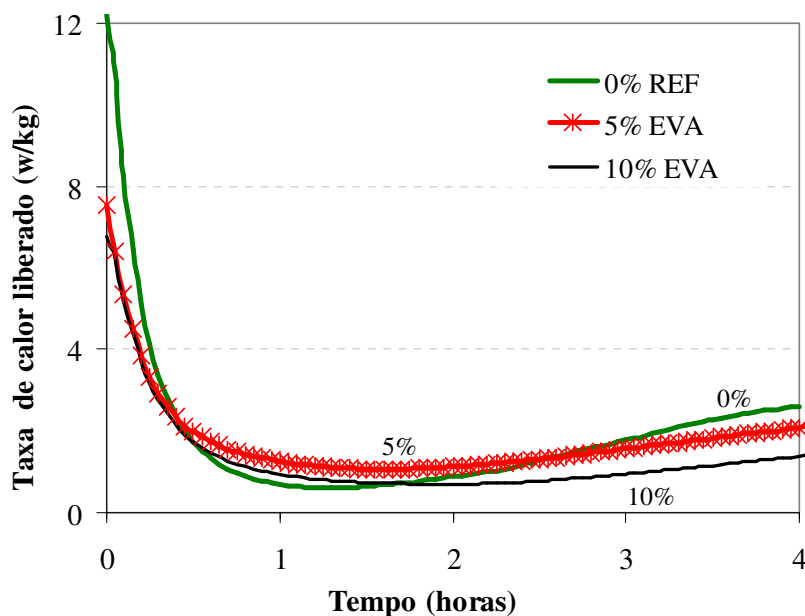


Figura 2.18 Curvas de taxa de calor liberado das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA durante as primeiras 4 horas de hidratação.

2.4.2 Análise termogravimétrica

Apesar da baixa taxa de liberação de calor durante o período de indução, as reações de hidratação são contínuas. Os produtos formados durante este período e até 24 horas de hidratação puderam ser avaliados por termogravimetria.

A Figura 2.19 mostra a perda de massa da pasta de referência até 24 horas de hidratação. Notam-se três degraus distintos nas curvas TG em função do tempo: a primeira perda de massa é referente à perda de água combinada do C-S-H e dos aluminatos hidratados; a segunda devida à decomposição do CH, e a terceira devida à decomposição das fases carbonáticas, cujas faixas de temperatura encontram-se na Tabela 2.3.

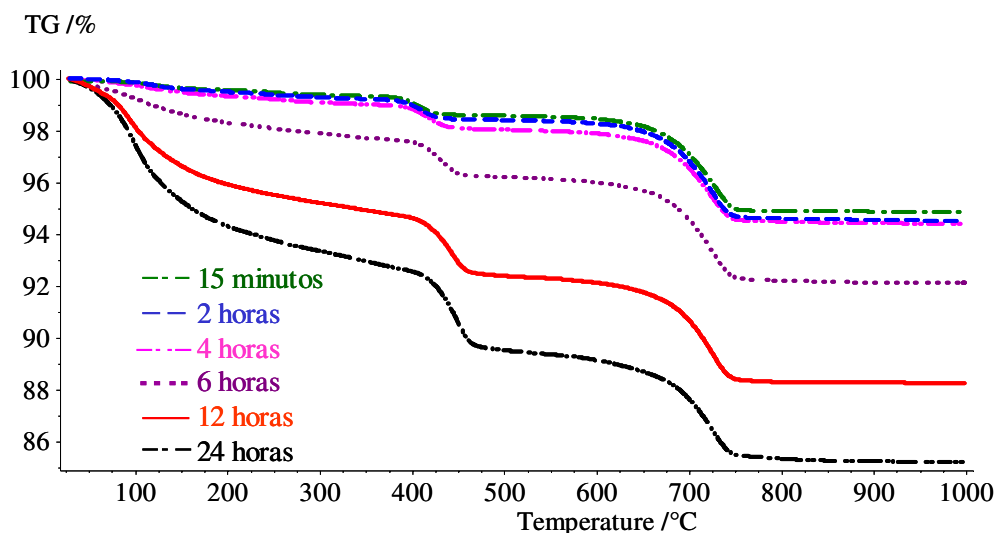


Figura 2.19 Curvas TG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento de referência.

Através da derivada da curva TG (DTG) foi possível identificar a temperatura na qual as reações de decomposição ocorreram (Figura 2.20).

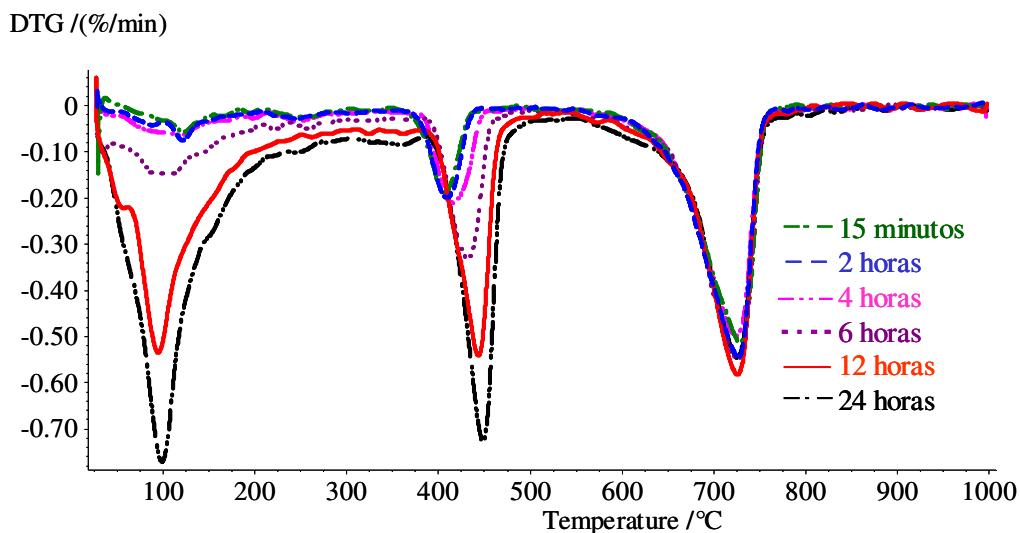


Figura 2.20 Curvas DTG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento de referência.

Observou-se na Figura 2.19 (TG) que, até 2 horas de hidratação, não houve praticamente aumento da perda de massa referente à decomposição do CH, do C-S-H e dos aluminatos hidratados. Um ligeiro aumento a partir de 2 horas, acentuando-se a partir de 5 horas, como visto na Figura 2.21. Estes resultados estão de acordo com as curvas de calorimetria das pastas.

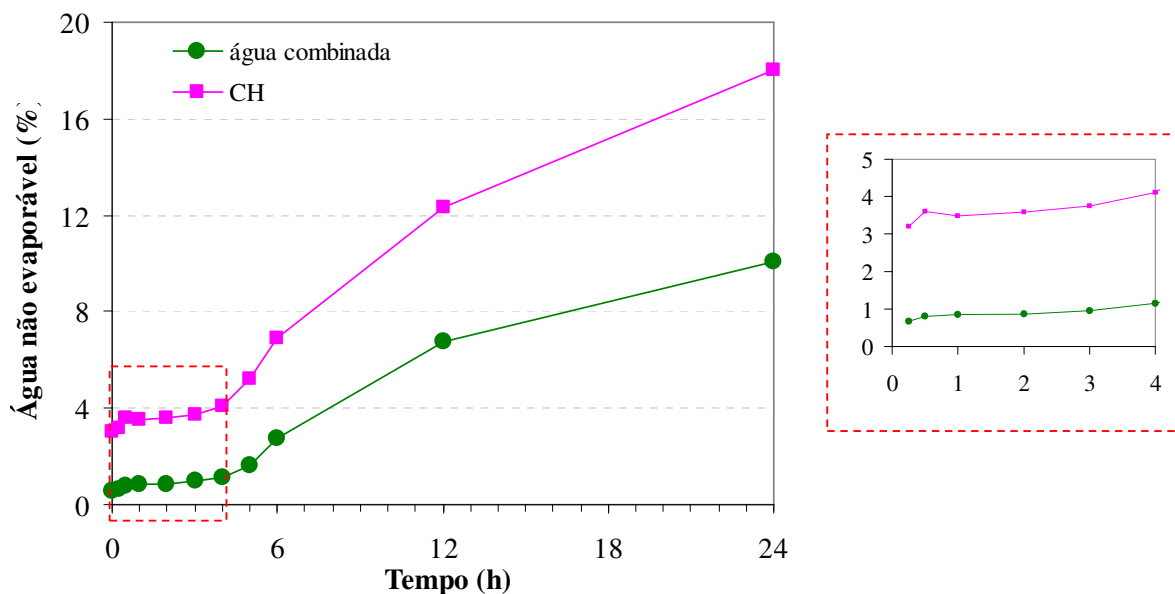


Figura 2.21 Porcentagem de água combinada e portlandita durante as primeiras 24 horas de hidratação, determinadas através de ensaio termogravimétrico na pasta de referência. **Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil.**

Através de uma ampliação da faixa de decomposição do CH da curva DTG (Figura 2.22), observou-se que o pico relativo à desidratação da portlandita deslocou-se com o tempo de hidratação, mas manteve-se na faixa característica de 380 a 550°C (TAYLOR, 1990). Isto se deve à formação de cristais mais bem formados ao longo do tempo, que demandam uma maior quantidade de energia para decomposição.

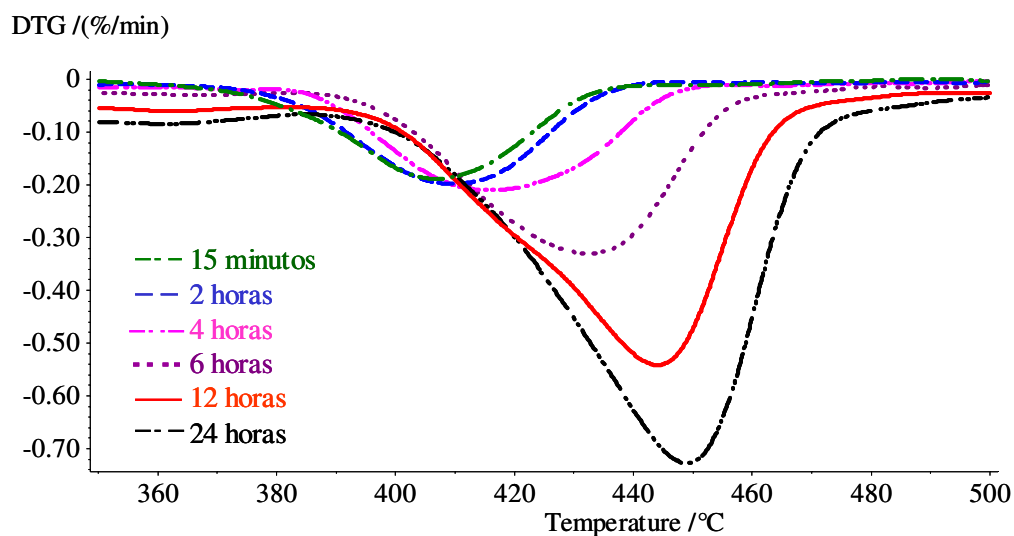


Figura 2.22 Detalhe das curvas DTG na faixa de temperatura de decomposição do CH com a evolução da hidratação da pasta de referência.

A eventual ocorrência de carbonatação das fases hidratadas da amostra por ação do gás carbônico atmosférico pode ter contribuído para o aumento das fases carbonáticas em função do tempo de hidratação, como mostra a Figura 2.23.

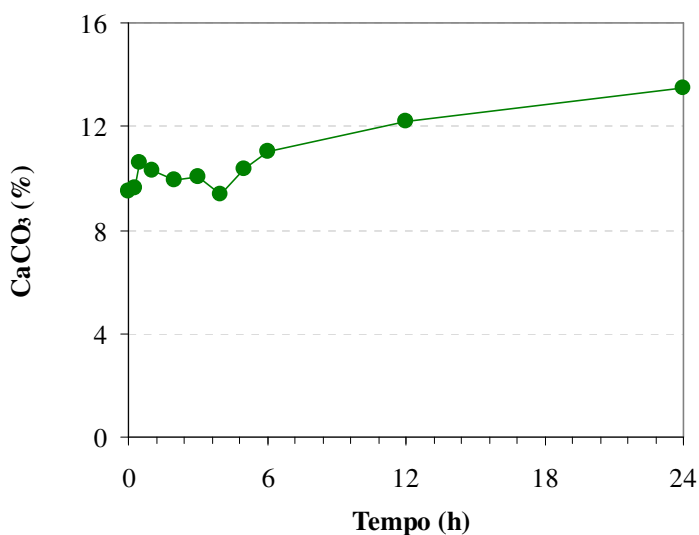


Figura 2.23 Porcentagem CaCO₃ durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico na pasta de referência. Resultados corrigidos para base não volátil.

• **Influência do polímero MHEC**

A Figura 2.24 (a) e (b) mostram as curvas TG e DTG da pasta modificada com 0,25% de MHEC, respectivamente. Observam-se as mesmas três regiões citadas na pasta de referência. Além disso, até 6 horas de hidratação, as curvas das pastas modificadas foram semelhantes, confirmando os ensaios de calorimetria de condução em que foi detectado o efeito de retardo deste polímero na formação dos produtos hidratados. As curvas TG e DTG da pasta modificada com 0,50% de MHEC são semelhantes à pasta com 0,25% e estão apresentadas no Anexo 2.

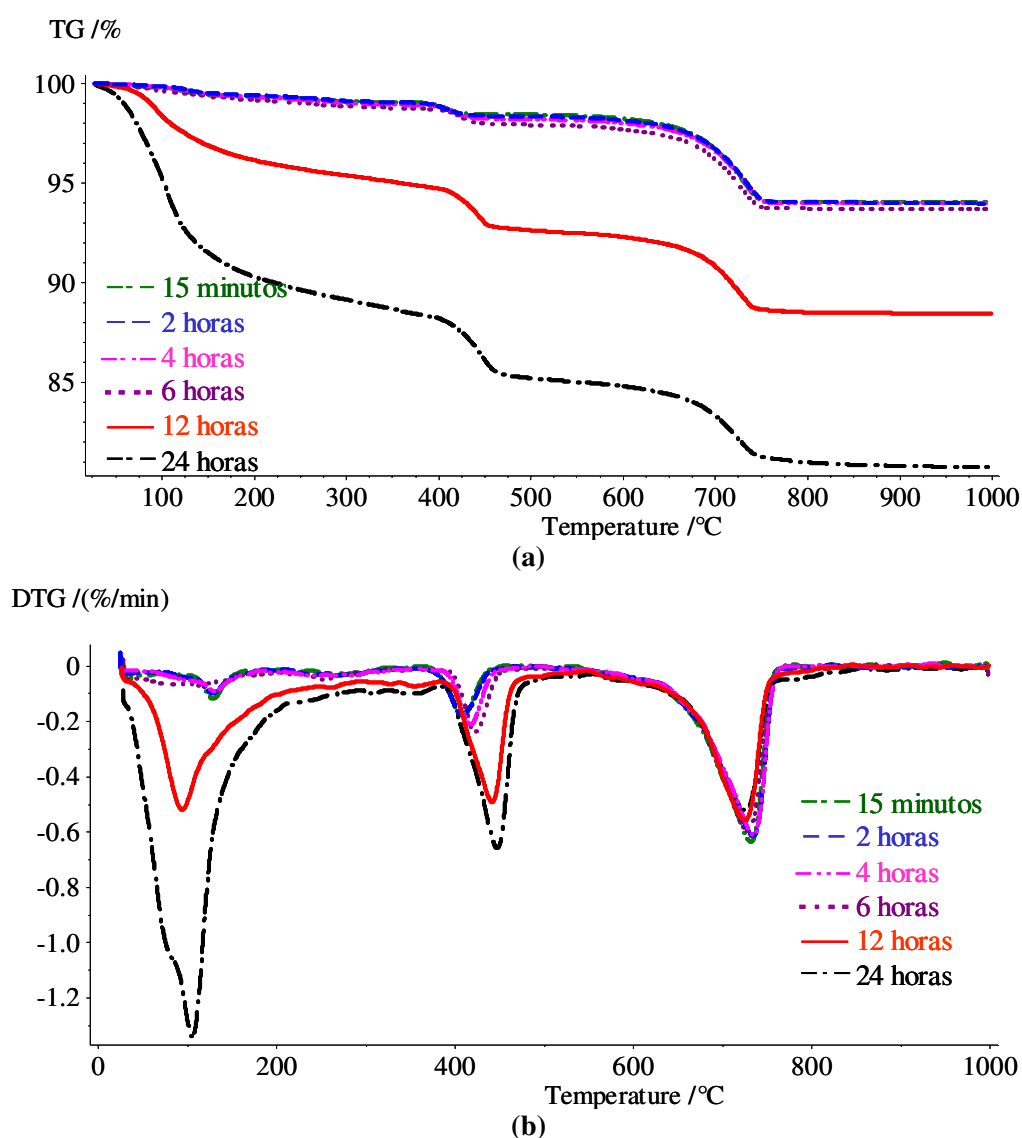


Figura 2.24 Curvas TG (a) e DTG (b) em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com 0,25% de MHEC.

Assim como observado para a pasta de referência, a Figura 2.25 mostra o deslocamento do pico de temperatura de decomposição do CH das pastas com adição de 0,25% de MHEC em função do tempo. O mesmo comportamento foi observado para o maior teor de MHEC (0,50%) (curvas apresentadas no Anexo 2).

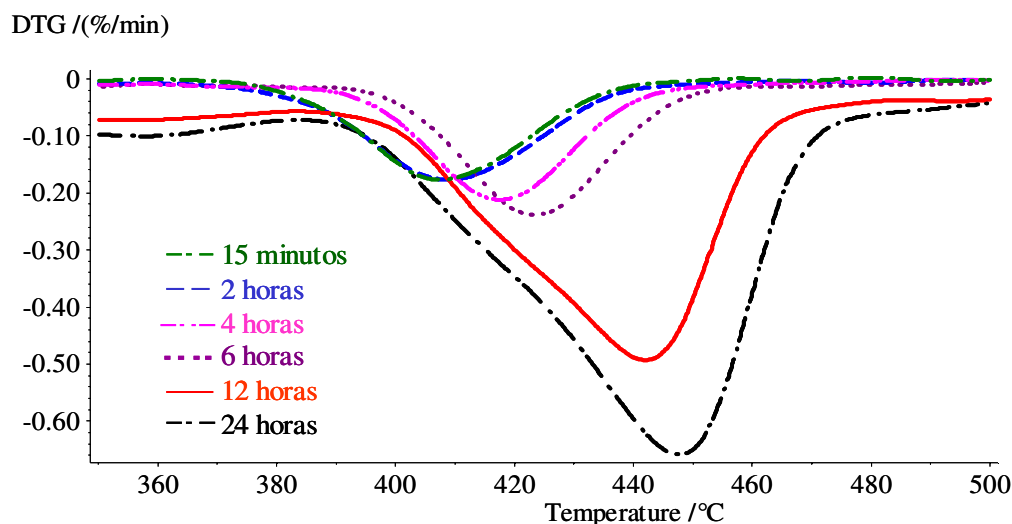


Figura 2.25 Detalhe do deslocamento da temperatura de decomposição do CH das curvas DTG com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 0,25% de MHEC.

A quantidade de água combinada referente ao C-S-H e aos aluminatos hidratados nas primeiras 4 horas de hidratação não se alterou na presença do polímero MHEC, como mostra a Figura 2.26. Uma diferença significativa somente foi observada a partir de 6 horas de hidratação, quando as pastas modificadas obtiveram um valor superior ao da pasta de referência com 24 horas de hidratação. Os resultados permitem sugerir que o MHEC resulta na formação de maior quantidade de compostos hidratados, após uma redução inicial na taxa de hidratação. Não se descarta, ainda, a hipótese de formação de outras fases provenientes da interação do MHEC com o cimento.

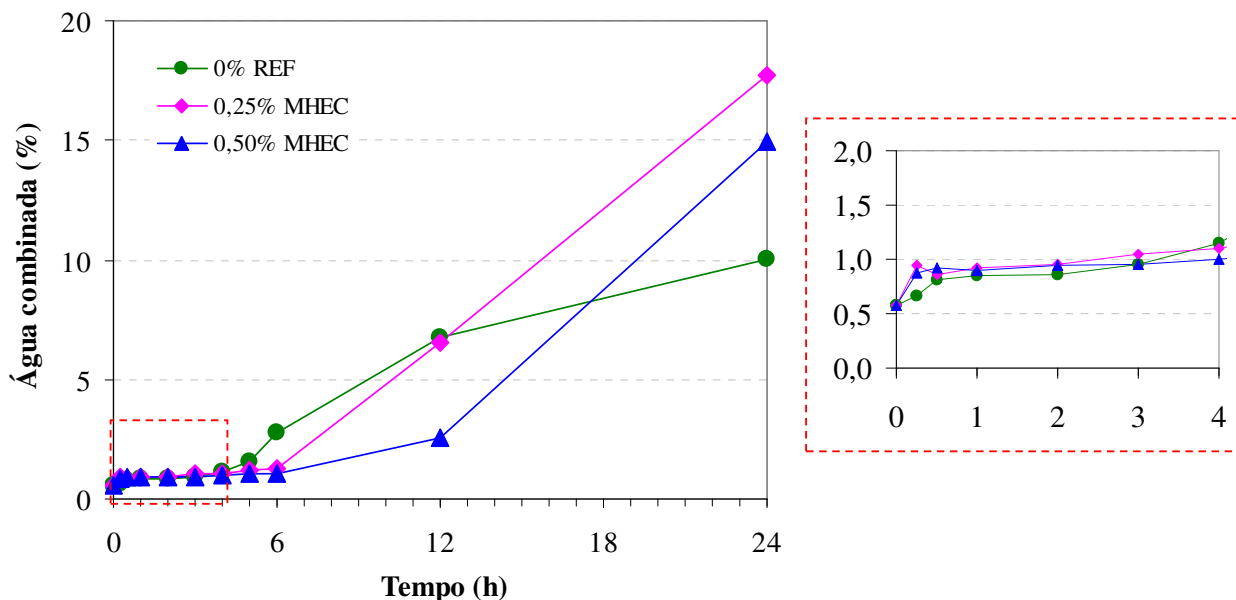


Figura 2.26 Porcentagem de água combinada durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil.

A Figura 2.27 mostra que, além de diminuir a taxa de formação do hidróxido de cálcio (CH), a presença do MHEC reduziu a quantidade desta fase nas primeiras horas de hidratação. Isto também foi constatado por Schwarz *et al.* (1997) e Peschard *et al.* (2004).

Além do retardo nas reações de hidratação, é possível que a menor quantidade de CH seja resultado da interação química entre o polímero e o cimento. De acordo com Dupraz *et al.* (1999), ligações iônicas dos íons Ca^{2+} com os grupos hidroxila, etila e metila poderiam afetar a precipitação desta fase.

Entretanto, com 24 horas de hidratação, as pastas modificadas apresentaram uma porcentagem de CH semelhante à pasta de referência, indicando a sobreposição do efeito de hidratação do cimento na influência do polímero a partir de 6 horas de hidratação.

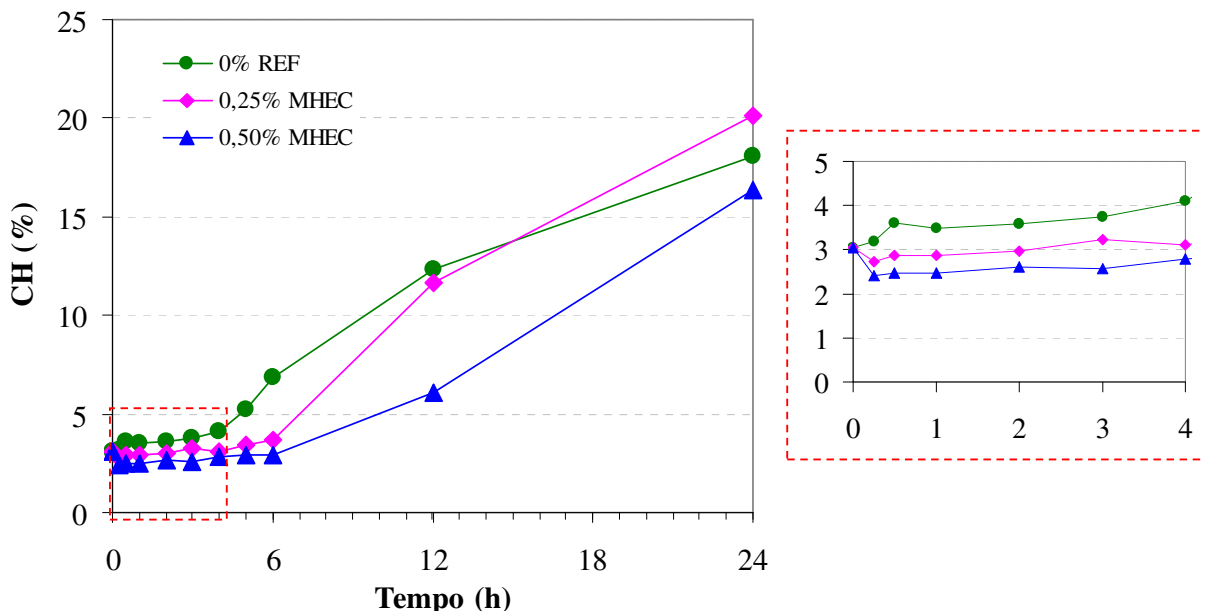


Figura 2.27 Porcentagem de hidróxido de cálcio durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil.

- **Influência do polímero EVA**

As curvas TG e DTG da pasta modificada com 5% de EVA estão apresentadas na Figura 2.28 (a) e (b), respectivamente. As curvas da pasta com 10% de EVA encontram-se no Anexo 2. Nas primeiras 6 horas de hidratação observou-se o surgimento de duas regiões além das três identificadas na pasta de referência, identificadas na Figura 2.28 (b). Uma delas se refere à degradação do copolímero com liberação do ácido acético (CH_3COOH), identificada pelo pico em 340°C na DTG (MARIN *et al.* apud SILVA, 2001). A outra, em 380°C , se deve à decomposição de uma nova fase.

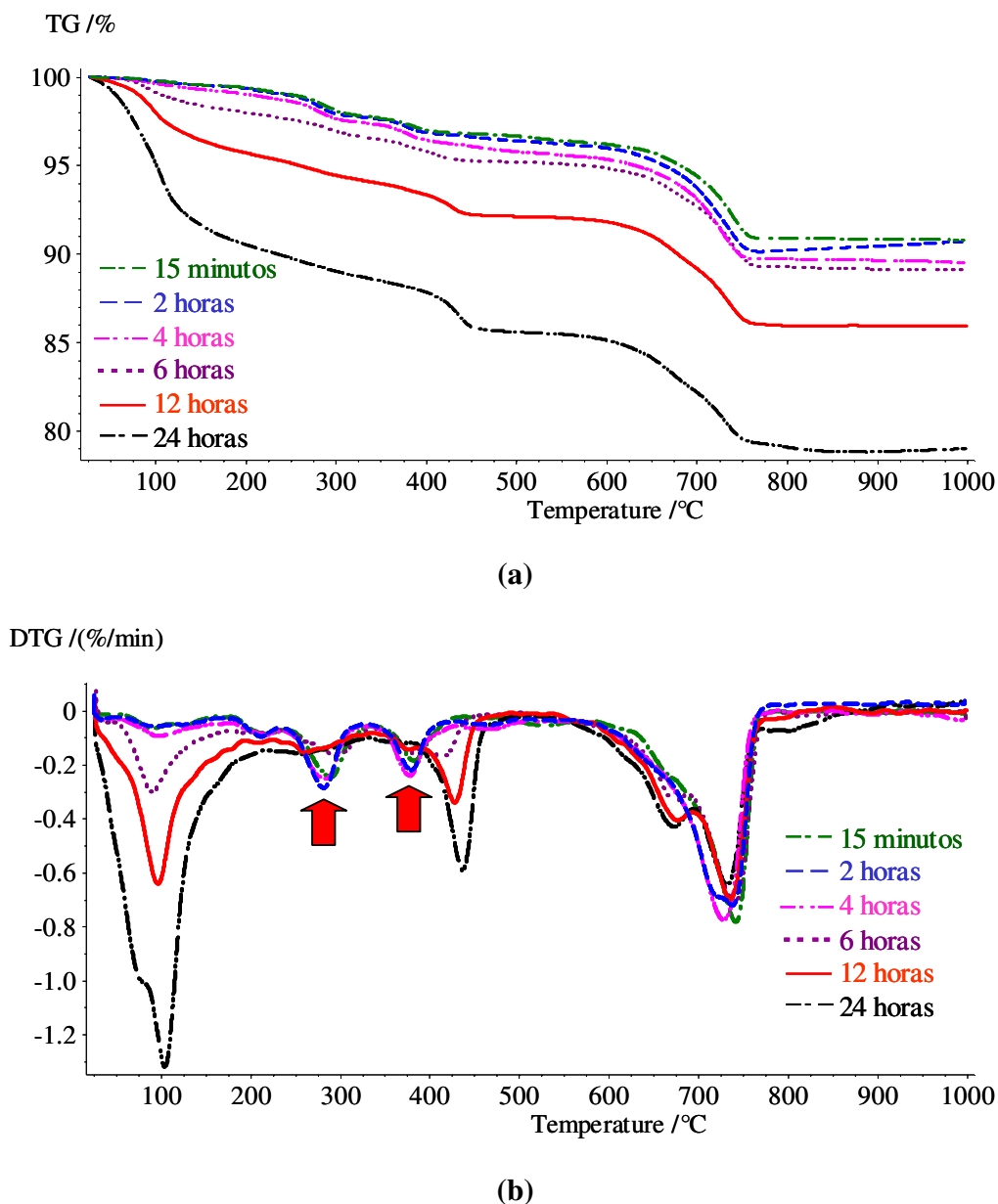


Figura 2.28 Curvas TG (a) e DTG (b) em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com 5% de EVA. As setas identificam novos picos.

Comparando-se os resultados de termogravimetria das pastas modificadas com EVA com os da pasta de referência, observou-se que a presença do EVA não influenciou a porcentagem de água combinada até 2 horas de hidratação, e alterou pouco essa porcentagem até 5 horas, conforme mostra a Figura 2.29. O aumento após 6 horas pode ser resultado da ação dispersante deste tipo de polímero, aumentando a taxa de dissolução das partículas de cimento (UCHIKAWA *apud* SILVA, 2001).

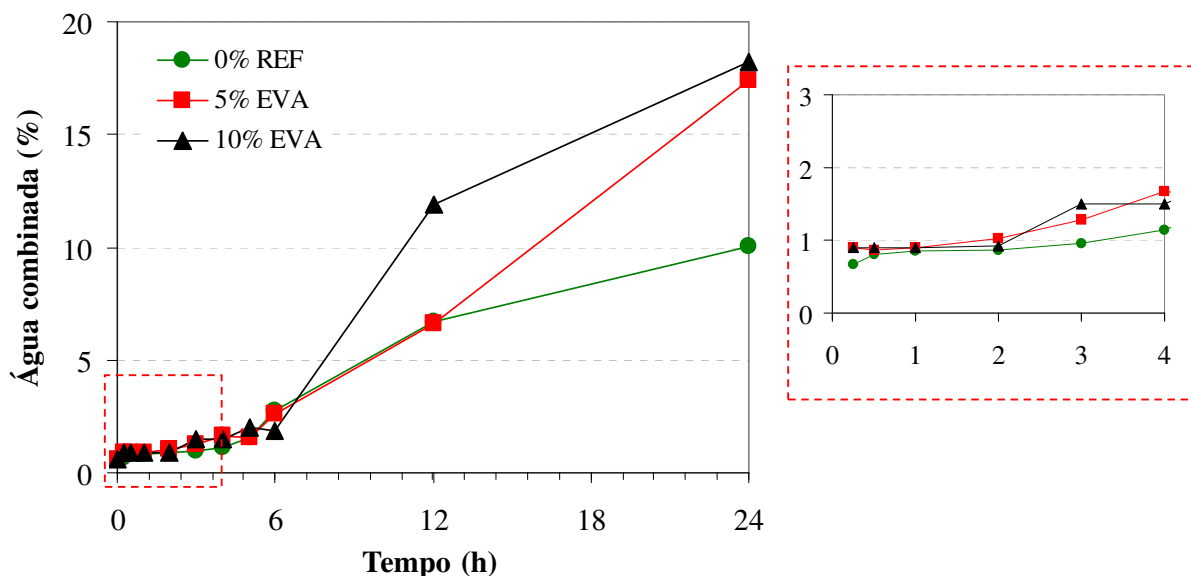


Figura 2.29 Porcentagem de água combinada durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Ampliação das primeiras 4 horas de hidratação. Resultados corrigidos para base não volátil.

Uma quantidade maior de EVA (10%) também influenciou pouco o teor de água combinada até 6 horas de hidratação, conforme Figura 2.29. No entanto, a partir deste intervalo e, com maior intensidade a partir de 12 horas de hidratação, a presença deste polímero acelerou ainda mais a formação do C-S-H e dos aluminatos, chegando a exceder o valor da pasta da referência.

É possível que as partículas deste polímero, quando em quantidades suficientes, acelerem a formação dos compostos hidratados por servirem como agente de nucleação, conforme comentado por Silva e Monteiro (2005_a) ao analisarem imagens de microscopia de transmissão de raios X moles de C_3S hidratando na presença de EVA. Não se descarta, ainda, a hipótese de formação de outras fases provenientes da interação do EVA com o cimento nesta faixa de temperatura.

Com relação ao hidróxido de cálcio, as pastas modificadas com EVA apresentaram um retardo na formação desta fase em até 6 e 12 horas de hidratação, para as pastas com 5 e 10% de EVA, respectivamente. Esta influência pode ser melhor visualizada através da ampliação das curvas DTG na faixa de temperatura de decomposição desta fase para pasta com 5% de EVA, conforme Figura 2.30. Ainda nesta figura, observou-se um deslocamento da temperatura de decomposição do

CH de 6 para 24 horas de hidratação, como observado para a pasta referência e modificada com MHEC.

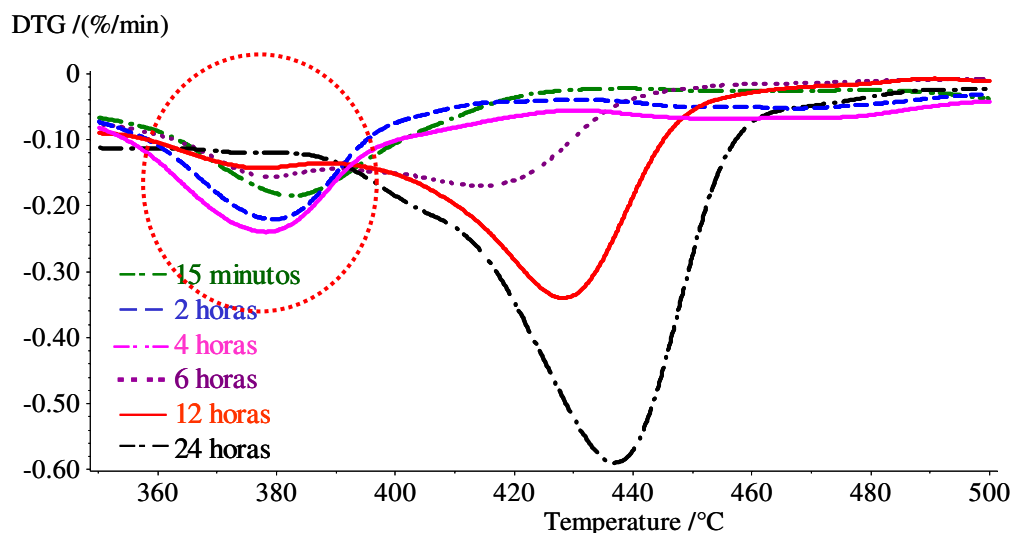


Figura 2.30 Detalhe do deslocamento da temperatura de decomposição do CH das curvas DTG com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 5% de EVA. O círculo tracejado indica a região onde o acetato de cálcio se decompõe.

Comparando-se as temperaturas de decomposição do CH da pasta de referência (Figura 2.22) com as das pastas modificadas com 5% e 10% de EVA (Figura 2.30), observou-se uma diminuição desta temperatura nas pastas modificadas, mostrando a influência deste polímero na cristalinidade dos cristais de CH, observado, também, por Afridi *et al.* (1989) e Silva (2001).

O polímero EVA contém o grupo acetato de vinila que, em meio alcalino, hidrolisa e libera álcool polivinílico (PVA) e íons acetato (CH_3COO^-). O último se combina com os íons Ca^{2+} , liberados na dissolução do cimento, formando o acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), confirmando a hipótese de interação química do polímero EVA com o cimento (CHANDRA e FLODIN, 1987; SU, BIJEN e LARBI, 1995; SILVA, ROMAN e GLEIZE, 2002), e redução na concentração deste íon. Conseqüentemente, tem-se uma diminuição da precipitação do CH nas pastas modificadas, coerente com os resultados obtidos por Afridi *et al.* (1989) e Silva (2001).

O acetato de cálcio foi identificado nas curvas DTG entre as temperaturas de 380 a 400°C, indicado pelo círculo tracejado na Figura 2.30 na pasta com 5% de EVA. Este fato também ocorreu nas pastas com 10% de EVA (curvas apresentadas no Anexo 2).

A hipótese levantada anteriormente foi confirmada pelo aumento no teor de carbonatos (Figura 2.31) devido à decomposição térmica do acetato de cálcio, segundo a Equação 2.3 (SASAOKA *apud* SILVA, 2001).

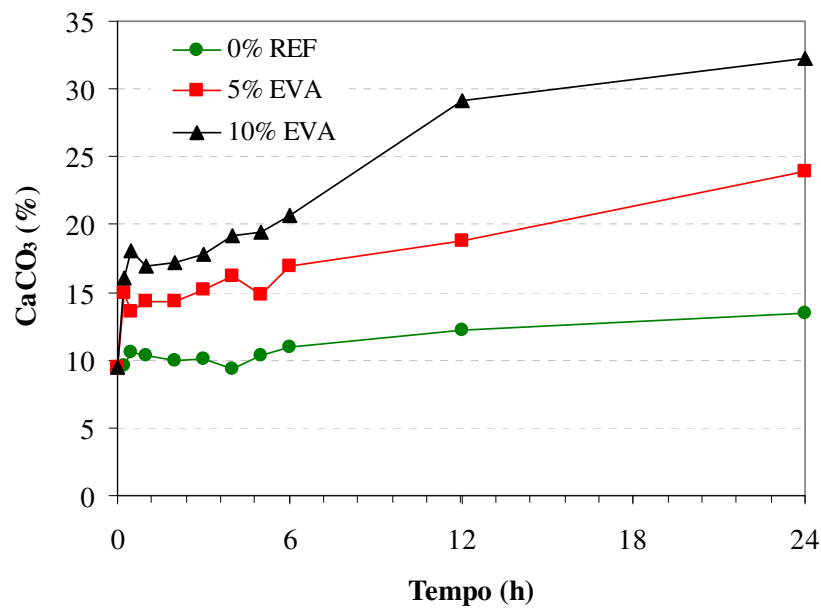
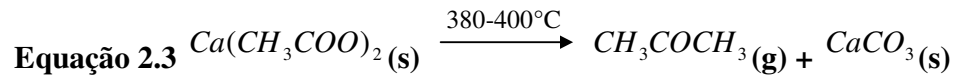


Figura 2.31 Porcentagem de $CaCO_3$ durante as primeiras 24 horas de hidratação determinada através de ensaio termogravimétrico na pasta de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Resultados corrigidos para base não volátil.

Segundo Kasselouri *et al. apud* Silva, Roman e Gleize (2002), a decomposição do carbonato formado a partir do acetato de cálcio ocorre em temperaturas mais baixas, fato comprovado pelo alargamento da faixa de decomposição das fases carbonáticas observado na pasta com 5 % de EVA (Figura 2.32), reforçando a hipótese de interação com os íons Ca^{2+} . Este fato também ocorreu nas pastas com 10% de EVA (curvas apresentadas no Anexo 2).

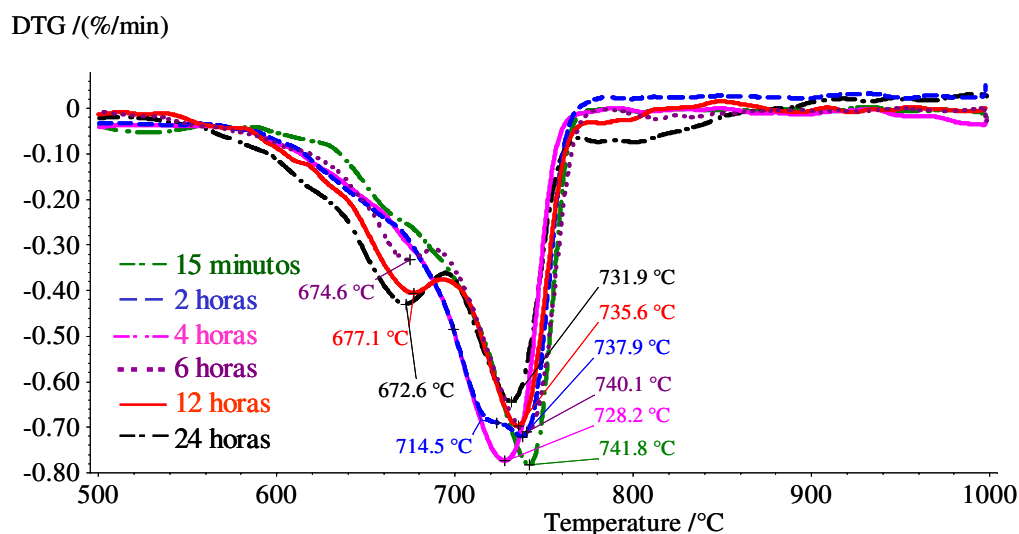


Figura 2.32 Detalhe do pico de decomposição do CaCO_3 das curvasDTG com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 5% de EVA.

A porcentagem de hidróxido de cálcio (CH) nas pastas modificadas com EVA foi calculada a partir da Equação 2.1. Partindo-se da diferença entre a porcentagem de carbonatos liberados nas pastas modificadas e na pasta de referência, obteve-se a quantidade correspondente de CaO. Supondo-se que a diferença no teor de carbonatos nas pastas modificadas foi proveniente da decomposição do acetato de cálcio, pôde-se estimar a quantidade de CH que deixou de se formar devido à interação do EVA com os íons Ca^{2+} da solução. A diferença entre este teor e o de CH na pasta de referência, fornece a quantidade de CH remanescente nas pastas modificadas, mostrada na Figura 2.33.

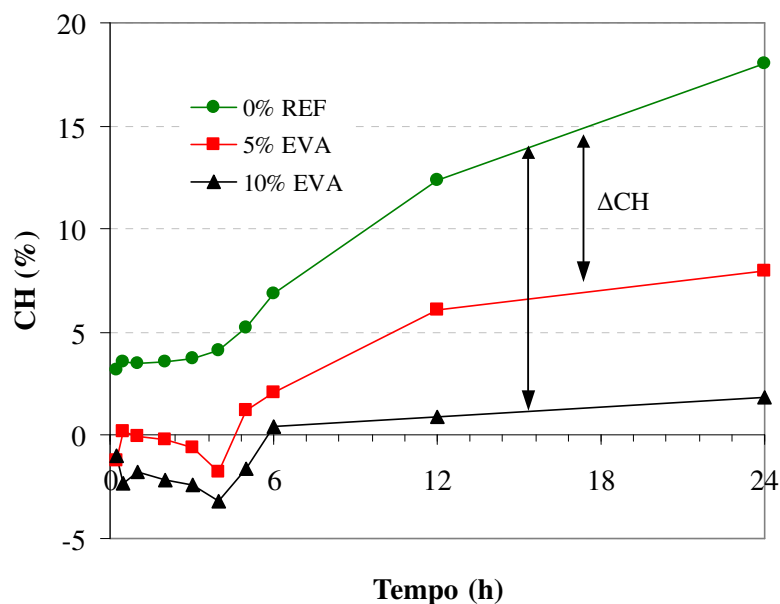


Figura 2.33 Porcentagem de hidróxido de cálcio das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.

Os valores negativos na Figura 2.33 são apenas representativos, demonstrando que o EVA interage com uma quantidade maior de íons Ca^{2+} do que aquela disponível para formar o CH na pasta de referência. Desta forma, os resultados permitem sugerir que o polímero EVA inibe a precipitação de CH até 5 e 6 horas de hidratação nas pasta com 5 e 10% de EVA, respectivamente.

A interação do EVA com os íons Ca^{2+} , possivelmente, altera a força iônica do meio. A morfologia do C-S-H pode também ser afetada, uma vez que é afetada pela relação Ca/Si (TAYLOR, 1990).

2.4.3 Difratomia de raios X

Como o intuito deste ensaio foi identificar o hidróxido de cálcio (CH) nas pastas hidratadas, a discussão foi baseada no pico máximo ($2\theta = 34^\circ$, $d = 2,63 \text{ \AA}$) e secundário ($2\theta = 18^\circ$, $d = 4,92 \text{ \AA}$) desta fase, como citado no item 2.3.3. Desta forma, as regiões analisadas nos espectros foram entre $2\theta = 17,5$ e $18,5^\circ$ e entre $2\theta = 33,5$ e $34,5^\circ$. Os espectros completos das pastas pura e modificada para todas as idades analisadas, assim como dos polímeros MHEC e EVA encontram-se no Anexo 2.

Na pasta de referência (Figura 2.34) observou-se que até 2 horas de hidratação nenhum dos dois picos referentes ao CH foi identificado, provavelmente pela quantidade de CH ser inferior ao limite de detecção do equipamento. Com 4 horas de hidratação, o pico em $2\theta = 18^\circ$ ($d = 4,92 \text{ \AA}$)

indica a presença de hidróxido de cálcio na amostra. A ausência do pico principal desta fase em $2\theta = 34^\circ$, cujo plano cristalográfico é o 101, indica que os cristais de hidróxido de cálcio apresentam-se preferencialmente orientados.

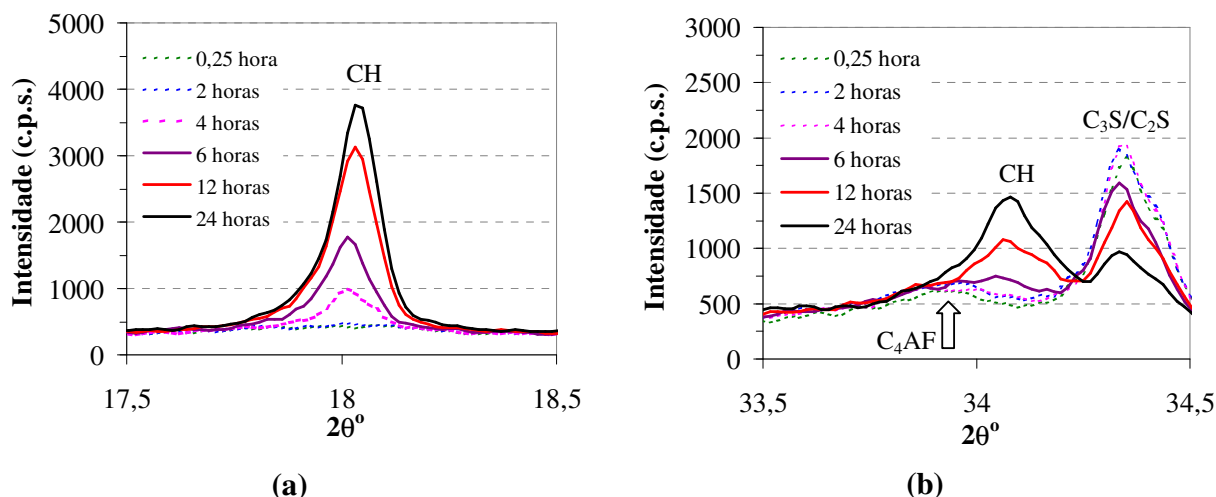


Figura 2.34 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta de referência, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.

Os picos entre $33,8$ e 34° nas pastas referem-se à fase anidra C_4AF (ficha cristalográfica: 30-0226), e o pico em aproximadamente $34,35^\circ$ refere-se às fases anidras C_3S e C_2S (fichas 42-0551 e 33-0302), o qual diminui com tempo devido à dissolução, principalmente, do C_3S .

Esses resultados confirmam o que foi observado no ensaio de termogravimetria. Embora no ensaio de difração raios X o hidróxido de cálcio somente tenha sido identificado com 4 horas de hidratação, no ensaio de termogravimetria o mesmo foi identificado nos primeiros 15 minutos de hidratação, confirmando que a quantidade formada foi menor que o limite de detecção do equipamento de difração de raios X e/ou que este produto é amorfo.

- **Influência do polímero MHEC**

Na pastas modificadas com MHEC (Figura 2.35 e Figura 2.36), o pico em $2\theta = 18^\circ$, apesar da pequena intensidade, foi identificado somente a partir de 6 horas de hidratação, e o pico em $2\theta = 34^\circ$ somente a partir de 12 horas, para ambos os teores. Assim como observado no ensaio termogravimétrico, baseando-se no pico $2\theta = 34^\circ$, a adição do polímero MHEC retardou a formação do CH no início da hidratação, mas depois acelerou.

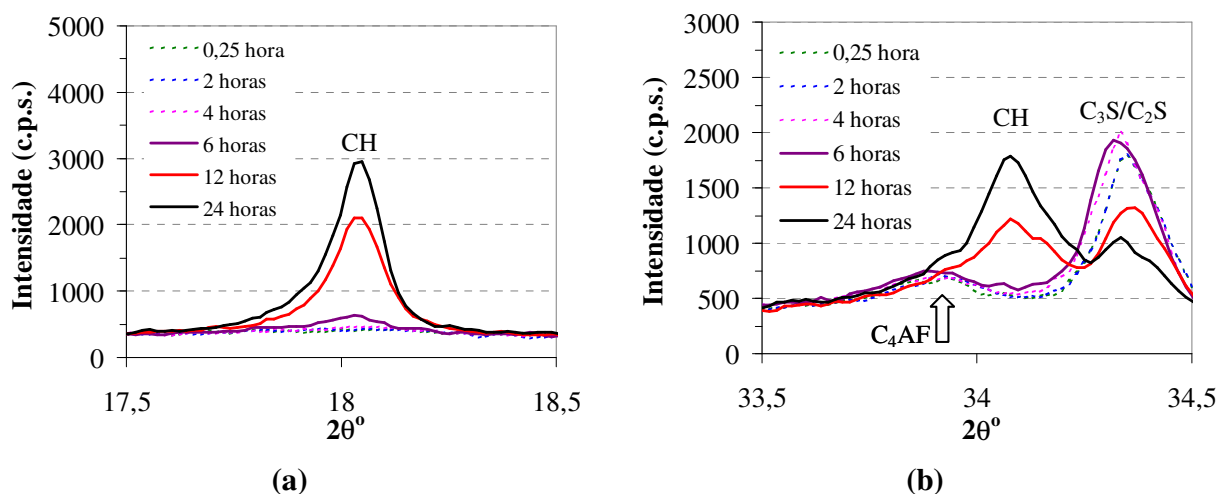


Figura 2.35 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação das pastas modificadas com 0,25% de MHEC, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.

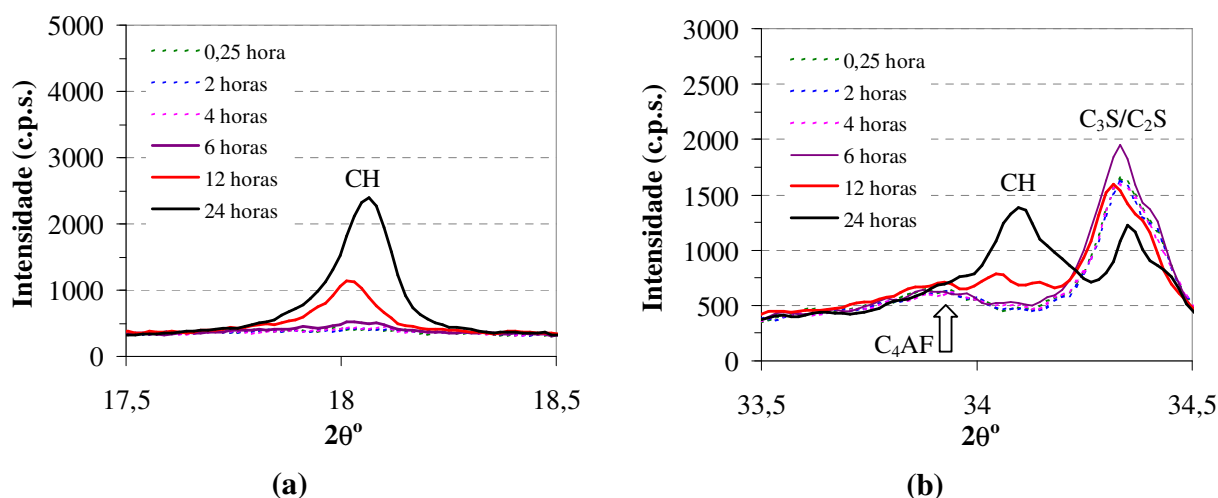


Figura 2.36 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação das pastas das pastas modificadas com 0,50% de MHEC, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.

- **Influência do polímero EVA**

A presença do polímero EVA também retardou a formação do CH. Observou-se, nas Figura 2.37 e Figura 2.38 que o pico $2\theta = 18^\circ$ foi detectado somente a partir de 6 horas de hidratação, para ambos os teores. Avaliando-se qualitativamente a intensidade dos picos, conclui-se que o maior teor de EVA (10%) influenciou de forma significativa a formação do CH, confirmando os resultados de termogravimetria.

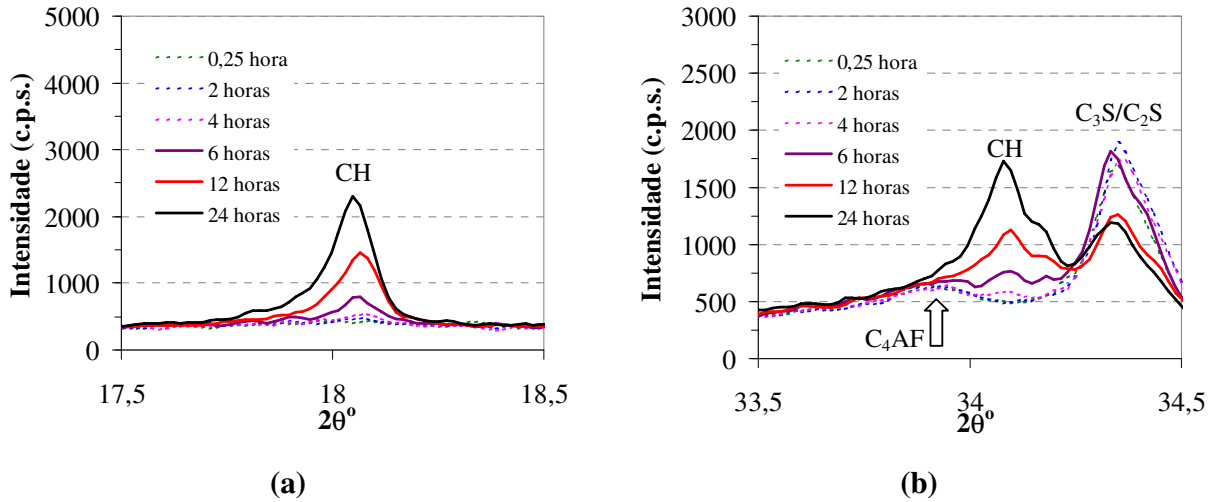


Figura 2.37 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta com 5% de EVA, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.

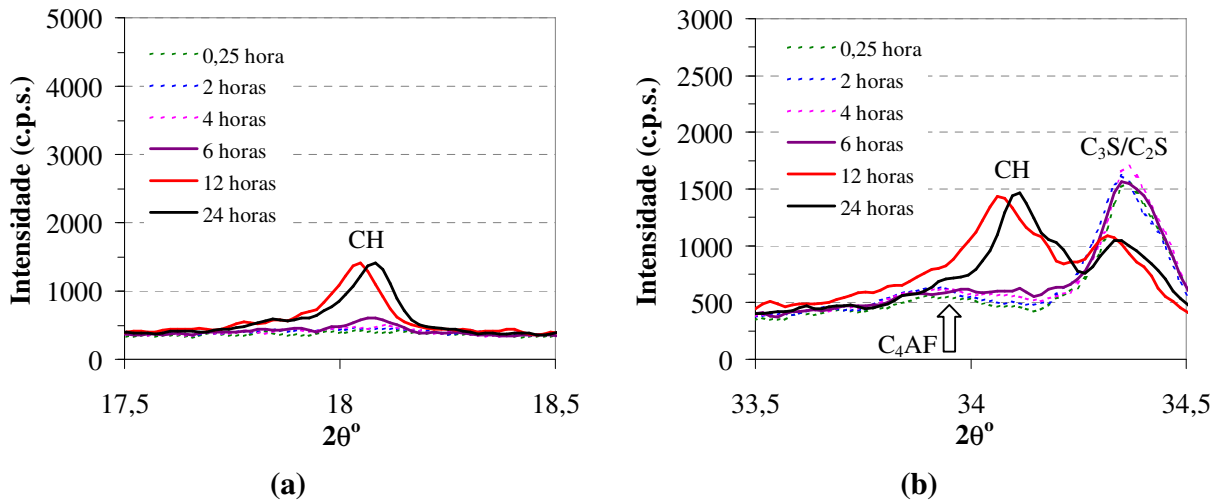


Figura 2.38 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta com 10% de EVA, (a) no pico em $2\theta = 18,1^\circ$ ($d = 4,92$) e (b) $2\theta = 34,1^\circ$ ($d = 2,63$), referentes ao hidróxido de cálcio.

A Figura 2.39 mostra que a presença do polímero EVA acelerou a formação da etringita quando comparada à pasta de referência, identificada pelo pico referente ao espaçamento interplanar $d = 5,6 \text{ \AA}$ ($2\theta = 15,7^\circ$), segundo a ficha cristalográfica 31-0251, confirmando os resultados de termogravimetria e calorimetria.

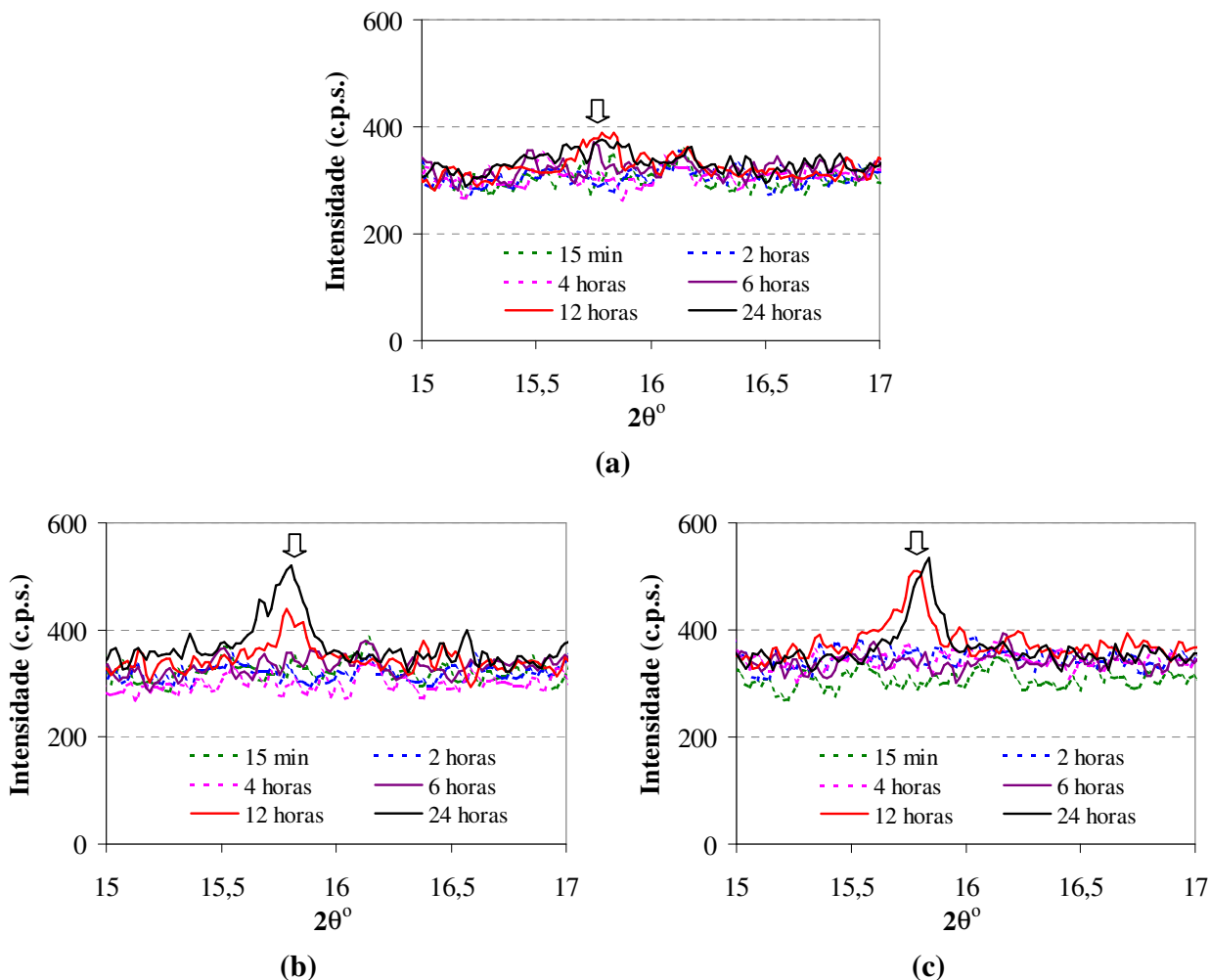


Figura 2.39 Espectros de difração raios X em função do tempo de hidratação da pasta de referência (a) e modificada com 5 % de EVA (b) e 10% de EVA (c), identificando a etringita no pico em $2\theta = 15,7^\circ$ ($d = 5,6 \text{ \AA}$).

Estes resultados mostram que a difratometria de raios X não foi uma técnica adequada para avaliar a formação do hidróxido de cálcio nas primeiras 4 horas de hidratação, possivelmente pelo limite de detecção do equipamento e pela baixa cristalinidade do CH.

2.4.4 Espectroscopia de Impedância

Com a evolução da hidratação, a concentração de íons diminui devido à formação dos produtos hidratados e, conseqüentemente, a resistência à passagem de uma corrente elétrica aumenta, conforme esquematizado na Figura 2.40.

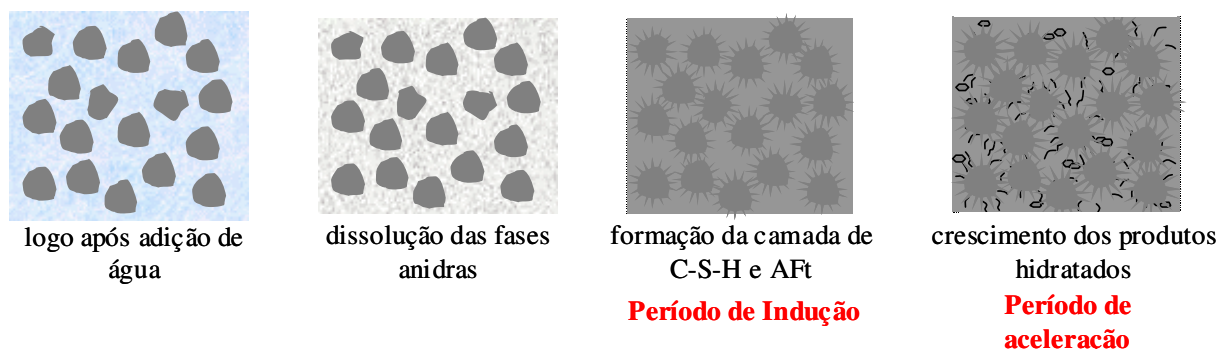


Figura 2.40 Esquema ilustrativo do crescimento dos produtos hidratados em função do tempo.

Na Figura 2.41 observam-se três regiões distintas com relação à evolução dos íons (representados em óxidos) em uma pasta cimentícia durante as primeiras 16 horas. Logo após a mistura com a água, uma concentração elevada dos íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- é rapidamente alcançada. Entre 2 e 12 horas a concentração muda pouco, o que indica um equilíbrio entre a taxa de dissolução e de formação dos produtos hidratados e a menor taxa de dissolução resultante da camada gelatinosa ao redor das partículas de cimento (SCRIVENER, 1989; ODLER, 1998). Após 12 horas a concentração dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} diminui rapidamente e a solução é essencialmente composta pelos hidróxidos alcalinos (TAYLOR, 1990).

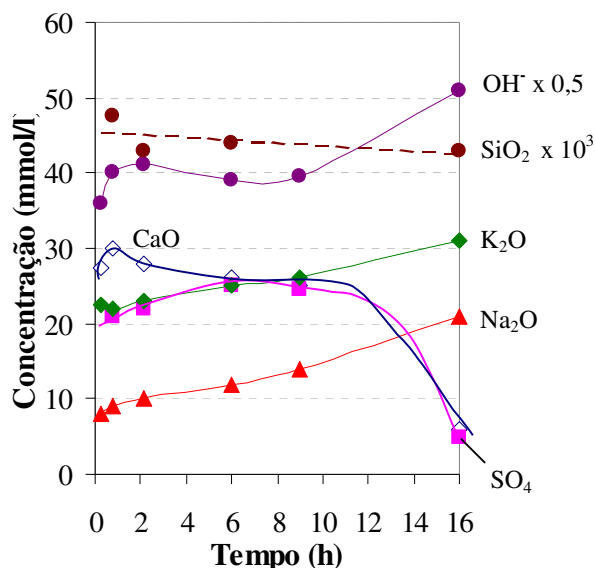


Figura 2.41 Concentração da água de poro em função do tempo de uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,5 (LAWRENCE *apud* TAYLOR, 1990).

A partir da Figura 2.41 conclui-se que, após o contato do cimento com a água a resistência à passagem de uma corrente elétrica diminuiu devido à presença de íons móveis resultantes da

dissolução das fases anidras, até um ponto mínimo (P_{mín}), relacionado ao final da região de domínio da dissolução, identificado na Figura 2.42. Há, então, um pequeno aumento seguido de um patamar, identificado como período dormente e caracterizado pela diminuição da taxa de reação. Após isso, quando a taxa de precipitação torna-se maior que a taxa de dissolução, a quantidade de íons diminui na solução, resultando num aumento da resistência elétrica (CHRISTENSEN *et al.*, 1994; SALEM, 2002). Este perfil foi observado em todas as pastas avaliadas nesta pesquisa.

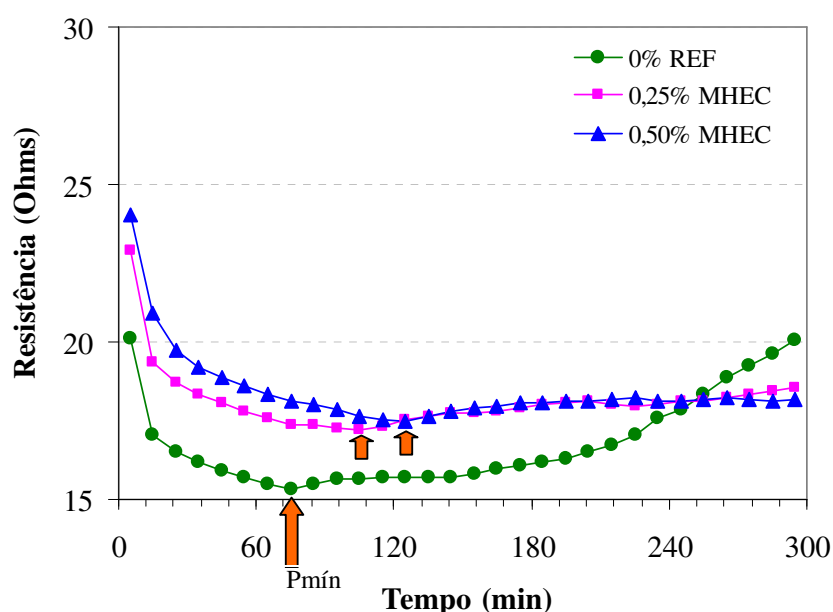


Figura 2.42 Evolução da resistência à passagem de uma corrente elétrica das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC até 5 horas de hidratação. P_{mín} representa o ponto mínimo de resistência, indicado pelas setas.

- **Influência do polímero MHEC**

As pastas com adição do polímero MHEC apresentaram uma resistência maior que a pasta de referência, como mostra a Figura 2.42. Além disso, as pastas com MHEC demoraram mais tempo para atingir o ponto mínimo (representado pelas setas na Figura 2.42), assim como o ponto onde a resistência aumenta, confirmando sua influência na taxa de dissolução e no início de formação dos hidratos. Esta influência foi proporcional ao teor adicionado.

Mesmo com valores menores de resistência nos primeiros minutos, a pasta de referência, após aproximadamente 240 minutos, apresentou um aumento de resistência superior ao valor das pastas modificadas. Este comportamento é explicado pela redução na quantidade de íons devido à formação dos produtos hidratados.

Este resultado demonstra indiretamente a influência do polímero MHEC na concentração dos íons na solução, o que afeta a força iônica do sistema e, conseqüentemente, o fenômeno de aglomeração das partículas de cimento em meio aquoso, melhor discutido no Capítulo 3.

- **Influência do polímero EVA**

As pastas modificadas com o polímero EVA apresentaram uma resistência inicial maior que as pastas de referência e as modificadas com MHEC devido à maior porcentagem de polímero adicionado, como mostra a Figura 2.43.

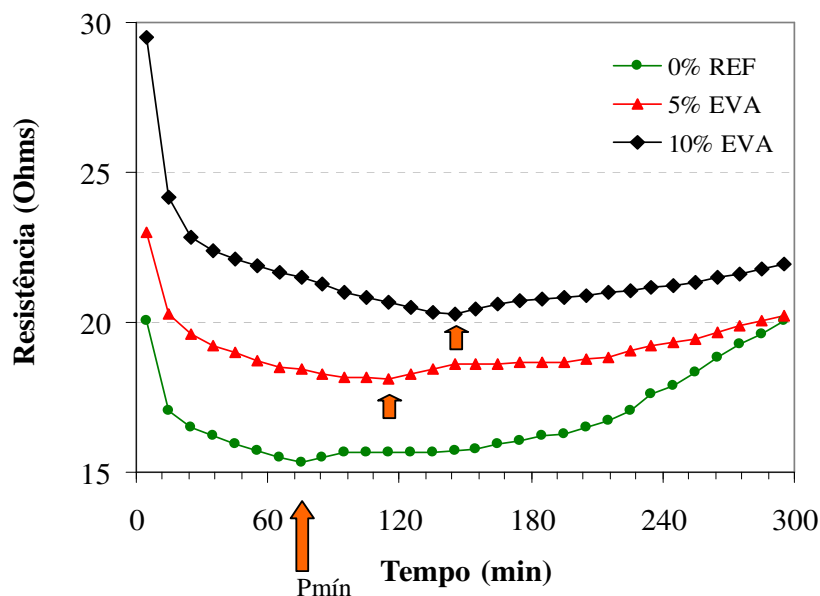


Figura 2.43 Evolução da resistência à passagem de uma corrente elétrica das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA até 5 horas de hidratação. Pmín representa o ponto mínimo de resistência, indicado pelas setas.

O tempo para atingir o ponto mínimo foi maior na presença deste polímero e proporcional aos teores adicionados, como mostram as setas na Figura 2.43, provavelmente devido à interação deste polímero com os íons Ca^{2+} . Ainda nesta figura, notou-se que o início da formação dos hidratos também foi afetado, mas com menor intensidade que na presença do polímero MHEC.

A presença do EVA reduziu também a formação dos produtos hidratados após o período de indução, quando os valores de resistência da pasta de referência alcançaram os valores das pastas modificadas.

2.5 Considerações finais do capítulo

No entendimento dos fenômenos de reação de hidratação do cimento, os ensaios adotados nesta pesquisa se complementaram. Enquanto o ensaio de calorimetria determinou o calor liberado durante as reações de hidratação, os ensaios de termogravimetria e de difratometria de raios X identificaram a formação dos produtos hidratados. No entanto, a difratometria de raios X mostrou não ser uma técnica adequada para avaliar a formação de hidróxido de cálcio durante as primeiras horas de hidratação, possivelmente devido ao limite de detecção do equipamento e da baixa cristalinidade desta fase neste período.

Já o ensaio de impedância auxiliou indiretamente na análise da concentração dos íons na solução, pois à medida que a resistência à passagem de uma corrente elétrica diminui, significa que os íons da solução aumentaram.

A partir destes ensaios realizados nas pastas de cimento de referência e modificada com os polímeros MHEC e EVA, foi possível concluir que:

- A adição do polímero MHEC não alterou o perfil da curva de calorimetria, mas alterou a cinética da hidratação do cimento, prolongando o período de indução e diminuindo o calor total liberado em função do tempo;

- O polímero MHEC não influenciou a porcentagem de água combinada (C-S-H e aluminatos) até 5 horas de hidratação, mas diminuiu o teor de portlandita. Entretanto, com 24 horas a pasta com menor teor (0,25%) obteve maior porcentagem de água combinada e de portlandita que a pasta de referência;

- A presença do EVA também não alterou o perfil da curva de calorimetria e, de uma maneira geral, causou um pequeno aumento da duração do período de indução e redução da quantidade de calor gerado na hidratação;

- O teor de água combinada (C-S-H e aluminatos) da pasta cimentícia não foi alterado na presença do EVA até 6 horas de hidratação mas, a partir deste intervalo, as pastas modificadas apresentaram um teor maior destas fases, atingindo valores semelhantes com 24 horas, independentemente do teor adicionado;

- O efeito do EVA teve maior influência na formação do hidróxido de cálcio devido à interação química com os íons Ca^{2+} da solução, detectada já nos primeiros 15 minutos de hidratação. O EVA retardou a precipitação desta fase em até 6 horas de hidratação.

As interações físicas e químicas do cimento com os polímeros MHEC e EVA, com conseqüente alteração no desenvolvimento da microestrutura desde os primeiros instantes de mistura com a água, podem alterar o comportamento reológico das pastas cimentícias.

A calorimetria de condução e a termogravimetria não indicaram diferenças importantes entre as pastas puras e aquelas contendo os polímeros nas primeiras horas de hidratação do cimento, quando as pastas ainda estão plásticas.

Por outro lado, o ensaio de impedância detectou diferenças importantes entre as pastas de referência e modificadas, e permitiu indiretamente avaliar a alteração da concentração iônica na solução. Essa concentração é proporcional à força iônica, como será discutida no Capítulo 3, e é um fator que afeta a aglomeração das partículas de cimento em meio aquoso e, conseqüentemente, o comportamento reológico das pastas cimentícias.

CAPÍTULO 3

3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS CIMENTÍCIAS PURA E MODIFICADAS COM OS POLÍMEROS MHEC E EVA

3.1 Introdução

O cimento em contato com a água forma uma suspensão fluida que, devido à ocorrência de fenômenos químicos, como dissolução e precipitação, e físicos, como floculação e coagulação⁷ das partículas de cimento, enrijece com o tempo.

Durante o estado fresco, seu comportamento reológico é influenciado por diversos fatores intrínsecos ao material, tais como: concentração volumétrica dos sólidos; características do meio líquido; características físicas das partículas e tipo de interação entre elas; presença de aditivos ou adições e, no caso de materiais reativos, como o cimento, alterações de morfologia da partícula com o tempo de hidratação, os quais serão discutidos nos parágrafos seguintes.

Além destes fatores intrínsecos, as variáveis experimentais como temperatura, tempo de mistura e de ensaio, histórico do cisalhamento e tipo de sollicitação, também afetam o comportamento reológico.

O Capítulo 2 confirmou que existe interação do cimento com os polímeros MHEC e EVA, com conseqüente alteração nas reações de hidratação desde os primeiros instantes de mistura com a água. No entanto, estas interações não são significativas durante o período de indução e, portanto não justificam por si só as mudanças de consistência usualmente observadas em materiais cimentícios neste período.

No intuito de compreender os fenômenos envolvidos na alteração da consistência de pastas cimentícias pura e modificadas, este capítulo tem como *objetivo* avaliar a influência dos polímeros MHEC e EVA na consolidação e comportamento reológico de pastas cimentícias através de diferentes técnicas de caracterização reológica.

⁷ Floculação e coagulação são fenômenos de aglomeração de partículas resultantes da somatória de forças de atração, eletrostáticas e de van der Waals, e de forças repulsivas. A coagulação possui uma interação forte com uma estrutura estável e que dificilmente pode ser separada ou destruída, chamada de estrutura irreversível, ao contrário da floculação, uma estrutura fraca e reversível (Yang, Neubauer e Jennings, 1997).

Primeiramente será realizada uma revisão de literatura sobre o tema, apresentando os fundamentos de reologia, fatores que afetam os comportamentos reológicos, assim como reologia de suspensões cimentícias e a influência dos polímeros celulósicos e dos látices poliméricos.

3.2 Princípios fundamentais de reologia

A reologia é uma ciência que pode ser utilizada para compreender a interação entre os materiais em suspensão, auxiliando na avaliação da interação entre as partículas de cimento e polímeros. Nos parágrafos seguintes serão apresentados os conceitos de reologia, os principais fatores que influenciam no comportamento reológico de suspensões e de materiais à base de cimento. Fatores intrínsecos, como a influência da hidratação do cimento e da presença de polímeros celulósicos e látex polimérico, e relativos às condições experimentais, como o histórico do cisalhamento, tempo e velocidade de cisalhamento, e método de ensaio empregado serão considerados.

3.2.1 Conceito de viscosidade e modelos reológicos

A palavra reologia tem origem grega: *Rheo* significa fluir e *Logos* significa estudo. Banfill (1994) define reologia como a ciência que estuda o escoamento e as deformações dos materiais, e relaciona a interação entre tensão de cisalhamento e deformação com o tempo.

Newton *apud* Barnes, Hutton e Walters (1993), desenvolveu um modelo para descrever o escoamento de fluidos, esquematizado na Figura 3.1.

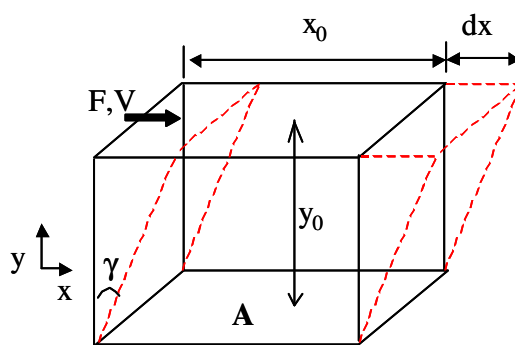


Figura 3.1 Modelo de Newton para definição do conceito de viscosidade. A letra F significa força, V velocidade e A área.

Considerando duas placas paralelas de área “A”, uma estacionária e outra em movimento, e entre elas um fluido, a relação diretamente proporcional entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento para manter a placa móvel com velocidade constante é definida como viscosidade,

conforme Equação 3.1. Do ponto de vista físico, a viscosidade é uma medida de resistência ao fluxo, podendo ser compreendida como o atrito interno do sistema.

$$\text{Equação 3.1 } \tau = F/A = \eta \left(\frac{dx/dy_0}{dt} \right) = \eta \dot{\gamma}$$

onde a tensão de cisalhamento é representada por τ ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$); a força por F (N), a área por A (m^2), a viscosidade por η ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) e a taxa de cisalhamento por $\dot{\gamma}$ (s^{-1}).

Nos fluidos newtonianos a viscosidade é uma característica intrínseca do material, independentemente da taxa de cisalhamento aplicada e do tempo, como mostra a curva 1 da Figura 3.2, mas que depende da temperatura e, de forma menos significativa, da pressão. São exemplos de materiais que apresentam este comportamento a água e os álcoois.

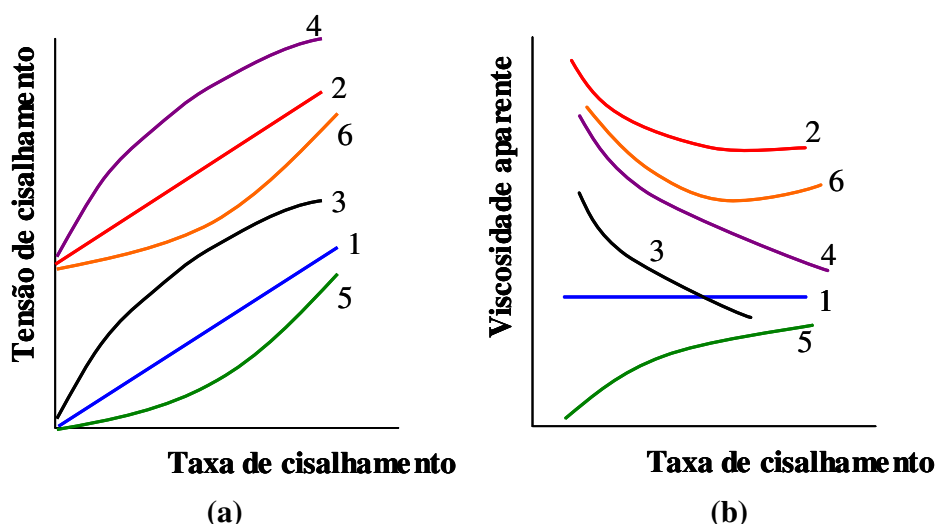


Figura 3.2 Curvas que descrevem o comportamento reológico de fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento (WATANABE, ISHIKAWA e WAKAMATSU *apud* PILEGGI, 2001).

Sistemas puramente newtonianos não são comuns, sendo que a maioria das suspensões com esse comportamento é fundamentalmente restrita a sistemas bastante diluídos com reduzido teor de sólidos. Os materiais que não seguem a lei de Newton subdividem-se em dois grupos: a) os que possuem comportamento independente do tempo, mostrados na Figura 3.2; b) os fluidos dependentes do tempo. A temperatura e a pressão exercem forte influencia na reologia destes

materiais. São exemplos de fluidos não newtonianos as soluções poliméricas, suspensões e dispersões.

- **Independentes do tempo**

Os fluidos que possuem comportamento independente do tempo e dependem somente da taxa de cisalhamento dividem-se em três grupos principais: fluido de Bingham (curva 2 da Figura 3.2), pseudoplástico (curva 3) e dilatante (curva 5).

O comportamento pseudoplástico é caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente com aumento da taxa ou da tensão de cisalhamento (curva 3 da Figura 3.2 (b)), sendo a viscosidade aparente a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. O comportamento dilatante ocorre quando a viscosidade aparente aumenta quando se eleva a taxa ou a tensão de cisalhamento (curva 5 da Figura 3.2 (b)).

Certos fluidos e suspensões requerem uma tensão mínima de cisalhamento para iniciar seu escoamento (Figura 3.2 (a)). Quando solicitados abaixo desta tensão, tais fluidos se comportam como sólidos elásticos rígidos. Esta tensão mínima de cisalhamento é denominada tensão de escoamento. De acordo com Banfill (1994), uma simples inspeção visual é suficiente para confirmar a existência desta tensão de escoamento, onde o material é capaz de suportar seu peso próprio sem escoar. Os fluidos que apresentam tensão de escoamento são classificados como binghamiano (curva 2 da Figura 3.2 (a)), pseudoplástico com tensão de escoamento (curva 4) e dilatante com tensão de escoamento (curva 6).

Bingham desenvolveu, em 1916, um modelo (Equação 3.2), apresentando, pela primeira vez, o conceito de tensão de escoamento (τ_o) e viscosidade plástica (η) (BARNES, 1999).

$$\text{Equação 3.2 } \tau - \tau_o = \eta \times \dot{\gamma}$$

Além dos modelos de Newton e Bingham, outros modelos são comumente utilizados para ajustar as curvas de escoamento de materiais cimentícios apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Modelos matemáticos que caracterizam os comportamentos reológicos.

Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_o + K(\dot{\gamma})^p$
Casson	$\tau^{\frac{1}{2}} = \tau_o^{\frac{1}{2}} + (\eta_c \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}}$
Lei de Potência	$\tau = K \times (\dot{\gamma})^n$

- **Dependentes do tempo**

Os fluidos que dependem da taxa de cisalhamento e do tempo de aplicação da mesma são classificados em dois grupos: tixotrópico e reopéxico, dependendo da história de cisalhamento e do tempo de aplicação do cisalhamento (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

- Tixotropia

Fluidos tixotrópicos são materiais cuja viscosidade decresce quando submetidos a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Este fenômeno é reversível, isto é, interrompido o cisalhamento, e após um tempo de repouso suficiente, a viscosidade aumenta, retornando à viscosidade inicial.

Um dos métodos utilizados na prática para avaliar o comportamento destes materiais é a obtenção de ciclos de cisalhamento (tensão de cisalhamento \times taxa de cisalhamento), ou seja, aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento, conforme mostra a Figura 3.3. 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, denominada de área de histerese.

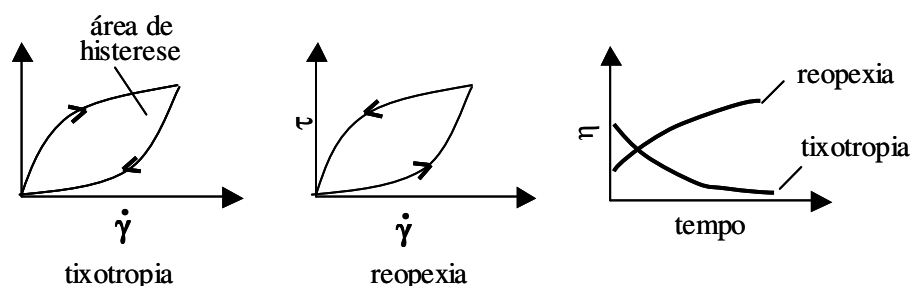


Figura 3.3 Representação esquemática dos comportamentos tixotrópico e reopéxico em função da taxa de cisalhamento resultando em uma área de histerese, e em função do tempo sob taxa de cisalhamento constante.

É possível, também, detectar o comportamento tixotrópico quando fluidos originalmente mantidos em baixas taxas de cisalhamento, por um longo período, são rapidamente submetidos a taxas superiores.

A aplicação de uma taxa de cisalhamento fixa superior favorece a destruição dos aglomerados e a redução da viscosidade aparente do material (LAPASIN *apud* SHAUGHNESSY e CLARK, 1988; CYR, 1999; OLIVEIRA *et al.* 2000). A orientação preferencial de partículas em

função da taxa de cisalhamento é um fator que, também, depende do tempo, e pode originar o comportamento tixotrópico (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

A reversibilidade é atribuída à reestruturação total ou parcial do material (LAPASIN *apud* SHAUGHNESSY e CLARK, 1988). É importante lembrar que o fator tempo para ruptura e para reconstituição da estrutura varia de sistema para sistema e, no caso de materiais cimentícios, como a estrutura modifica-se continuamente com o tempo, este comportamento nunca é reversível, e por isso para esses materiais este conceito não é válido.

- Reopexia

Os materiais reopéxicos possuem comportamento inverso ao tixotrópico. Sob taxa ou tensão de cisalhamento constante, ocorre um aumento da viscosidade, como mostra a Figura 3.3, onde a curva de aceleração apresenta valores de tensão de cisalhamento inferiores aos valores da curva de desaceleração.

O comportamento reopéxico é observado quando o material é submetido a altas taxas de cisalhamento por um longo intervalo de tempo, sendo posteriormente submetido a baixas taxas em um curto intervalo de tempo. Neste caso, uma parcela das partículas se une para a formação de novos aglomerados (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Vale ressaltar que os comportamentos dependentes do tempo são fortemente influenciados pela “história do cisalhamento” e do modo de ensaio, que consiste na seqüência e duração das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

3.2.2 Natureza viscoelástica dos materiais

A descrição do comportamento de materiais viscoelásticos é mais complexa que a de sólidos perfeitamente elásticos e fluidos newtonianos. Os líquidos viscosos não possuem forma geométrica definida e escoam irreversivelmente quando submetidos a forças externas. Por outro lado, os sólidos elásticos apresentam forma geométrica bem definida e se deformam pela ação de forças externas, recuperando a posição de equilíbrio após remoção da força. Muitos materiais apresentam um comportamento intermediário, demonstrando tanto características viscosas como elásticas.

No caso específico de materiais reativos, como o cimento, as propriedades reológicas se modificam com o tempo. Após o contato do cimento com a água, forma-se um material fluido que, devido a diversos fatores (reações químicas e físicas), endurece com o tempo, até virar um sólido.

Existem ensaios que permitem avaliar a natureza viscoelástica destes materiais durante esta transição e, a partir disso permitem compreender o fenômeno de consolidação.

A medida de viscoelasticidade pode ser feita por métodos estáticos ou dinâmicos, porém as propriedades podem ser medidas simultaneamente através de ensaios oscilatórios (dinâmicos), *creep-recovery* e relaxação.

No ensaio oscilatório, caso o mesmo não exceda a tensão de escoamento ou a deformação crítica, 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 (SCHULTZ e STRUBLE, 1993; SAAK, JENNINGS, SHAH, 2001).

Modelos reológicos usualmente utilizados para descrever o comportamento viscoelástico são obtidos pela combinação de molas (elástico) e amortecedores (viscosos) (BARNES, HUTTON, WALTERS, 1993).

3.3 Fatores que afetam o comportamento reológico de uma suspensão

Nos parágrafos seguintes, serão descritos os principais fatores que influenciam o comportamento reológico de suspensões com tamanho de partículas pequenas (sub-micrométricas e/ou micrométricas), com área específica elevada, nas quais predominam as forças de superfície (DARBY *apud* PILEGGI, 2001).

Entretanto, é importante salientar que, além destes fatores intrínsecos, as variáveis experimentais como temperatura, tempo de mistura, tempo de ensaio e histórico do cisalhamento também afetam o comportamento reológico.

3.3.1 Concentração volumétrica das partículas

Uma suspensão com concentração volumétrica de sólidos inferior a 5% apresenta comportamento newtoniano devido à baixa frequência de colisões entre as partículas. Com o aumento da concentração de sólidos, a distância interparticular diminui e as partículas passam a interagir entre si. Em altas taxas de cisalhamento aumentam a probabilidade de colisões, intensificando as forças de atrito e de aglomeração entre as partículas, favorecendo um comportamento dilatante. Neste caso, o comportamento reológico da suspensão se distancia do modelo newtoniano, passando a depender, também, de outras variáveis como (PILEGGI, 2001):

(a) características físicas das partículas (tamanho, distribuição granulométrica, densidade, morfologia, área específica, rugosidade, etc.);

(b) tipo de interação entre as elas (forças de repulsão e atração).

3.3.2 Características físicas

As principais características físicas que influenciam no comportamento reológico de suspensões e a relação destas características com os perfis das curvas mostrados na Figura 3.2 são resumidas a seguir.

Partículas de formato assimétrico podem adquirir orientação preferencial conforme a taxa de cisalhamento aplicada. Em baixas taxas, as partículas tendem a se orientar perpendicularmente ao fluxo. Em altas taxas, as partículas podem se alinhar paralelamente ao fluxo, reduzindo a viscosidade da suspensão, resultando em um comportamento pseudoplástico ou, ainda, dificultar a movimentação relativa entre as partículas, originando um efeito dilatante. Distribuições granulométricas estreitas e forças de repulsão entre as partículas favorecem, também, a dilatância (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Se por um lado a ausência de finos dificulta a movimentação das partículas maiores, finos em excesso podem gerar um comportamento contrário (dilatante), pois a quantidade de água disponível para o afastamento das partículas no sistema reduz com o aumento da área específica das partículas (PILEGGI, 2001).

Partículas com porosidade interna aberta afetam o empacotamento devido à sua morfologia irregular (maior rugosidade), como mostra a Figura 3.4. Quanto mais afastada do formato esférico, menor é a densidade de empacotamento devido ao contato direto das superfícies irregulares das partículas. Quanto menor a partícula, maior é esse efeito. Além disso, sua capacidade de absorção de água diminui a distância entre as partículas, podendo afetar o comportamento reológico, favorecendo um comportamento dilatante ou necessitando de mais água para atingir a mesma consistência. No caso de poros fechados, o material apenas apresentará menor densidade (PILEGGI, 2001).

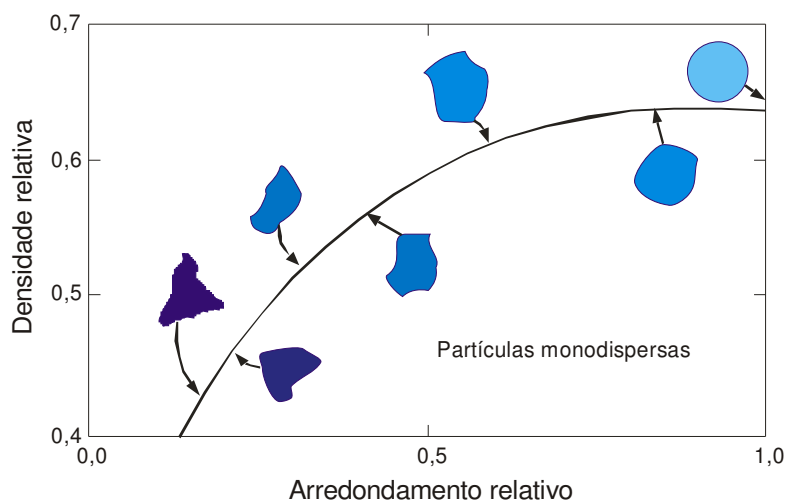


Figura 3.4 Influência qualitativa do arredondamento relativo das partículas sobre a densidade relativa de empacotamento de sistemas monodispersos aleatoriamente empacotados (GERMAN *apud* PILEGGI, 2001).

Uma característica que favorece a pseudoplasticidade em baixas taxas de cisalhamento é a área superficial das partículas. Suspensões contendo partículas de elevada área superficial tornam-se mais suscetíveis aos fenômenos de superfície, os quais podem gerar uma aglomeração das partículas que se rompem com o cisalhamento, diminuindo a viscosidade (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

3.3.3 Distância de separação interparticular (IPS)

Os fatores que contribuem para a redução da distância média de separação entre as partículas podem ser quantificados através do cálculo da distância de separação entre as partículas, conforme a Equação 3.3 (OLIVEIRA *et al.*, 2000):

$$\text{Equação 3.3 } IPS = \frac{2}{VSA} \times \left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1 - P_{of}} \right) \right]$$

onde IPS é a distância de separação interparticular (μm); VSA é a área superficial volumétrica calculada a partir do produto da área específica pela densidade (m^2/cm^3); V_s é a fração volumétrica dos sólidos na mistura e P_{of} é a fração de poros no sistema, quando todas as partículas estão em contato na condição máxima de empacotamento.

O IPS influencia significativamente o comportamento reológico de uma suspensão, pois um valor pequeno significa que as partículas estão próximas. Quanto menor o seu tamanho, maior a atuação das forças de superfície, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas e, conseqüentemente, o comportamento reológico da suspensão (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Se a quantidade de água for menor ou igual à porosidade do sistema, as partículas ficarão em contato direto, dificultando o escoamento. Segundo Funk e Dinger *apud* Oliveira *et al.* (2000), somente quando a quantidade de líquido for superior à porosidade e recobrir as partículas, gerando um IPS de no mínimo 50 nm, o sistema apresentará uma boa fluidez.

À medida que se eleva a concentração de sólidos na suspensão, o valor da parcela V_s da Equação 3.3 aumenta, reduzindo a distância de separação entre as partículas, favorecendo um comportamento dilatante. A adição de finos em excesso também reduz o IPS, pois a quantidade de água disponível para o afastamento das partículas no sistema se reduz com o aumento da área superficial volumétrica (VSA) da composição. Além disso, a elevada área específica aumenta a superfície suscetível à ação das forças de atração.

Distribuições granulométricas estreitas reduzem a distância média de separação entre as partículas, por prejudicarem o empacotamento das partículas, aumentando a porosidade (Pof da Equação 3.3). Morfologias irregulares prejudicam o empacotamento entre as partículas e aumentam a área específica, e ambos colaboram para a diminuição do IPS.

3.3.4 Interações superficiais

Em materiais com dimensões menores que 100 μm , as forças de superfície prevalecem em relação às forças mássicas, devido à sua elevada área específica, controlando a forma com que as partículas interagem e, conseqüentemente, seu comportamento reológico. Sendo as cargas atrativas superiores às repulsivas, existirá uma tendência natural à aglomeração (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Dentre as principais forças superficiais existentes entre as partículas estão a força de *van der Waals* e as forças eletrostáticas, além de outras forças, como capilaridade, solvatação e adsorção de água (CYR, 1999).

A força atrativa de *van der Waals* é originada pela interação entre os dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, presentes no interior das partículas, sendo inversamente proporcional à distância (VAN VLACK, 1994). As forças eletrostáticas que atuam nas partículas originam-se pelo desequilíbrio das cargas elétricas na superfície devido às ligações atômicas insaturadas (incompletas) que, em suspensão aquosa, podem atrair outras partículas ou íons de sinais opostos, ou repelirem as de mesmo sinal (CYR, 1999).

A distribuição das cargas ao redor de uma partícula em um meio polar origina a dupla camada elétrica. Esta camada é definida como um campo eletrostático ao redor de uma partícula em

meio aquoso (Figura 3.5). Devido à presença de cargas na superfície da partícula, uma camada compacta de carga contrária à da superfície é atraída originando uma camada rígida, denominada camada de Stern (YANG, NEUBAUER, JENNINGS, 1997).

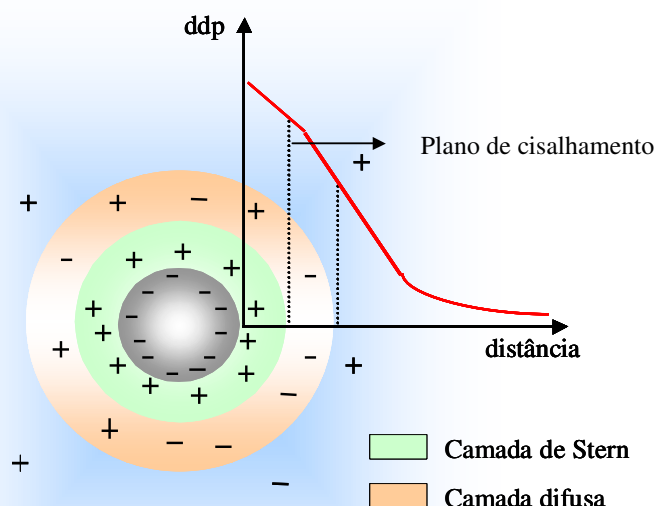


Figura 3.5 Representação da dupla camada elétrica e a evolução do potencial eletrostático em função da distância entre a superfície da partícula e a solução intersticial.

Devido à limitação espacial, estas cargas de sinais opostos não conseguem neutralizar totalmente a carga da superfície da partícula. Assim, outros íons são atraídos, mas com menor intensidade, pois, como possuem a mesma carga que a camada Stern, sofrem repulsão, dando origem à camada difusa. Quando duas partículas de mesmo sinal aproximam-se, uma força de repulsão aparece devido à interpenetração das suas camadas difusas (YANG, NEUBAUER e JENNINGS, 1997).

A estimativa do potencial da superfície de uma partícula pode ser feita através da medida do potencial *zeta*. Localizado no limite entre as duas camadas, Stern e difusa, pode ser definido como potencial no plano de cisalhamento, sendo o único valor de potencial experimentalmente determinável, e corresponde à diferença de potencial entre a camada fixa (Stern) de elementos adsorvidos na superfície da partícula e o meio aquoso que a envolve na solução (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Através do potencial *zeta* é possível determinar o estado de aglomeração da suspensão. Quanto maior o potencial *zeta*, positivo ou negativo, maior a estabilidade da suspensão, superando a tendência natural de aglomeração (CYR, 1999).

A espessura (e) da dupla camada elétrica é função da concentração do eletrólito e da temperatura. No caso da água a 25°C, a espessura pode ser calculada conforme a Equação 3.4 (YANG, NEUBAUER e JENNINGS, 1997).

$$\text{Equação 3.4 } e(\text{nm}^{-1}) = 3,288\sqrt{I_c}$$

A força iônica da solução (I_c) é função da concentração de todos os íons da solução, definida segundo a Equação 3.5 (YANG, NEUBAUER e JENNINGS, 1997).

$$\text{Equação 3.5 } I_c = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

onde C_i é a concentração iônica do íon i em moles/litro e z_i é a valência do íon i .

A magnitude da força iônica é função da concentração e da carga dos íons. Por exemplo, um íon divalente, como no caso do Ca^{2+} , devido à sua dupla carga, exerce, necessariamente, uma atração eletrostática maior do que um íon univalente.

Em solução com alta concentração iônica, a espessura da dupla cama elétrica é comprimida, causando um encurtamento do alcance das forças repulsivas. Por exemplo, a força iônica numa pasta de cimento é de 0,1 mol/litro, sendo então a espessura da dupla camada elétrica de aproximadamente 1 nm (TATTERSALL e BANFILL *apud* YANG, NEUBAUER e JENNINGS, 1997).

3.3.5 Teoria DLVO

O equilíbrio das forças atrativas e repulsivas é explicado pela teoria DLVO, sigla dos nomes dos autores Derjaguin – Landau – Verway – Overbeek, a qual procura explicar o comportamento das partículas através da energia potencial total de interação que atua sobre as mesmas (JIANG MUTIN e NONAT, 1995; YANG, NEUBAUER e JENNINGS, 1997; NONAT *et al.*, 1997).

A Figura 3.6 (a) mostra curvas hipotéticas de energias potenciais de interação atrativa e repulsiva, e as possíveis resultantes na Figura 3.6 (b) em função da distância de separação entre as partículas (NEUBAUER, YANG e JENNINGS, 1998).

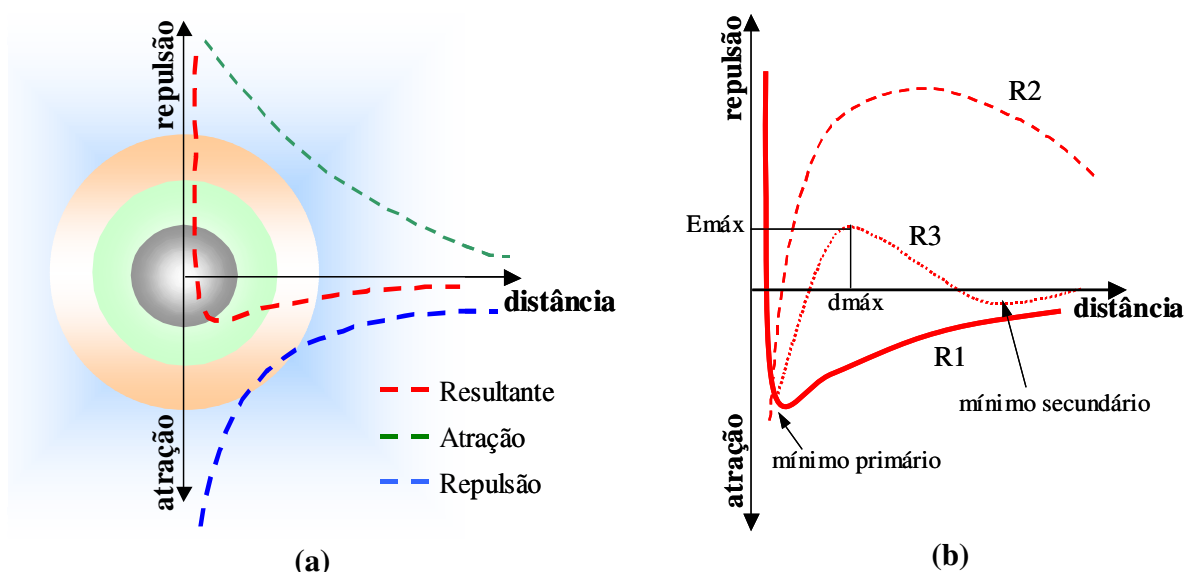


Figura 3.6 Energias potencias de interação atrativa, repulsiva e uma resultante em função da distância de separação entre as partículas, de acordo com a teoria DLVO (a). Possíveis resultantes (b): R1 suspensão coagulada, R2 suspensão dispersa e R3 suspensão floculada (NEUBAUER, YANG e JENNINGS, 1998).

Na curva R1 da Figura 3.6 (b) não há barreira energética e as partículas aglomeram-se espontaneamente, denominada de suspensão coagulada. No mínimo primário as forças de atração são tão fortes que os aglomerados nesta região são bastante rígidos e praticamente indestrutíveis.

Na curva R2, qualquer aproximação entre as partículas provoca o aparecimento de forças repulsivas. Ocorrem normalmente em suspensões com baixa força iônica e alto potencial de superfície, gerando suspensões estáveis devido à força de repulsão entre as partículas.

A curva R3 é um caso intermediário, no qual aparece um mínimo secundário, correspondente à formação de aglomerados de partículas relativamente fracos que podem ser destruídos com certa facilidade (flocos).

A tensão de escoamento é uma manifestação desta aglomeração, pois as partículas, quando em repouso, tendem a atingir a posição de mínima energia em torno do mínimo secundário, formando estruturas tridimensionais devido à atração entre as partículas, necessitando de uma tensão externa para separá-las que é correspondente à tensão de escoamento. Após rompidas, a viscosidade da suspensão diminui, provocando um comportamento pseudoplástico.

Em certos casos, a tensão de escoamento também pode ser resultante da atuação de forças de repulsão de longo alcance entre as partículas, as quais dificultam o deslocamento relativo entre elas na suspensão (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

No caso da curva R3 na Figura 3.6 (b), qualquer tentativa de aproximação entre duas partículas situadas numa distância $d > d_{\text{máx}}$ provoca o aparecimento de forças repulsivas. Se as partículas dispõem de uma fonte de energia suficiente (térmica ou cinética) para cruzar a barreira de energia $E_{\text{máx}}$, atinge-se então uma zona fortemente atrativa marcada por um poço profundo. Neste caso, os aglomerados são praticamente indestrutíveis quando submetidos a técnicas convencionais de mistura.

Os perfis R1 e R3 na Figura 3.6 (b) podem ser obtidos, por exemplo, através da adição de sais, os quais aumentam a força iônica, provocando uma diminuição da parcela de repulsão eletrostática, como comentado anteriormente.

Os fatores que diminuem a distância de separação entre as partículas podem acarretar uma aproximação entre as partículas e formar aglomerados que, dependendo da distância, são capazes de gerar aglomerados no mínimo primário ou secundário, mostrados na Figura 3.6 (b).

Esses aglomerados aprisionam parte da água destinada para o afastamento das partículas, diminuindo a distância entre as mesmas, aumentando desta forma as colisões entre elas (FUNK e DINGER; SACKS e TSENG *apud* PILEGGI, 2001).

A aplicação de taxas de cisalhamento superior à tensão de escoamento causa ruptura desses aglomerados, liberando parte da água que passa a contribuir para o afastamento das partículas, e diminuição da dimensão dos aglomerados, diminuindo desta forma a viscosidade, fenômeno que é descrito pela pseudoplasticidade. No caso desta ruptura necessitar de um tempo para ocorrer, o comportamento será, também, tixotrópico. Este comportamento é observado, também, em suspensões que contenham partículas assimétricas que necessitem de um tempo longo para se alinharem às linhas de fluxo (PILEGGI, 2001).

3.3.6 Mecanismo de estabilização

Na maioria das vezes, dispersantes devem ser adicionados à mistura para que as forças atrativas entre as partículas sejam inibidas. Os três mecanismos normalmente utilizados para estabilização são: (a) estérico; (b) eletrostático e (c) eletroestérico (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

(a) estérico: adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento físico;

(b) eletrostático: desenvolvimento de cargas elétricas na partícula devido à interação da superfície com o meio líquido;

(c) eletroestérico: adsorção de moléculas com grupos ionizáveis, somando-se uma barreira eletrostática ao efeito estérico.

A estabilização estérica é obtida pela adsorção à superfície da partícula de um polímero neutro com cadeia molecular suficientemente longa para criar uma barreira física (obstrução estérica) (Figura 3.7 (a)), impedindo que as partículas cheguem à distância de atuação das forças de *van der Waals*. A Figura 3.7 (b) mostra a diminuição no potencial de atração devido à barreira física, onde P_2 é menor que P_1 .

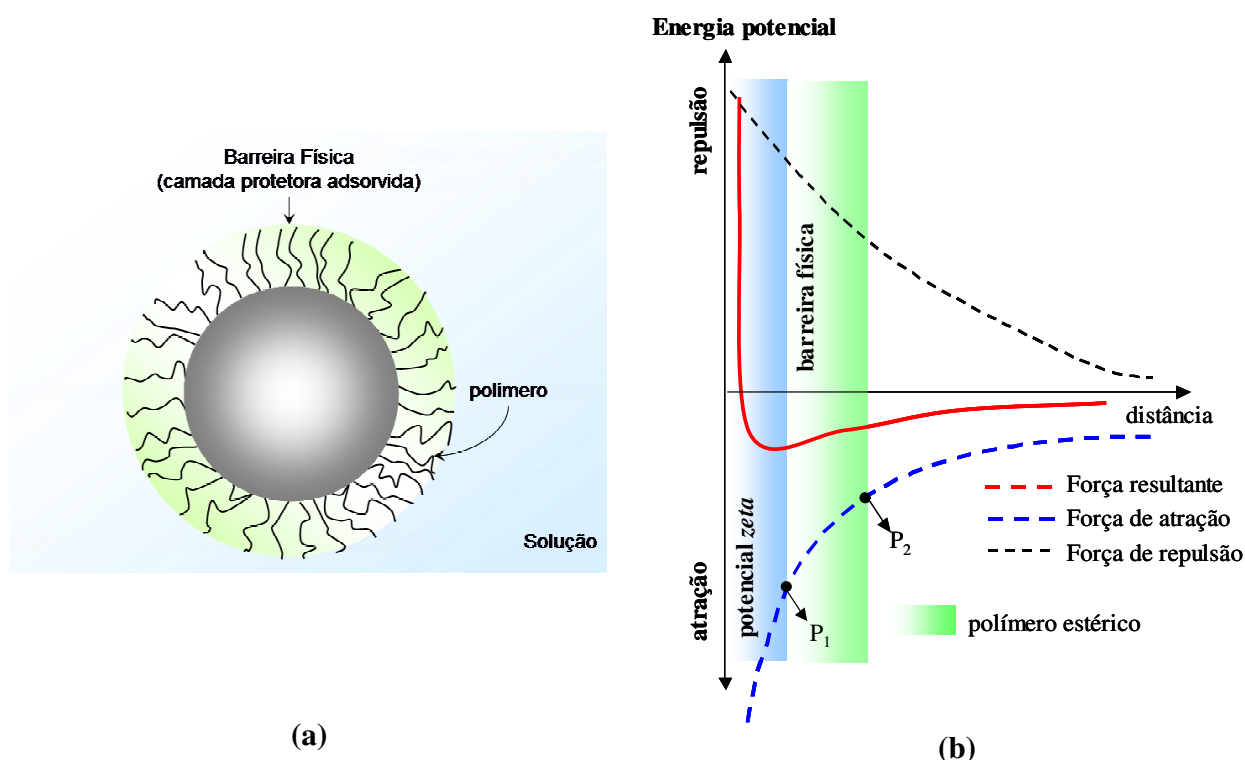


Figura 3.7 Mecanismo de estabilização estérica por adsorção de polímeros: (a) representação esquemática da partícula; (b) diagrama de energia potencial x distância entre as partículas. O P_1 é o potencial de atração na superfície da partícula e o P_2 na camada do polímero.

No mecanismo eletroestérico a estabilização é obtida pela adsorção de polímeros com grupos ionizáveis à superfície das partículas (Figura 3.8 (a)). Estes grupos se dissociam na solução e os íons somam à barreira física o efeito eletrostático, resultando no aumento do potencial de repulsão devido aos grupos ionizáveis e ao potencial *zeta* da barreira física, onde P_2 é maior que P_1 , conforme Figura 3.8 (b).

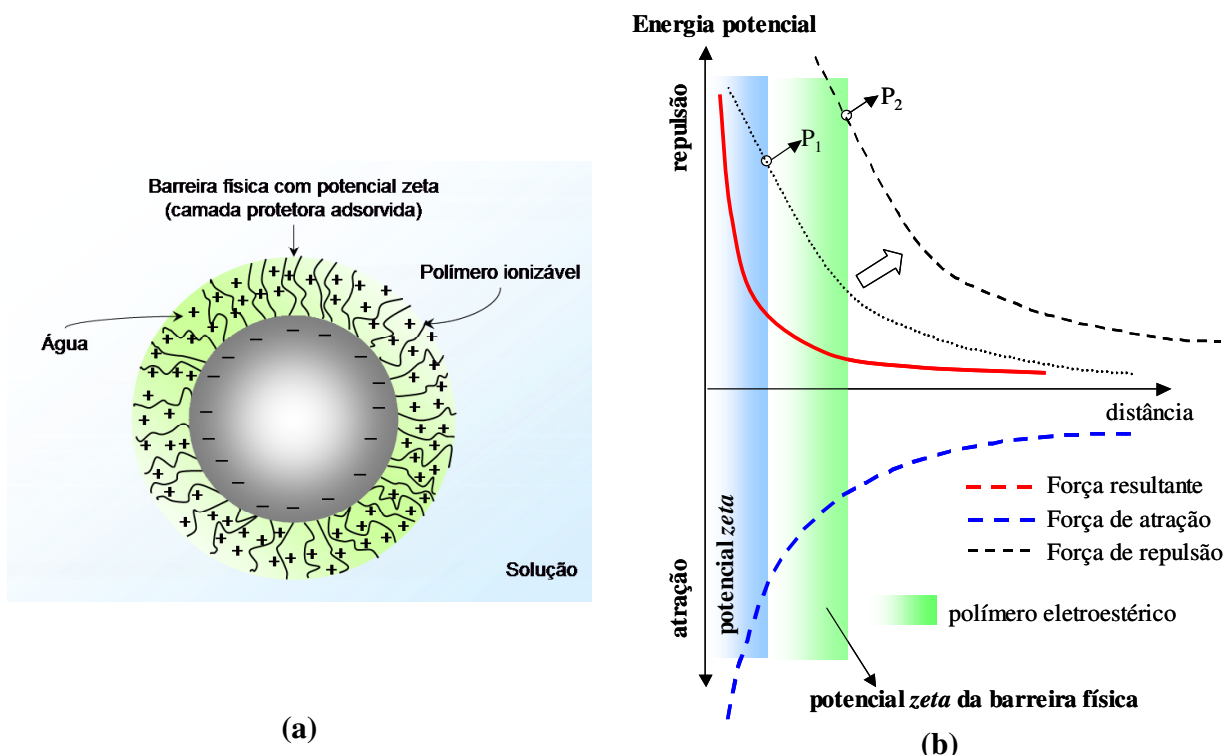


Figura 3.8 Mecanismo de estabilização eletroestérica por adsorção de polímeros iônicos: (a) representação esquemática da partícula; (b) diagrama de energia potencial x distância entre as partículas. O P_1 é o potencial zeta da partícula e o P_2 da camada do polímero.

Nestes casos, o comportamento é influenciado, também, pela concentração de moléculas de dispersante no meio líquido, pela massa molecular e conformação espacial da molécula de dispersante, assim como a espessura da camada de moléculas adsorvidas na superfície das partículas.

3.4 Reologia de materiais à base de cimento

A cinética de hidratação do cimento altera o comportamento reológico de suspensões cimentícias em função do tempo, assim como os fatores citados anteriormente. A seguir será discutida a influência do tempo de hidratação, das características iniciais do cimento, das alterações físico-químicas provocadas pelas reações de hidratação do cimento, e da presença dos polímeros celulósicos e látex polimérico na reologia das pastas cimentícias.

3.4.1 Influência do tempo de hidratação no comportamento reológico de pastas de cimento

É durante o período de indução que a pasta encontra-se trabalhável, devendo a reologia ser avaliada neste período. Segundo Cyr (1999), os estudos reológicos normalmente negligenciam a reatividade do cimento durante este período, considerando a suspensão como não reativa.

Entretanto, sabe-se que no período de indução, mesmo com a baixa intensidade das reações de hidratação do cimento, as propriedades reológicas mudam consideravelmente (YANG e JENNINGS, 1992; STRUBLE e LEI, 1995), como será discutido a seguir.

3.4.2 Mecanismo de consolidação do cimento

Além do fenômeno de dissolução-precipitação, descrito no Capítulo 2, a existência de forças de atração/repulsão entre as partículas de cimento durante a hidratação é de extrema importância na evolução das propriedades reológicas durante o estado fresco. A presença de cargas contrárias, negativas devidas às fases C_3S e C_2S , e positivas devidas às fases C_3A e C_4AF , geram o aparecimento de forças eletrostáticas que, juntamente com as forças de *van der Waals*, contribuem para a aglomeração das partículas de cimento logo após a mistura com a água (YOSHIOKA *et al.*, 2002), conforme esquema representado na Figura 3.9.

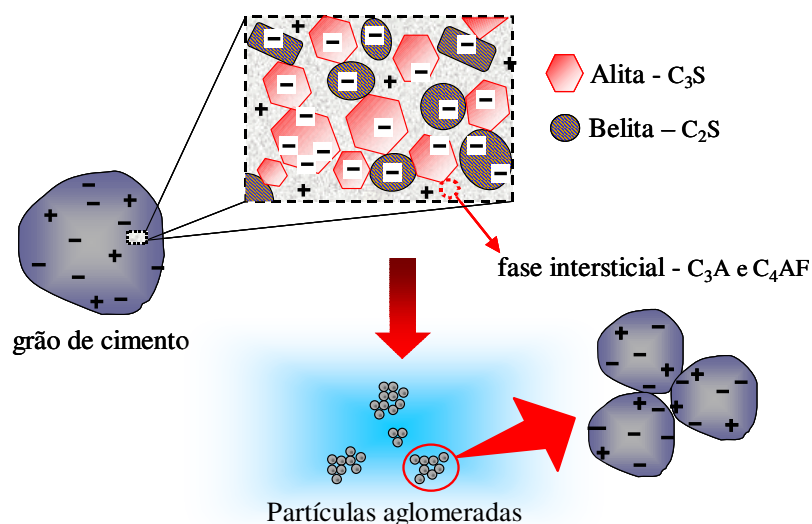


Figura 3.9 Esquema da presença de cargas elétricas na superfície das partículas de cimento resultando num sistema aglomerado.

Esta aglomeração resulta na formação de uma estrutura tridimensional de partículas de cimento na água, independentemente da relação água/cimento (MANSOUTRE, COLOMBERT e

VAN DAMME, 1999) e do tempo de hidratação, responsável pela manifestação da tensão de escoamento (SCHULTZ, 1991; BANFILL, 1993, 1994; STRUBLE e LEI, 1995).

O contato direto entre as partículas por forças eletrostáticas, ilustrado na Figura 3.9, pode ser rompido aplicando-se uma taxa de cisalhamento elevada⁸. Caso isso aconteça, diz-se que a amostra sofreu uma quebra estrutural irreversível, pois a água reagirá rapidamente em toda a superfície da partícula, hidratando a região anidra que estava em contato direto com outra partícula. Neste momento, a atração dominante entre as partículas é a força de *van der Waals*, que é mais fraca que as forças eletrostáticas, diminuindo, desta forma, a tensão de escoamento e a viscosidade (TATTERSALL e BANFILL *apud* SAAK, JENNINGS e SHAH, 2001; SCHULTZ, 1991).

As partículas aglomeradas afetam o empacotamento das partículas e, conseqüentemente, a reologia da pasta, devido à formação de aglomerados de tamanho efetivo maior, sendo geralmente porosos, resultam em maior consumo de água. Além disso, as partículas de cimento aglomeradas aprisionam parte da água dentro destes flocos (SCHULTZ, 1991). Esses fatores contribuem para a diminuição da distância de separação entre as partículas (IPS), podendo resultar em um comportamento pseudoplástico sob baixas taxas de cisalhamento, devido à ruptura destes aglomerados, ou uma dilatância sob altas taxas, devido ao menor deslocamento relativo entre as partículas.

À medida que a hidratação do cimento prossegue, as forças de aglomeração aumentam, principalmente pelo aumento da força iônica e pela formação dos produtos hidratados. O aumento da quantidade de íons Ca^{2+} , proveniente da dissolução, principalmente, do C_3S nas primeiras horas, além de ser o componente fundamental nas reações químicas de hidratação do cimento, comprime a espessura e modifica o potencial da dupla camada elétrica dos silicatos anidros e do C-S-H, invertendo a carga da mesma, conforme Figura 3.10 e Figura 3.11 (VIALIS-TERRISSE, NONAT e PETIT, 2001).

⁸ Segundo Schultz (1991), uma taxa de cisalhamento é considerada elevada no intervalo de 700-1150 s^{-1}

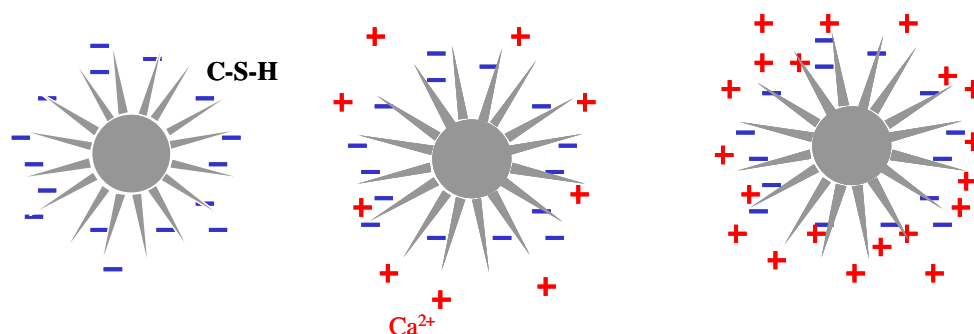


Figura 3.10 Adsorção dos íons Ca^{2+} na superfície do C-S-H modificando a sua carga na superfície.

Conforme a Figura 3.11, com baixa concentração de Ca^{2+} as camadas de silicatos são ionizadas parcialmente como grupo SiO^- , estando a solução nestas condições bem dispersa, pois o potencial zeta é muito negativo (≤ -30 mV). Uma forte coagulação ocorre em concentrações entre 1 e 10 mmol/L de Ca^{2+} na qual o potencial zeta é baixo, sendo atingido o ponto isoelétrico quando a concentração de Ca^{2+} chega a 2mmol/L (VIALIS-TERRISSE, NONAT e PETIT, 2001).

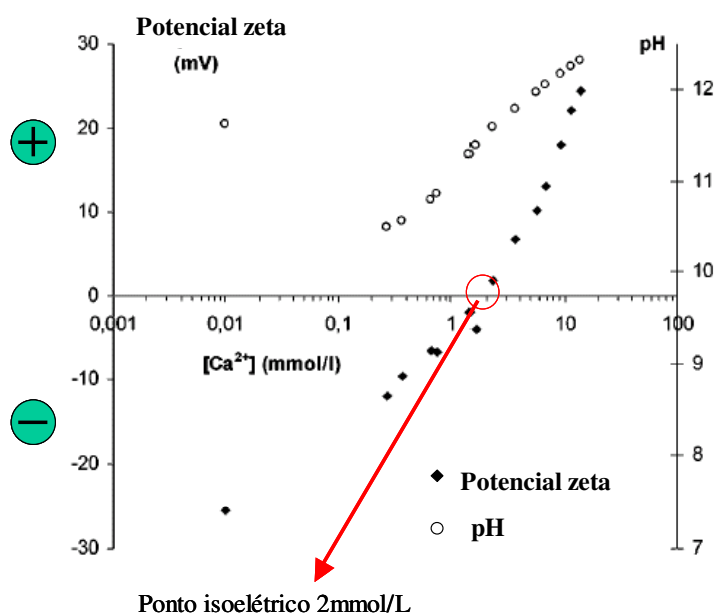


Figura 3.11 Evolução do potencial zeta do C-S-H em função da concentração de íons Ca^{2+} na solução, assim como a variação do pH da solução (VIALIS-TERRISSE, NONAT e PETIT, 2001).

Com concentração de Ca^{2+} inferior a 2 mmol/l, estes íons neutralizam parcialmente as cargas negativas, resultando em um potencial menos negativo, conforme esquema ilustrativo mostrado na Figura 3.10 e resultados obtidos por Viallis-Terrisse, Nonat e Petit (2001) na Figura 3.11.

Um aumento da concentração de Ca^{2+} inverte o sinal da carga na superfície do C-S-H de negativo para positivo, devido à adsorção deste íon superar a quantidade de carga negativa. Quando a concentração atinge o valor de saturação do hidróxido de cálcio (22 mmol/L, $\text{pH} > 12$), há maior ionização da superfície. Este excesso de carga positiva é compensado pela concentração de OH^- presente na camada difusa (NACHBAUR *et al.* *apud* VIALIS-TERRISSE, NONAT e PETIT, 2001).

Juntamente com o Ca^{2+} , os íons Na^+ e K^+ , aumentam a força iônica do sistema, comprimindo ainda mais a dupla camada elétrica, e, conseqüentemente, intensificando o fenômeno de aglomeração (NACHBAUR *et al.*, 1998).

Numa suspensão cimentícia há que se considerar ainda que as forças de aglomeração modificam-se com as reações químicas de hidratação devido à mudança morfológica e química da superfície das partículas pela formação da etringita e, principalmente, do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (TATTERSALL e BANFILL *apud* SAAK, JENNINGS e SHAH, 2001). Devido à elevada área específica destes hidratos, o IPS entre as partículas diminui (conforme Equação 3.3), aglomerando ainda mais as partículas, e resultando em uma estrutura coagulada.

Ao correlacionar a mudança reológica em função do tempo com as reações de hidratação descritas no Capítulo 2, pode-se resumir o fenômeno de consolidação de materiais cimentícios da seguinte maneira:

(i) Inicialmente, o balanço entre as forças de atração e repulsão gera uma floculação das partículas mecanicamente reversível, isto é, as partículas podem se dispersar pela aplicação de um esforço mecânico, embora voltem a flocular após um intervalo de tempo, isto é, a estrutura é reversível (JIANG, MUTIN e NONAT, 1995; YANG, NEUBAUER e JENNINGS, 1997; LEI e STRUBLE, 1997; NACHBAUR *et al.*, 2001). Este comportamento pode ser observado durante os estágios I e II da Figura 2.1 do Capítulo 2 (dissolução inicial e período de indução), e é durante este período que a pasta, argamassa ou concreto são manuseados e aplicados;

(ii) Com a evolução da hidratação, a formação de hidratos próximos aos pontos de contato entre as partículas aumenta a parcela da força *van der Waals*, mesmo com pouco hidrato formado, resultando numa coagulação das partículas de cimento que é mecanicamente irreversível.

A transição entre os fenômenos de floculação e coagulação, segundo alguns autores, coincide com o início da pega, conhecido, também, como rigidificação da estrutura (JIANG, MUTIN e NONAT, 1995), mas isso é contestado por outros autores (NACHBAUR *et al.*, 2001; WINNEFELD

e HOLZER, 2003). Em engenharia, este fenômeno pode ser observado pelo aumento de consistência normalmente medido pela perda de abatimento em concretos (*slump*) e pela diminuição do índice de consistência em argamassas medida na mesa de consistência.

A transição do estado de floculação/coagulação pode ser alterada com adição de polímeros. Alguns são adicionados com essa finalidade, como os aceleradores e retardadores de pega. Os polímeros utilizados em argamassas colantes modificam a cinética de hidratação, como mostrado no Capítulo 2 e, conseqüentemente, a consolidação de pastas cimentícias, como apresentado a seguir.

3.4.3 Influência dos polímeros celulósicos e látices poliméricos no comportamento reológico de materiais cimentícios

Os éteres de celulose e os látices poliméricos interagem com os materiais cimentícios desde os primeiros instantes da mistura. Durante as primeiras horas a influência destes polímeros nas reações de hidratação do cimento é pequena, apesar de haver significativa alteração das propriedades no estado fresco.

- **Éteres de celulose**

Os éteres de celulose formam um gel, aumentando a viscosidade da fase aquosa, através dos fenômenos de adsorção e associação, citados no item 2.2.3 do Capítulo 2 (KHAYAT, 1998). Em altas concentrações pode ocorrer o entrelaçamento das cadeias que, sob baixas tensões de cisalhamento, causam um aumento na viscosidade aparente, resultando em um comportamento reopéxico (KHAYAT, 1998; KONTOGIORGOS *et al.*, 2006). Em altas tensões de cisalhamento as cadeias podem se alinhar ao fluxo, diminuindo a viscosidade, manifestando um comportamento pseudoplástico (GHIO, MONTEIRO e DEMSETZ, 1994; CLASEN e KULICKE, 2001; KHAYAT, 1998).

Devido ao aumento da viscosidade da fase aquosa, tais aditivos são denominados agentes espessantes ou modificadores de viscosidade, sendo seu efeito proporcional à massa molecular do polímero (EDMEADES e HEWLETT *apud* SILVA, 2001).

O aumento na viscosidade confere à fase líquida uma capacidade de manter em suspensão as partículas de cimento e agregado, reduzindo o risco de segregação e exsudação, que são indesejáveis em concretos auto-adensáveis para aplicação submersa, pisos auto-nivelantes, concreto projetado, pastas de cimento para poços de perfuração de petróleo, argamassas colantes, argamassas de rejunte e argamassas de revestimentos, dentre outros.

Quando o aumento na viscosidade da fase aquosa for considerado excessivo para determinada aplicação, podem ser necessários aditivos dispersantes ou um aumento na relação água/cimento para aumentar a fluidez dos materiais (KHAYAT, 1998). Entretanto, Ghio, Monteiro e Demsetz (1994) afirmam que nem sempre os aditivos dispersantes são eficazes para este fim, devido à possibilidade de interação entre os aditivos.

Além de diminuir a taxa de hidratação, como verificado no Capítulo 2, a presença do polímero celulósico aumenta os tempos de indução e de consolidação das pastas de cimento (OHAMA, 1998; KHAYAT, 1998; PERSCHARD *et al.*, 2004; POURCHEZ *et al.*, 2006_a; SILVA, 2001), e modificam a morfologia dos hidratos formados nos primeiros minutos de hidratação, como visto por Silva e Monteiro (2006) e mostrado na Figura 2.7 do Capítulo 2.

Recentemente Kong, Bike e Li (2006) demonstraram que o polímero pode ter também um efeito sobre a aglomeração das partículas de cimento, uma vez que ele adsorve na superfície dos grãos de cimento, dificultando por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de atuação das forças de *van der Waals*, manifestando, assim, um efeito de dispersante estérico. Isso é ilustrado na Figura 3.12.

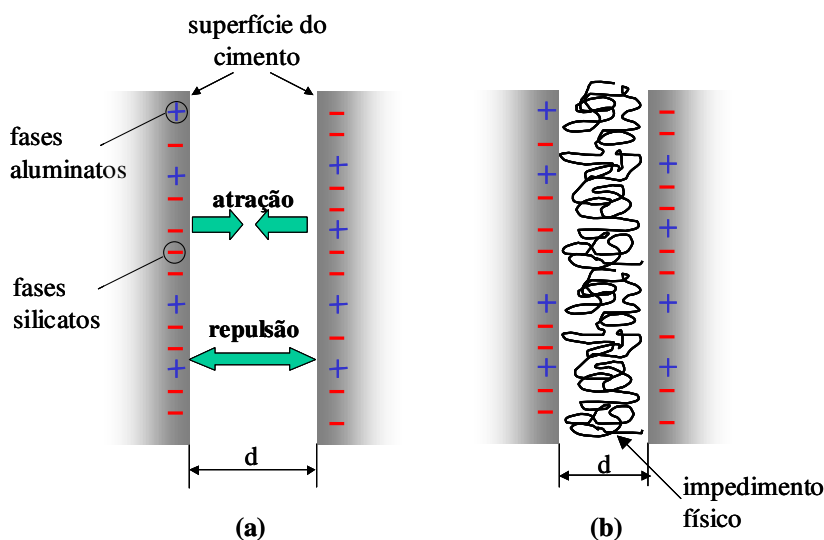


Figura 3.12 Esquema ilustrativo da superfície de duas partículas de cimento distantes de uma distância d em meio aquoso, sem (a) e com adição de um polímero celulósico (b).

A modificação no comportamento reológico de pastas e argamassas na presença dos éteres de celulose deve-se, também, à incorporação de ar promovida durante a mistura com água (MAILVAGANAM *apud* SILVA, 2001; OHAMA, 1998) e, a maior viscosidade da água ajudar na retenção dessas bolhas de ar.

Além dos fatores já comentados, o efeito lubrificante deste tipo de polímero, pouco explorado na literatura de materiais cimentícios, promove um deslizamento entre as demais partículas da argamassa, reduzindo o atrito entre as mesmas. Este efeito é explicado pela maior viscosidade da fase aquosa, pela presença das cadeias poliméricas e das bolhas de ar (CHANDRA e OHAMA, 1994). Póvoas (2005) constatou uma redução do atrito entre as partículas de areia ao avaliar argamassas colantes com HEC sob escoamento por compressão axial, comprovado pelas menores cargas de compressão máxima quando comparadas às argamassas puras.

Perante o exposto, pode-se compreender que o efeito dos éteres de celulose no comportamento reológico dos materiais cimentícios é devido não somente a uma modificação de viscosidade da fase aquosa, como também às alterações físicas. Por outro lado, as reações químicas de hidratação do cimento são pouco afetadas nas primeiras horas de hidratação, como visto no Capítulo 2.

Desta forma, o mecanismo que descreve a interação cimento e polímeros celulósicos ainda não está totalmente esclarecido, necessitando de um entendimento com base no efeito sinérgico dos fenômenos físico-químicos durante a hidratação do cimento e a alteração no comportamento reológico.

- **Látices poliméricos**

Em meio aquoso, os látices poliméricos retardam a cinética de hidratação do cimento tanto por interações de natureza física como química, resultando em um aumento no período de indução e na diminuição da taxa de reação no período de aceleração, como discutido no Capítulo 2.

Do ponto de vista reológico, assume-se que a presença dos látices torna os materiais à base de cimento mais fluidos (“trabalháveis”) devido ao efeito de rolamento proporcionado pelas partículas poliméricas e à presença de ar incorporado, além de uma contribuição na dispersão das partículas devido ao tensoativo normalmente adicionado a estes polímeros (OHAMA, 1998; SU, BIJEN e LARBI, 1995). Como consequência, para uma mesma consistência, uma redução significativa da relação água/cimento tem sido verificada em estudos que utilizaram estes polímeros e, conseqüentemente, um ganho nas resistências mecânicas (OHAMA, 1998; BARLUENGA e HERNANDEZ-OLIVARES, 2004).

As partículas poliméricas envolvem parcialmente os grãos de cimento e as novas superfícies hidratadas, reduzindo a taxa de dissolução das fases anidras (OHAMA, 1998), verificado por Silva e

Monteiro (2006) por microscopia de transmissão de raios X moles em meio altamente diluído (Figura 2.4). Desta forma, a presença do EVA afeta o fenômeno de aglomeração das partículas de cimento por diversos fatores: por impedir a aproximação entre as partículas de cimento; alteração da força iônica do sistema por dificultar a dissolução das fases anidras e interação química com os íons Ca^{2+} .

Havendo interação química do cimento com os látices poliméricos já nos primeiros minutos de hidratação, com conseqüente alteração no desenvolvimento da microestrutura desde os primeiros instantes de mistura com a água conforme demonstrado no Capítulo 2, é de se esperar que haja também alteração no comportamento reológico desses sistemas. Entretanto, estudos dedicados à elucidação deste tema não são freqüentes.

Allan (1997) avaliou grautes modificados com látex de estireno butadieno (SBR) e observou que a sua viscosidade foi superior ao graute sem polímero. Sob alta taxa de cisalhamento constante, o sistema modificado apresentou um aumento da viscosidade com o tempo, comportamento típico de um material reopéxico. Isso foi atribuído a uma interação do polímero com cimento.

Atzeni, Massidda e Sanna (1989) ao avaliarem pastas com polímero vinílico observaram que a presença deste polímero causou um enrijecimento da pasta cimentícia, resultando em aumento da tensão de escoamento do sistema. Os autores afirmaram que este comportamento ocorreu devido à baixa energia aplicada durante a mistura dos materiais. A mistura da pasta foi realizada manualmente, não sendo suficiente para dispersar o sistema. Por outro lado, na argamassa, misturada com alta velocidade, a tensão de escoamento diminuiu. Outra hipótese provável não levantada pelos autores é a menor quantidade de ar incorporado durante a mistura manual.

Os látices poliméricos modificam outras propriedades dos materiais à base de cimento no estado fresco: melhora na resistência à exsudação e segregação, devido ao efeito hidrofílico, à incorporação de ar e ao efeito da redução de água pela presença do tensoativo (OHAMA, 1984). Esta melhora ocorre, também, devido à melhor dispersão das partículas de cimento (SU, 1995). O caráter hidrofílico das cadeias poliméricas confere maior retenção de água (OHAMA, 1998).

Diferentemente dos polímeros celulósicos, o conhecimento da influência dos látices poliméricos no comportamento reológico de materiais cimentícios é limitado, necessitando de maior investigação.

3.5 Técnicas de caracterização reológica aplicadas à suspensão de Cimento

Existem diferentes técnicas para caracterização reológica. Dentre elas, as mais utilizadas para materiais à base de cimento a reometria rotacional (ensaio de fluxo e oscilatório), a técnica *creep-recovery* e os ensaios tradicionais como cone de *Marsh*, *Vane test* e *mini-slump*, dentre outros. Devido à complexidade dos fenômenos reológicos e às diferentes solicitações as quais os materiais cimentícios são submetidos, a sua caracterização reológica requer uma associação de técnicas complementares.

Por exemplo, as argamassas colantes sofrem um cisalhamento durante a aplicação, necessitando de ensaios de fluxo para simular esta situação. Posteriormente, passa por um esmagamento durante o assentamento da placa cerâmica, que poderia ser simulado com um ensaio de *squeeze-flow*. Para avaliar a reologia da argamassa colante durante a sua consolidação na parede, um ensaio oscilatório seria o mais adequado.

Desta forma, além dos ensaios de fluxo e oscilatório, normalmente utilizados para materiais cimentícios, foi julgado de interesse complementá-los com outro método, pouco explorado para estes materiais, o ensaio de *squeeze-flow*. Estes métodos estão descritos a seguir.

3.5.1 Ensaio oscilatório

O ensaio oscilatório é indicado quando se pretende avaliar a cinética da hidratação do cimento sem afetar a estrutura que se forma continuamente com o tempo, graças à capacidade de aplicação de deformações pequenas, mantendo a estrutura em repouso. Este tipo de ensaio tem sido utilizado para avaliar as propriedades das pastas de cimento desde a mistura até o início de pega do cimento (SCHULTZ, 1991; PAPO e CAUFIN, 1991; SCHULTZ e STRUBLE, 1993; NACHBAUR *et al.*, 1997; NACHBAUR *et al.*, 2001; WINNEFELD e HOLZER, 2003).

A técnica consiste em submeter o material a uma deformação ou tensão senoidal obtendo-se a tensão ou deformação, respectivamente. Aplicando-se uma deformação senoidal sobre a amostra, modelizada conforme a Equação 3.6 e ilustrada na Figura 3.13, obtém-se como resposta a esta solicitação - a tensão (τ) - obtida pela Equação 3.7, também ilustrada na Figura 3.13.

$$\text{Equação 3.6 } \gamma = \gamma_0 \times \text{sen } \omega t$$

$$\text{Equação 3.7 } \tau = \tau_0 \times \text{sen}(wt + \delta)$$

onde ω é a velocidade angular, t é o tempo, γ_0 é a amplitude máxima de deformação e δ 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 ($0 < \delta < 90^\circ$).

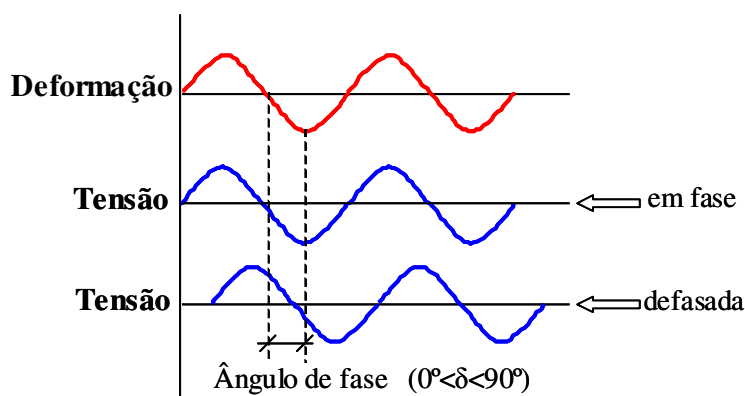


Figura 3.13 Esquema ilustrativo do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta, em fase e defasada.

Das Equações 3.6 e 3.7 o módulo G^* , denominado módulo complexo, pode ser calculado relacionando a tensão pela deformação, conforme a Equação 3.8:

$$\text{Equação 3.8 } G^* = \tau_0 / \gamma_0$$

Este módulo, por ser um número complexo, pode ser dividido em duas componentes, real e imaginária. A componente real, elástica, denominada de módulo de armazenamento (G'), segundo a Equação 3.9, e a componente imaginária, viscosa ou módulo de perda (G''), Equação 3.10.

$$\text{Equação 3.9 } G' = G^* \cos \delta$$

$$\text{Equação 3.10 } G'' = G^* \sin \delta$$

Para avaliar a viscoelasticidade de suspensões é preciso garantir que as medidas reológicas sejam realizadas na região viscoelástica linear, na qual 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 (SCHULTZ, 1991; SCHULTZ e STRUBLE, 1993; NACHBAUR *et al.*, 1997).

Esta deformação é encontrada através de um ensaio de varredura de deformação, em que se aumenta a amplitude com frequência constante, como ilustrado na Figura 3.14 (a). Traça-se um gráfico deformação \times componente elástica (G'), com escala logarítmica em ambos os eixos; a deformação crítica é o ponto onde a curva de G' começa a diminuir (Figura 3.14(b)), isto é, a estrutura se rompeu. Esta deformação então é fixada para realização dos ensaios oscilatórios.

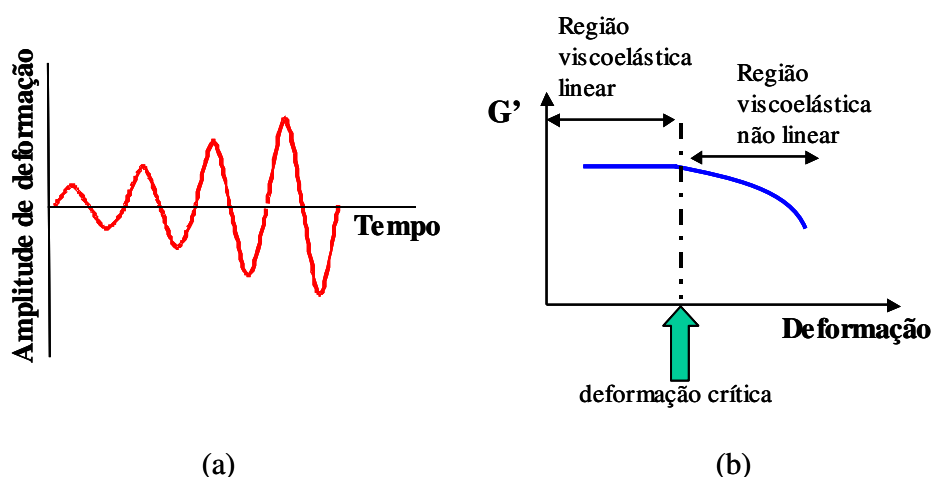


Figura 3.14 Representação esquemática do ensaio de varredura de deformação em função do tempo (a), e a metodologia para determinar a deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear (b).

Abaixo da deformação crítica as partículas permanecem unidas e são capazes de recuperar elasticamente as deformações que lhes são impostas; desta forma, a microestrutura não é afetada e o comportamento será típico de um sólido, onde o valor de G' é constante (Figura 3.14 (b)). Porém, acima desta deformação, o material escoar e passa comportar-se como líquido, onde o G' diminui.

Usualmente, a deformação crítica é apresentada como valor adimensional associado à altura da amostra, podendo ser apresentada em radianos através da relação entre o raio da placa superior, a altura de amostra (altura entre as placas paralelas) e a porcentagem de amplitude aplicada, conforme Equação 3.11.

$$\text{Equação 3.11 } \delta = \frac{\varepsilon \times h}{r}$$

onde, δ é a deformação em radianos, ε 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 indicar a deformação crítica, o ensaio de varredura de deformação com frequência constante pode estimar o valor da tensão de escoamento (τ_0) através do produto da deformação crítica pelo G' nesta deformação, conforme a Equação 3.12.

$$\text{Equação 3.12 } \tau_0 = def_{crit} \times G'$$

onde G' é o módulo elástico na deformação crítica.

Este modelo, proposto por Chen e Zukoski *apud* Schultz (1991), é uma analogia à Lei de Hooke (Equação 3.13), onde a constante de proporcionalidade é o módulo de elasticidade (E) ou módulo de *Young*.

$$\text{Equação 3.13 } \sigma = E \times \varepsilon$$

3.5.2 Ensaio de fluxo

Denominado de ensaio estático, o ensaio de fluxo 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. O comportamento reológico pode ser apresentado por curvas de tensão \times taxa de cisalhamento ou viscosidade \times taxa de cisalhamento, como mostrado na Figura 3.2 (item 3.2.1).

Existem diferentes tipos de geometria para realização deste ensaio. Dentre aquelas utilizadas para materiais cimentícios, estão as placas paralelas, os cilindros concêntricos e outros formatos, como mostra a Figura 3.15.



Figura 3.15 Tipos 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.

O ensaio de fluxo simula o comportamento do material durante o seu manuseio e aplicação e, basicamente, consiste em aplicar uma tensão ou deformação e medir a resistência do material a este esforço aplicado.

3.5.3 Ensaio de *squeeze-flow* (escoamento por compressão axial)

O trabalho pioneiro utilizando o ensaio de *squeeze-flow* em materiais cimentícios foi realizado por Min, Erwin, Jennings (1994) realizado em pastas de cimento. Seguido de Toutou, Roussel, Lanos (2005) em argamassas de extrusão, Cardoso, Pileggi e John (2005) em argamassas de revestimento. Póvoas (2005) e Costa (2006) utilizaram o método com argamassas colantes.

Esta técnica baseia-se na medida do esforço necessário para a compressão axial de uma amostra cilíndrica assentada entre duas placas paralelas, conforme esquematizado na Figura 3.16. É um ensaio de fácil execução, que oferece repetibilidade (KOLENDA *et al.*, 2003; CARDOSO, PILEGGI e JOHN, 2005), e fornece resultados de carga em função do tempo e do deslocamento.

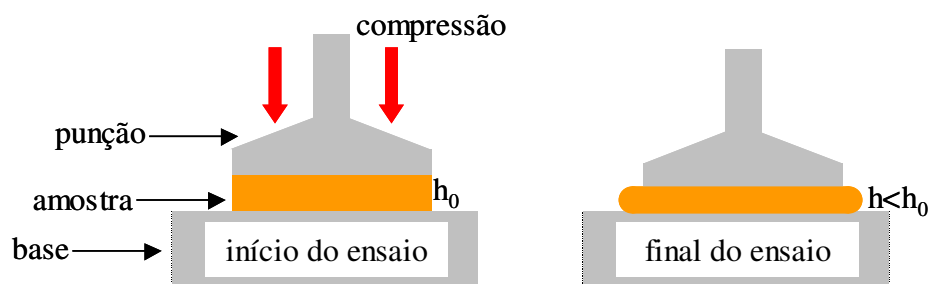


Figura 3.16 Representação esquemática do ensaio reológico de *squeeze-flow* identificando a condição de início e fim do ensaio (CARDOSO, PILEGGI e JOHN, 2005).

O princípio fundamental do método de *squeeze-flow* 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 ($D/h \gg 5$). Razões inferiores levam ao surgimento de tensões de compressão (MEETEN, 2004).

O perfil típico de uma curva (carga \times deslocamento) obtida no ensaio de *squeeze-flow*, com controle por deslocamento, apresenta três regiões bem definidas (MIN, ERWIN e JENNINGS, 1994), conforme Figura 3.17.

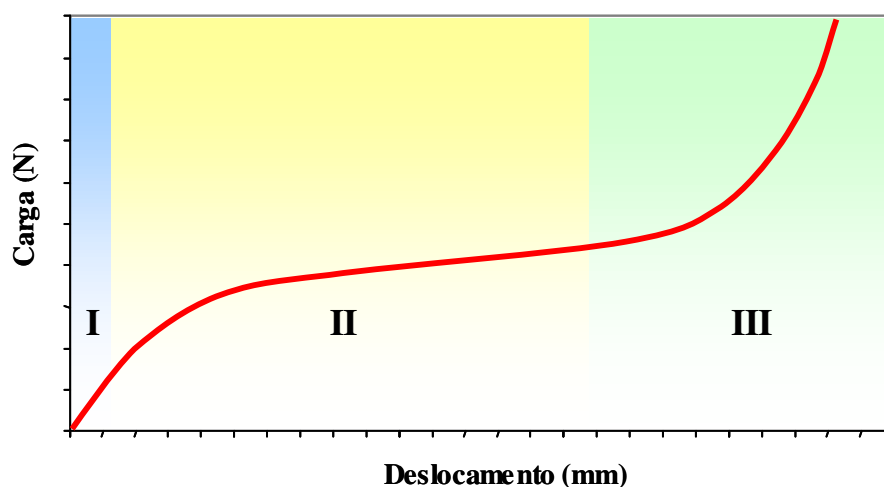


Figura 3.17 Perfil típico de uma curva carga x deslocamento de um ensaio de *squeeze-flow* com controle de deformação. A região I equivale à deformação elástica; a região II à deformação plástica ou fluxo viscoso e; a região III equivale ao enrijecimento por deformação.

No estágio I, em pequenas deformações, o material comporta-se como um sólido, apresentando deformação elástica linear. Materiais cimentícios neste estágio, possivelmente apresentariam problemas de fissuração ainda no estado fresco devido à recuperação elástica após a retirada do esforço, na prática, esse estágio equivale ao desempenho de argamassas de revestimento, por exemplo.

No estágio seguinte, o material se deforma consideravelmente com reduzido incremento na força aplicada, relacionado à deformação plástica ou fluxo viscoso. Este é o período apropriado para aplicação de materiais cimentícios.

No terceiro e último estágio, a força necessária para esmagar o material aumenta consideravelmente, denominado enrijecimento por deformação. 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* pode gerar os parâmetros reológicos fundamentais, como viscosidade e tensão de escoamento. A viscosidade elongacional (η_B) é calculada conforme a Equação 3.14 (STEFFE, 1996).

$$\text{Equação 3.14 } \eta_B = \frac{\sigma_B}{\dot{\varepsilon}} = 2L \left[h_0 - \frac{(vt)}{\sqrt{\pi}R^2} \right]$$

onde σ_B é a tensão, $\dot{\varepsilon}$ é a taxa de deformação elongacional, L é a carga, h_0 é a altura inicial da amostra, v é a velocidade do punção, t é o tempo e R é o raio do punção.

Para determinar a tensão de escoamento, primeiramente os dados de carga são transformados em tensão, dividindo-se a carga pela área do punção. A parte inicial da curva tensão \times deformação é ampliada para se determinar a transição entre o estágio I (elástico) para o estágio II (plástico), conforme proposto por Cardoso, John e Pileggi (*). O ponto exato da transição entre os dois estágios pode ser relacionado com a tensão de escoamento do material, que pode então ser calculada através de um artifício geométrico. Este procedimento consiste em se determinar a intersecção da extrapolação linear das curvas dos estágios I e II, como ilustrado na Figura 3.18. A figura mostra o resultado obtido para a pasta de referência utilizada na presente pesquisa, após 15 minutos de hidratação do cimento.

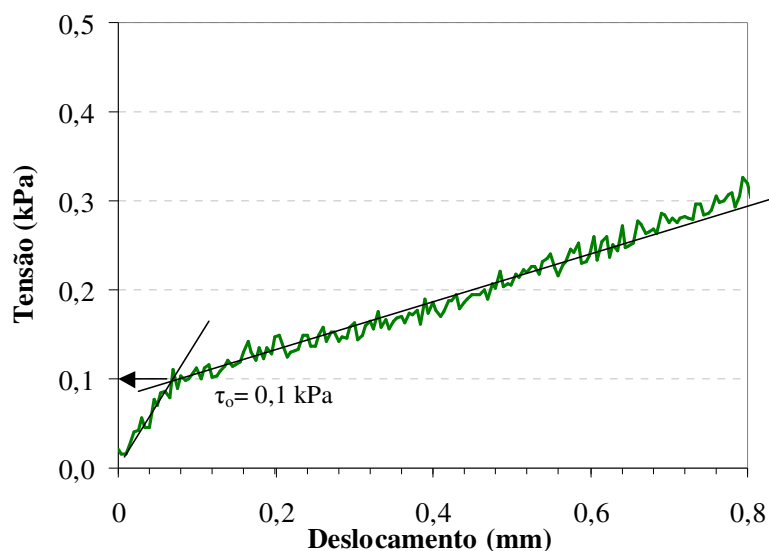


Figura 3.18 Procedimento geométrico adotado para determinar a tensão de escoamento no ensaio de *squeeze-flow*. Região inicial da curva tensão \times deslocamento da pasta de referência com 15 minutos de hidratação.

Os resultados das curvas de carga \times deslocamento e carga \times tempo são suficientes para a compreensão da natureza reológica dos materiais, através, principalmente, dos perfis das curvas e dos níveis de carga atingidos.

3.6 Procedimento Experimental

Tendo em vista o exposto, com o intuito de compreender os comportamentos reológicos de pastas de cimento de referência e modificadas com os polímeros MHEC e EVA simulando diferentes condições de aplicação, as diferentes técnicas apresentadas na Tabela 3.2, foram empregadas nesta pesquisa.

Tabela 3.2 Descrição dos ensaios reológicos, dos equipamentos e dos parâmetros determinados

Equipamento	Ensaio	Parâmetros determinados
Reômetro AR 2000	Oscilação: Varredura de deformação (frequência constante)	deformação crítica e tensão de escoamento
Reômetro AR 2000	Oscilação: Varredura de tempo (frequência e deformação fixas)	módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e esforço normal
Reômetro AR 2000	Oscilação: Varredura de deformação + Varredura de tempo	módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), tensão de escoamento, esforço normal e início da rigidificação do sistema
Reômetro AR 2000	Ensaio de fluxo	perfil de fluxo, tensão de escoamento, viscosidade e histerese
Prensa Instron	<i>Squeeze-flow</i>	carga máxima, tensão de escoamento, viscosidade elongacional e perfil da curva carga \times deslocamento

As variáveis independentes (variáveis de controle) desta etapa foram as mesmas adotadas no item 2.3, ou seja, o teor de polímero (em três níveis, incluindo teor 0%) e, tipo de polímeros (em dois níveis: MHEC e EVA). Os parâmetros determinados (variáveis de resposta) adotados para cada ensaio encontram-se na Tabela 3.2.

Para os ensaios reológicos de oscilação e de fluxo foi utilizado um reômetro de tensão controlada modelo AR 2000 (TA Instrument), ilustrado na Figura 3.19, com as características listadas na Tabela 3.3.

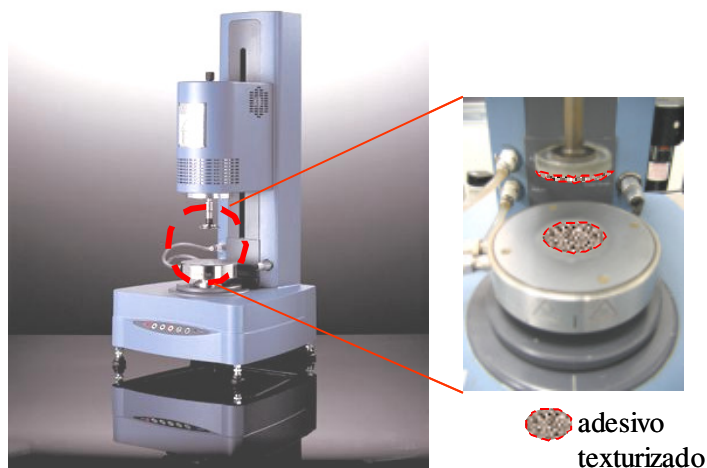


Figura 3.19 Reômetro rotacional AR2000 e ampliação da geometria de placas paralelas com desenho esquemático do adesivo texturizado utilizado.

Tabela 3.3 Características do reômetro de tensão controlada

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

Este reômetro possui uma célula de carga na placa inferior (estacionária) que possibilita medidas de esforço normal durante todo ensaio. A geometria escolhida, dentre as disponíveis, foi a geometria de placas paralelas, com diâmetro de 40 mm e espaçadas de 1 mm (Figura 3.20). Um adesivo texturizado foi utilizado para evitar o deslizamento da amostra na superfície das placas (Figura 3.19). Um dispositivo protetor foi utilizado para evitar evaporação da água durante o ensaio.

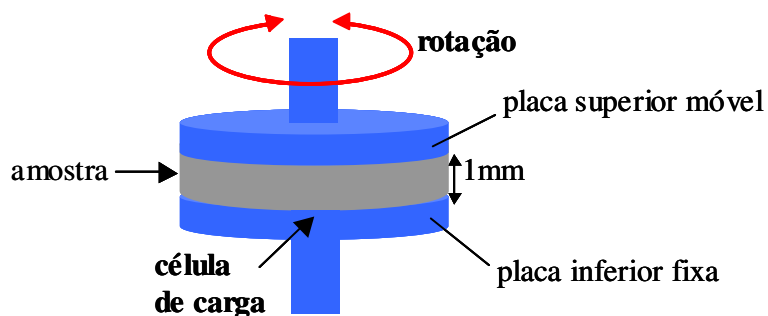


Figura 3.20 Ilustração esquemática do reômetro de placas paralelas com placa superior móvel e inferior fixa, e a presença de uma célula de carga na placa inferior.

O procedimento de mistura das pastas para realização dos ensaios reológicos de oscilação, fluxo e *squeeze-flow* foi o mesmo descrito no item 2.3.2.

Nos ensaios de oscilação e fluxo, logo após a mistura dos materiais, uma alíquota de aproximadamente 1,5 ml da pasta foi colocada no reômetro e submetida a um esmagamento entre as placas paralelas, até atingir o espaçamento de 1 mm, resultando num esforço de compressão (positivo) que foi detectado pela célula de carga. Todas as pastas começaram com a mesma leitura de carga inicial, fixando-se eletronicamente o valor deste esforço como zero antes de se iniciar o ensaio. Todos os ensaios reológicos tiveram início 15 minutos após a mistura dos materiais secos com a água.

O *squeeze-flow* foi realizado em uma máquina universal de ensaios INSTRON (modelo 5569), com deslocamento controlado, utilizando-se células de carga de 10 N e 1000 N, localizada no Laboratório de Microestrutura da USP. Escolheu-se uma base rígida de aço inox, uma punção também de aço inox de diâmetro de 25,4 mm, e anéis de PVC com dimensões de 50 mm de diâmetro e 10 mm de altura, que foram usados como moldes.

Após a mistura dos materiais, as pastas foram moldadas preenchendo-se os anéis de PVC, foram adensadas com uma espátula através da aplicação de 20 golpes, e foram rasadas com uma régua de alumínio, com movimento do centro para as bordas. Um anteparo (anel de PVC coberto com um papel filtro, de filtragem lenta) foi colocado sobre o disco de aço inox para evitar evaporação da água de amassamento. O ensaio foi realizado aos 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos contados a partir do contato do cimento com a água, ou até exceder o valor máximo da célula de carga. Foram realizados ensaios em 2 amostras para cada pasta de cimento.

3.6.1 Ensaios oscilatórios

Foram realizadas três repetições para cada ensaio.

a) Varredura de deformação com frequência constante

O ensaio de varredura de deformação foi realizado aos 15 minutos de hidratação para determinar a deformação crítica das pastas de cimento de referência e modificadas com os polímeros MHEC e EVA. Este ensaio foi realizado variando-se a amplitude de deformação de 10^{-5} a 10^{-1} com frequência constante de 1 Hz, conforme ilustrado na Figura 3.21.

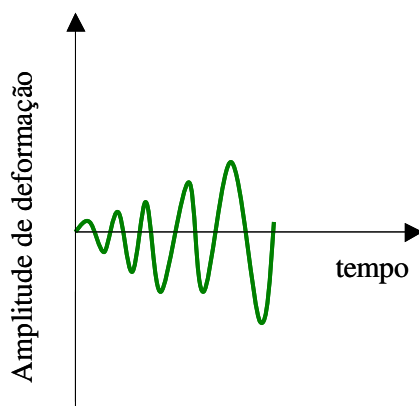


Figura 3.21 Ensaio de varredura de deformação variando-se a amplitude de 10^{-5} a 10^{-1} com frequência constante de 1 Hz.

A deformação crítica foi determinada no ponto antecedente ao ponto onde o valor de G' reduz 10%, como mostra a Figura 3.22.

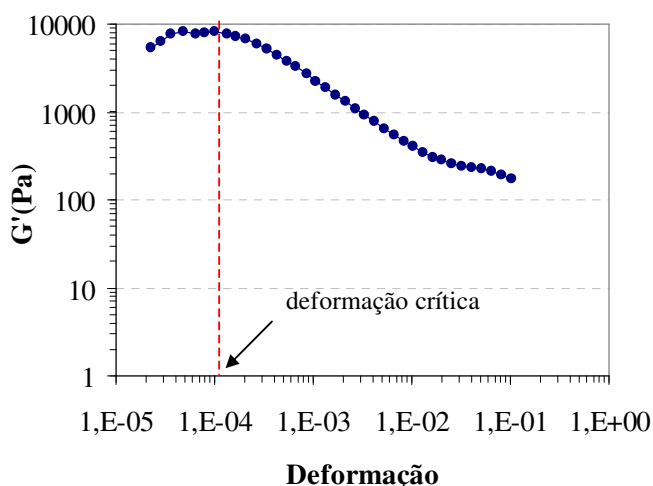


Figura 3.22 Componente elástica (G') em função da deformação obtida a partir do ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}) e frequência de 1 Hz. Resultado da pasta de referência aos 15 minutos de hidratação. Deformação crítica no ponto anterior ao ponto onde o valor de G' reduz 10%.

b) Varredura de tempo com frequência e deformação fixas

Esse ensaio visa avaliar a consolidação dos materiais sem romper a estrutura de partículas formada continuamente com o tempo, devido à aplicação de deformações pequenas, menores que a crítica, mantendo a estrutura em repouso.

Aos 15 minutos de hidratação teve início o ensaio de varredura de deformação (amplitude de 10^{-5} a 10^{-1}), para todas as pastas estarem na mesma condição inicial e, logo após, o ensaio de

varredura de tempo com deformação crítica de 10^{-4} e frequência de 1 Hz em função do tempo, conforme esquematizado na Figura 3.23.

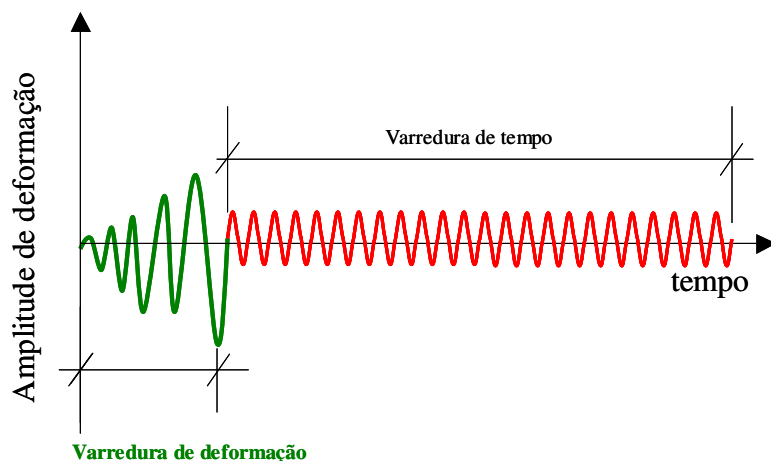


Figura 3.23 Ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}) e frequência de 1 Hz, seguido de ensaio de varredura de tempo com deformação de 10^{-4} e frequência de 1 Hz.

O tempo de ensaio foi diferente para cada pasta estudada devido à manifestação do efeito de escorregamento (*wall slip*), no qual a placa superior perde a adesão com a pasta. Este ponto foi definido quando o valor de G' , primeiramente, apresentou um aumento intenso seguido de uma queda. Esta mesma limitação foi observada por Winnefeld e Holzer (2003).

c) Ensaio de varredura de deformação intercalados com ensaios de varredura de tempo

Este ensaio foi utilizado para avaliar a reversibilidade dos fenômenos de aglomeração nas pastas cimentícias puras e modificadas, conforme metodologia adotada por Nachbaur *et al.* (1997, 2001). Primeiramente foi realizado um ensaio de varredura de deformação (amplitude de 10^{-5} a 10^{-1}) com frequência de 1 Hz e, logo após, iniciou-se o ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz) constantes, durante 30 minutos. Passado este tempo, um novo ensaio de varredura de deformação foi realizado e assim sucessivamente, até completar 7 ciclos de varredura de tempo de 30 minutos. Este ensaio é similar ao proposto por Nachbaur *et al.* (1997; 2001) e esquematizado na Figura 3.24.

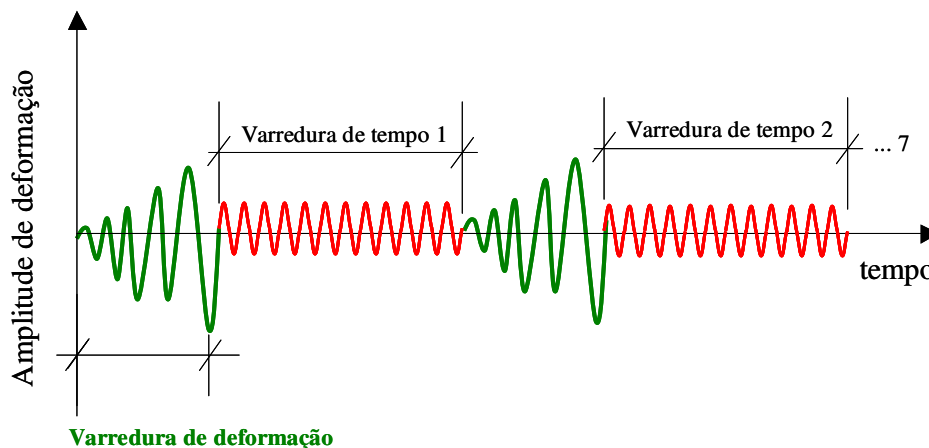


Figura 3.24 Esquema ilustrativo do ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1} com frequência de 1 Hz) (ensaios de 1 a 7, ilustrados os 2 passos iniciais), intercalados com ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz) constantes.

3.6.2 Ensaio de fluxo

Esse ensaio visa avaliar o material em condições de escoamento de baixas a altas taxas de cisalhamento, e foi realizado através de um ensaio de rampa com aceleração de 0 a 100 s^{-1} em 2 minutos e, imediatamente depois, uma desaceleração até 0, em mais 2 minutos. Os ciclos de cisalhamento foram realizados em tempos pré-definidos de 15 e 60 minutos, utilizando-se uma amostra para cada tempo. Foram realizadas 2 repetições para cada amostra. A tensão de escoamento foi determinada por extrapolação da curva ascendente até taxa de cisalhamento igual a zero, e a viscosidade pela razão entre tensão e taxa de cisalhamento.

3.6.3 Ensaio de *squeeze-flow*

O ensaio de *squeeze-flow* foi realizado para avaliar as características de escoamento das pastas sob fluxo confinado. A metodologia utilizada nesta pesquisa consistiu em comprimir a pasta com velocidade controlada de 0,05 mm/s até a mesma deformar 3,5 mm, conforme esquematizada na Figura 3.25.

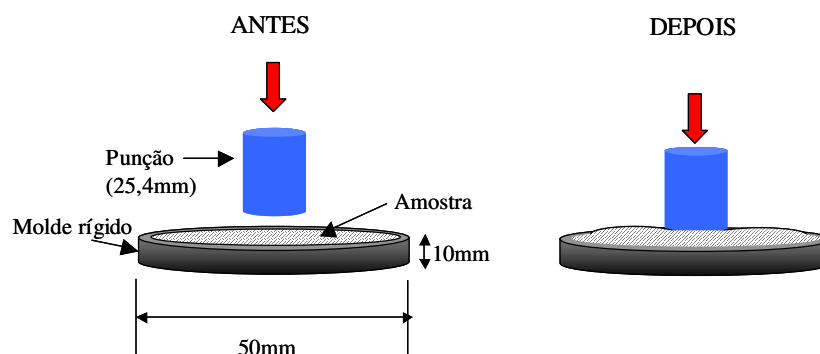


Figura 3.25 Ilustração esquemática do ensaio de *squeeze-flow*. A pasta é comprimida até atingir 3,5 mm de penetração com velocidade de 0,05 mm/s.

Os dados de carga, deslocamento e tempo foram coletados e registrados pelo *software* do equipamento numa taxa de 10 pontos por segundo. Todos os ensaios foram realizados segundo o conceito de compressão simples controlada por deslocamento.

A viscosidade elongacional (η_B) foi calculada conforme Equação 3.14 (STEFFE, 1996) e a tensão de escoamento através de um método indireto, adotado por Cardoso, Pileggi e John (*), determinando-se o ponto de intersecção da extrapolação linear das curvas do estágio I e II da Figura 3.17, citado no item 3.5.3.

3.7 Resultados e discussões

Os resultados serão apresentados por ensaio reológico comparando-se os resultados da pasta de referência com os das pastas modificadas com os polímeros MHEC e EVA.

3.7.1 Ensaios oscilatórios

a) Determinação da deformação crítica por ensaio de varredura de deformação

Os valores de deformação crítica das pastas de referência e modificadas com os polímeros MHEC e EVA, mostrados na Figura 3.26, mostram a fragilidade da estrutura formada aos 15 minutos de hidratação.

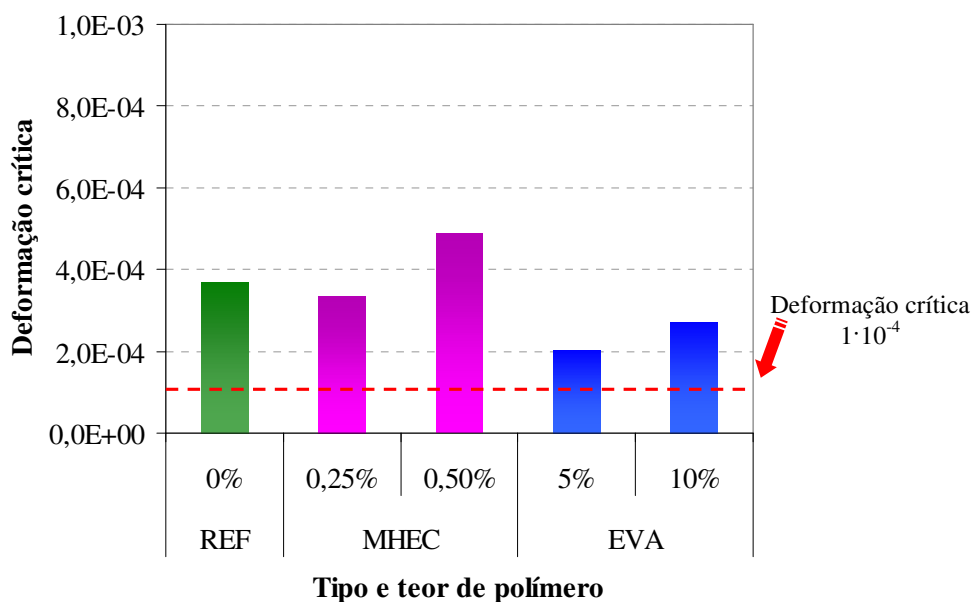


Figura 3.26 Valores de deformação crítica das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, e 5 e 10% de EVA, determinados a partir do ensaio de varredura de deformação aos 15 minutos de hidratação.

Esses valores de deformação crítica têm a influência dos processos de mistura e de esmagamento entre as placas paralelas, pois estes são realizados em aproximadamente 10 minutos, restando apenas 5 minutos de repouso antes do início do ensaio.

Estes resultados demonstram que a presença dos polímeros modifica a aglomeração das partículas de cimento, alterando as forças de atração e repulsão entre as mesmas. A menor deformação crítica obtida nas pastas com EVA indica que este polímero atua no sentido de dispersar as partículas de cimento, seja pelo seu efeito estérico ou dispersante devido aos tensoativos presentes na sua formulação.

Já no caso do MHEC, a maior diferença foi observada na pasta com maior teor, onde houve aumento da capacidade da pasta em suportar maiores deformações devido à existência de uma rede tridimensional de moléculas deste polímero, resultando na formação de um gel, conforme citado por Khayat (1998).

A deformação crítica adotada para todos os sistemas foi de $1 \cdot 10^{-4}$ (destacada na Figura 3.26), garantindo que a mesma não perturbe a estrutura que se forma com o tempo, e coerente com a literatura consultada (SCHULTZ e STRUBLE, 1993; NACHBAUR *et al.*, 1997; MANSOUTRE, COLOMBET e VAN DAMME, 1999; WINNEFELD e HOLZER, 2003).

b) Varredura de tempo com frequência (1Hz) e deformação (10^{-4}) fixas

A evolução das componentes elásticas (G') e viscosas (G'') foram determinadas em função do tempo após o ensaio de varredura de deformação, como mostra a Figura 3.27 para as pastas de referência e modificadas com o MHEC.

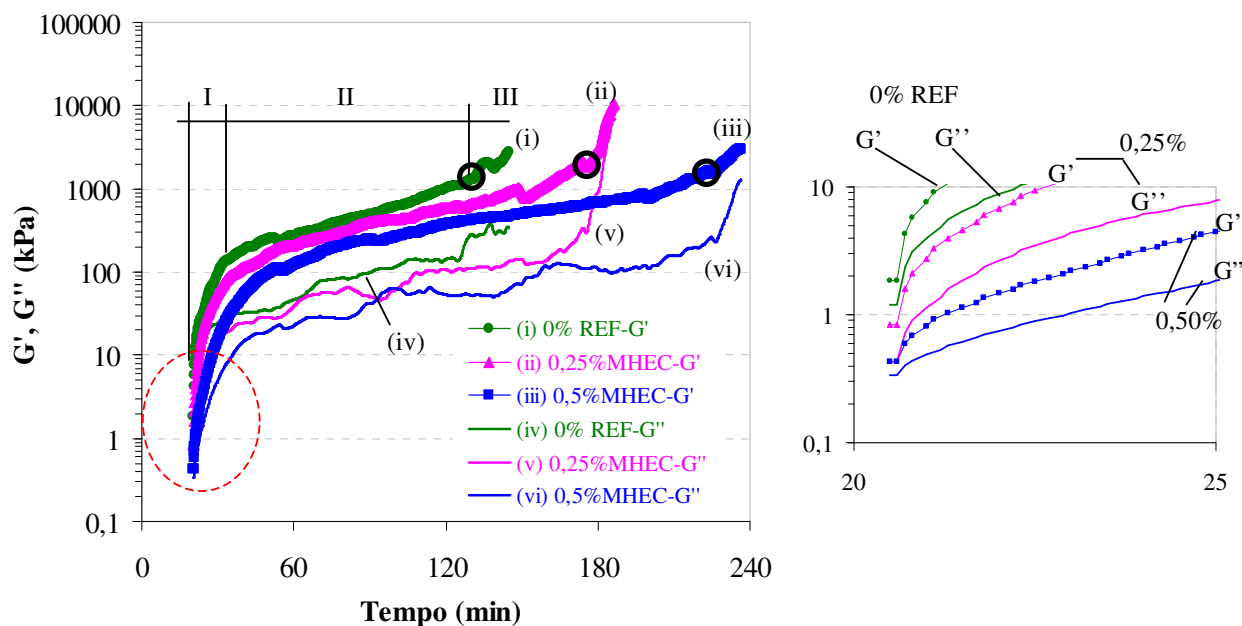


Figura 3.27 Evolução da componente elástica (G') e viscosa (G'') através do ensaio de varredura de tempo após ensaio de varredura de deformação, para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. As regiões I, II e III representam os comportamentos distintos do valor de G' na pasta de referência. Os pontos destacados nas curvas com um círculo delimitam a transição da região II para III. Ampliação dos 25 primeiros minutos.

Em presença de água, a superfície das partículas de cimento desenvolve cargas elétricas negativas nas fases C_3S e C_2S , as quais estão presentes em maior teor, e positivas nas fases C_3A e C_4AF . A presença de cargas contrárias gera o aparecimento de forças de atração eletrostáticas que, juntamente com as forças de *van der Waals*, contribuem para a aglomeração das partículas de cimento (YOSHIOKA *et al.*, 2002), resultando em uma estrutura tridimensional de partículas de cimento na água.

Esta aglomeração é intensificada pelo aumento da força iônica da suspensão com a dissolução das fases anidras (JIANG, MUTIN e NONAT, 1995; JIANG, MUTIN e NONAT, 1996; NACHBAUR *et al.*, 1998) e à formação de produtos hidratados, principalmente o C-S-H, o qual possui elevada área específica (TATTERSALL e BANFILL *apud* SAAK, JENNINGS e SHAH,

2001; SCHULTZ, 1991) e a etringita, intensificando as forças de *van der Waals*. Além disso, dependendo da quantidade de íons presentes na solução, a superfície do C-S-H pode ser positiva ou negativa, isto é, assim que ele se forma ele apresenta carga negativa, e devido à adsorção dos íons positivos sua carga muda de sinal (NACHBAUR *et al.*, 1998), contribuindo para a intensificação dos fenômenos de aglomeração.

Um reflexo direto desse fenômeno de aglomeração é o incremento na componente elástica (G') na pasta de referência (Figura 3.27) a qual inicia com valor baixo, devido ao rompimento da estrutura após ensaio de varredura de deformação, e cresce rapidamente até aproximadamente 40 minutos de hidratação (região I). Após este período, a taxa de crescimento de G' e G'' diminui, apresentando um aumento linear em relação à escala logarítmica de G . Esta diminuição na taxa de crescimento das componentes indica que, durante este período, o fenômeno de consolidação é mais lento (região II). Com aproximadamente 130 minutos de hidratação, indicado pelo círculo na Figura 3.27, os valores de G' e G'' voltam a crescer rapidamente. Este aumento intenso, segundo Banfill, Carter e Weaver (1991), Schultz e Struble (1993) e Winnefeld e Holzer (2003), ocorre devido à maior taxa de reação de hidratação.

A ampliação da região inicial do ensaio (até 25 minutos) (Figura 3.27) mostra que a pasta muda de comportamento em função do tempo de hidratação. No início, as componentes elástica e viscosa são semelhantes ($G' \approx G''$), estando as partículas dispersas, mas com a hidratação, a componente elástica aumenta significativamente ($G' \gg G''$).

Nas pastas modificadas com o polímero MHEC, os valores de G' e G'' são inferiores à pasta de referência, confirmando o efeito estérico proporcionado pelo éter de celulose ao adsorver-se na superfície de cimento (KHAYAT, 1998; LIU, ZHANG, LASKOWSKI *et al.*, 2000; SILVA, 2001; SILVA e MONTEIRO, 2006) e diminuir a atração entre as partículas.

A adição do polímero celulósico diminuiu a taxa de consolidação da pasta cimentícia e seu efeito foi proporcional ao teor adicionado. Como indicam os círculos na Figura 3.27, os valores de G' e G'' aumentam rapidamente somente a partir de partir de 180 e 220 minutos para os teores de 0,25% e 0,50% de MHEC, respectivamente. Lembrando que este aumento significativo ocorreu após 130 minutos na pasta de referência. Isto significa que a adição deste polímero prolonga o tempo de utilização das pastas de cimento, sendo este tempo proporcional ao teor adicionado.

A adição do polímero EVA diminuiu os valores de G' logo após o ensaio de varredura, mostrando seu efeito estabilizador, como mostra a ampliação do início da curva na Figura 3.28. A

taxa de consolidação da pasta modificada com 5% de EVA começa menor, devido à deposição parcial das partículas de EVA sobre os grãos de cimento, diminuindo as forças de aglomeração, mas alcança a pasta de referência com 1 hora de hidratação e, a partir deste ponto, prosseguem juntas. No caso da pasta com maior adição de EVA (10%), a taxa de consolidação foi menor, devido à maior quantidade de polímero.

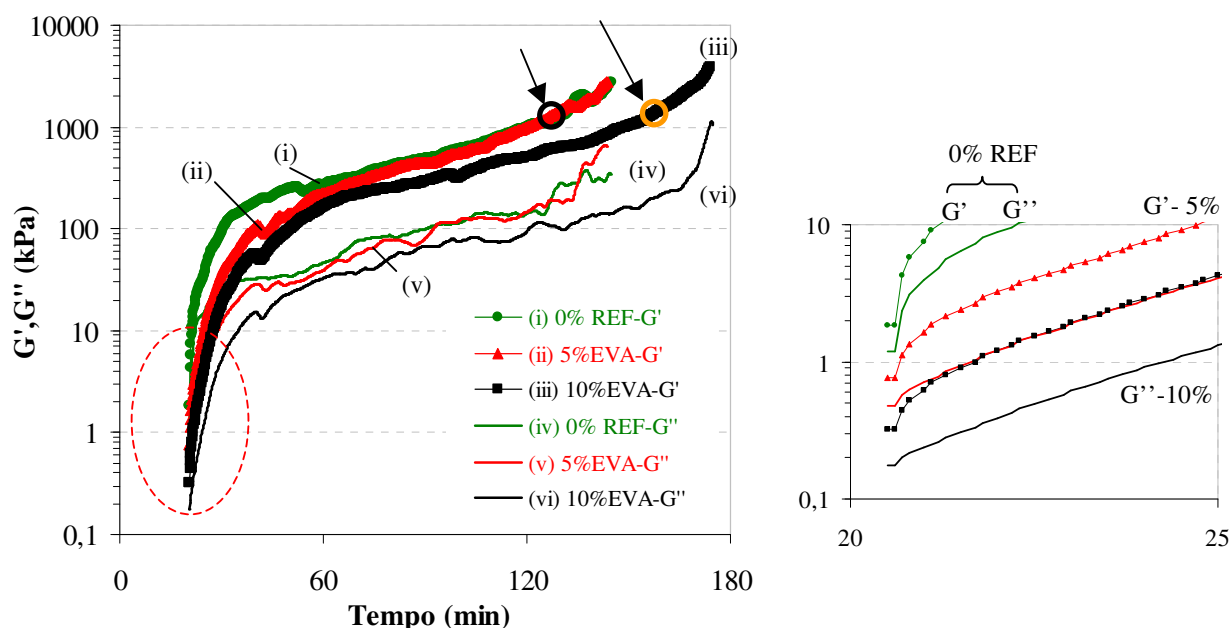


Figura 3.28 Evolução da componente elástica (G') e viscosa (G'') através de ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, após o ensaio de varredura de deformação. Os pontos destacados nas curvas com um círculo delimitam a transição da região II para III. Ampliação dos 25 primeiros minutos.

c) Varreduras de deformação intercalados com varreduras de tempo

Para avaliar a transição entre os fenômenos de aglomeração e coagulação das pastas de referência e modificadas com MHEC e EVA, foi realizada uma associação entre os ensaios de varredura de tempo e de deformação e os resultados apresentados a seguir.

• Deformação crítica em função do tempo

Os sucessivos ensaios de varredura de deformação (programa de ensaio ilustrado na Figura 3.24) possibilitaram determinar a evolução na deformação crítica ao longo do tempo, como apresentado na Figura 3.29. Como se observa, a deformação crítica inicial necessária para romper as estruturas aglomeradas e dispersar as partículas de cimento puro foi da ordem de 10^{-4} durante os 90

minutos iniciais, sendo esse valor coerente com a literatura consultada (SCHULTZ, 1991; SCHULTZ e STRUBLE, 1993; NACHBAUR *et al.*, 1997; NACHBAUR *et al.*, 2001). O aumento observado na deformação crítica a partir deste intervalo de tempo é explicado pela intensificação da aglomeração das partículas e hidratação do cimento, resultando em uma estrutura cada vez mais rígida capaz de suportar maiores deformações.

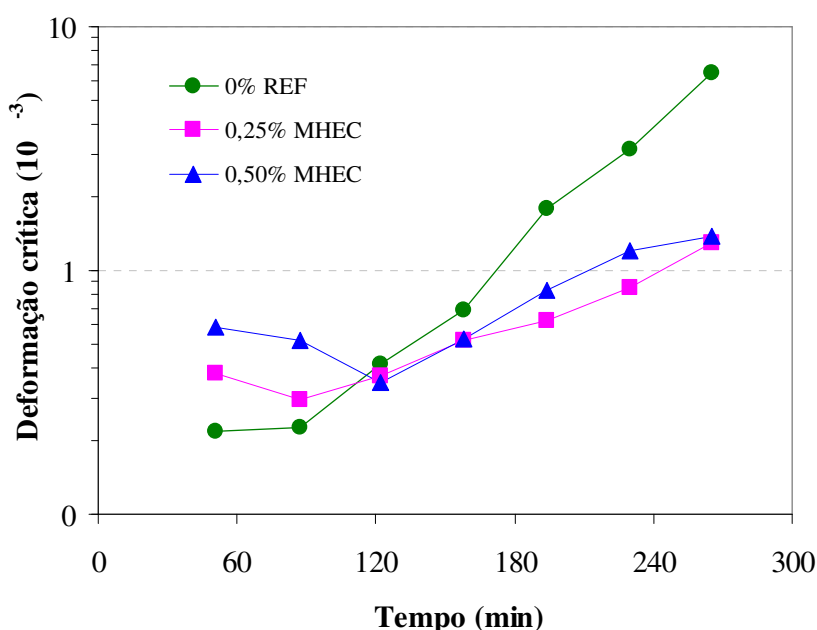


Figura 3.29 Valores de deformação crítica determinados por ensaio de varredura de deformação das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC em função do tempo de hidratação, a partir de 50 minutos.

A presença do MHEC aumentou a deformação crítica dos sistemas até aproximadamente 90 minutos de hidratação, sendo este aumento mais significativo aos 50 minutos de hidratação. A deformação crítica foi 2 e 3 vezes maior do que a pasta de referência com 0,25 e 0,50% de MHEC, respectivamente. Entretanto, a partir de 120 minutos de hidratação, a deformação crítica dos sistemas modificados passou a ser inferior à pasta de referência, devido ao retardado nas reações de hidratação na presença do polímero, atingindo valores 5 vezes menor que o da pasta de referência aos 260 minutos.

Apesar da menor deformação crítica observada nas pastas modificadas com o polímero EVA aos 15 minutos de hidratação (Figura 3.26), após 30 minutos de ensaio de varredura de tempo, a presença deste polímero elevou a capacidade do sistema em suportar maiores deformações até 90 minutos de hidratação, conforme Figura 3.30. Após este intervalo, os valores de deformação crítica

das pastas modificadas são menores, evidenciando uma ação retardadora do polímero sobre a hidratação do cimento, proporcional ao teor adicionado.

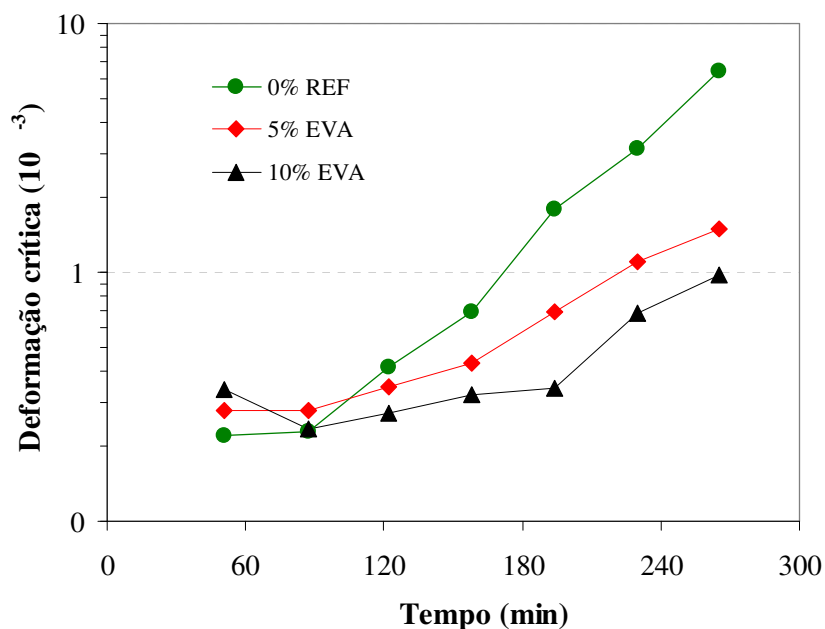


Figura 3.30 Valores de deformação crítica determinados por ensaio de varredura de deformação das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA em função do tempo de hidratação, a partir de 50 minutos.

- **Componente elástica (G') x componente viscosa (G'')**

Após cada ensaio de varredura de deformação, os primeiros valores de G' e G'' foram denominados de G' e G'' mínimos. As mesmas componentes ao final de cada ensaio de varredura de tempo serão denominadas de G' e G'' máximos.

Os valores de G'' máximos são menores que os valores de G' máximos (Figura 3.31), pois, a presença de uma estrutura tridimensional, resultante da aglomeração entre as partículas de cimento, confere a estes sistemas uma natureza mais sólida que viscosa (WINNEFELD e HOLZER, 2003). Além disso, os valores de G'' máx são semelhantes, independentes da presença e teor do polímero MHEC.

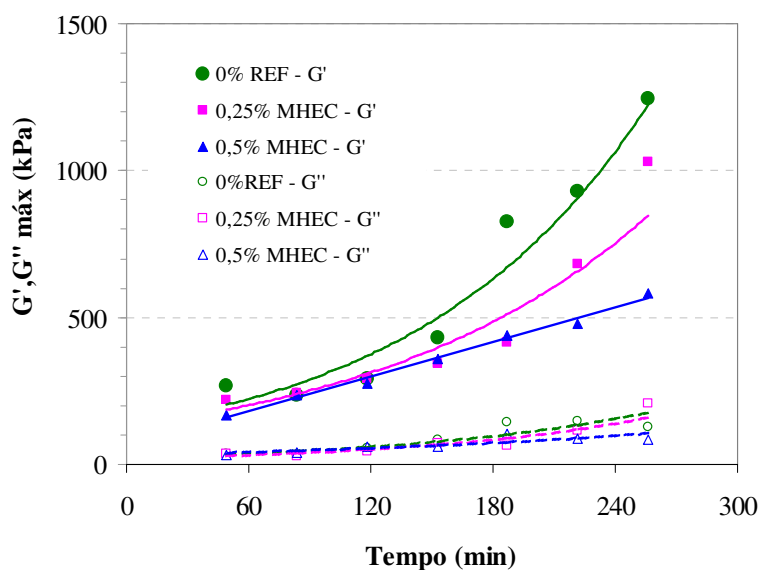


Figura 3.31 Valores de G' máximos (símbolos cheios) e G'' máximos (símbolos vazios) no final do ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC.

Os baixos valores de G' e G'' mínimos, na Figura 3.32, comparados aos valores de G' e G'' máximos, são decorrência da ruptura da estrutura pelo ensaio de varredura de deformação. Assim como visto para os valores de G'' máximos, a presença e o teor do polímero MHEC parece não afetar os valores de G'' mínimos.

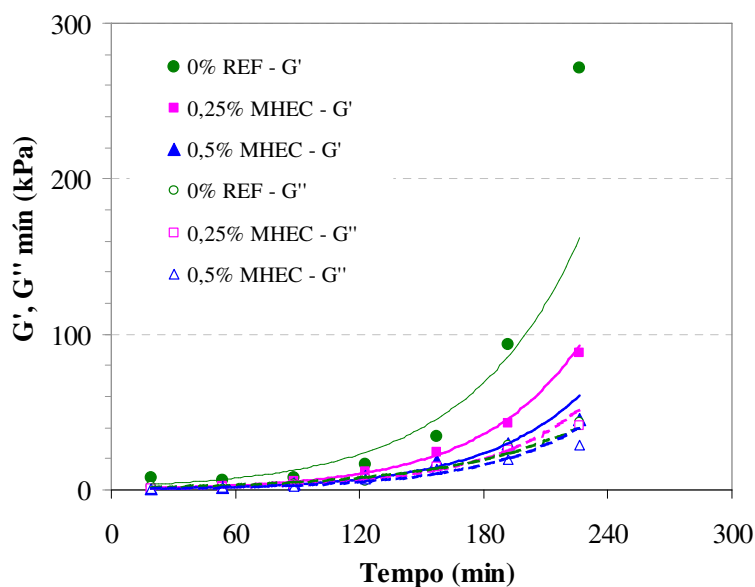
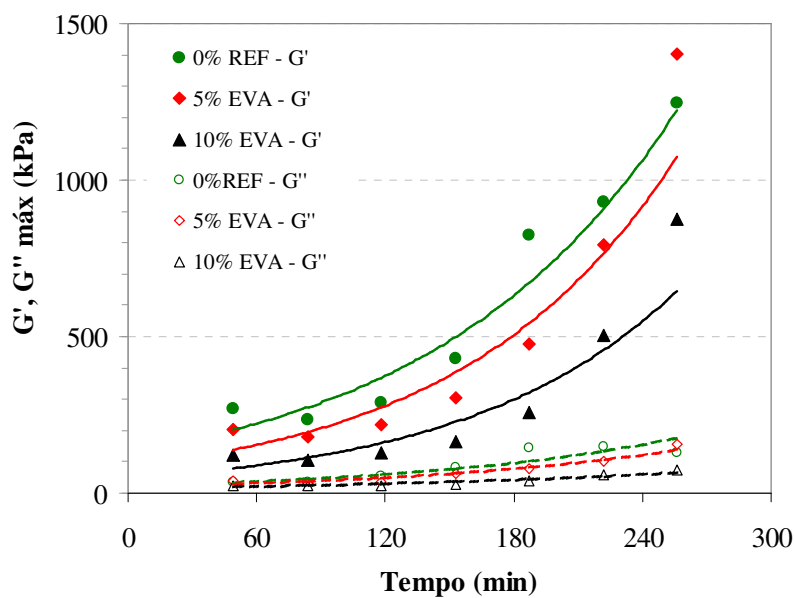
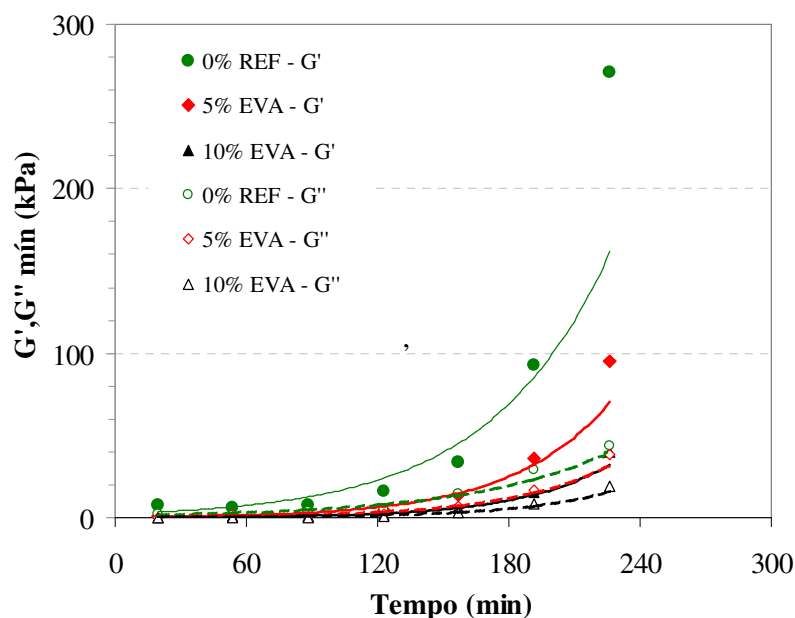


Figura 3.32 Valores de G' mínimos (símbolos cheios) e G'' mínimos (símbolos vazios) logo após ensaio de varredura de deformação para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC.

A mesma análise foi realizada para as pastas modificadas com EVA e, conforme a Figura 3.33, as mesmas considerações puderam ser observadas. Os valores de G'' máximos (a) e mínimos (b) foram pouco afetados pela presença ou teor do polímero EVA.



(a)



(b)

Figura 3.33 Valores de G' máximos (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazios) máximos (a), após ensaio de varredura de tempo, e mínimos (b) após ensaio de varredura de deformação, para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.

Com esta análise pode-se concluir que os valores de componente viscosa não são modificados pela presença dos polímeros MHEC e EVA, e como esta etapa da pesquisa pretende avaliar a influência dos mesmos nos comportamentos reológicos de pastas de cimento, não há sentido analisar tal propriedade. Isso já não vale para a componente elástica, que além de ser influenciada pela presença desses polímeros, é uma propriedade relacionada diretamente com os fenômenos de consolidação.

- **Componente elástica (G') nos ensaios de varredura de tempo**

Com relação à evolução da componente elástica (G') com o tempo de hidratação, observa-se na Figura 3.34 que o primeiro ensaio de varredura de tempo iniciou-se com um valor baixo de G' (G' mínimo). Este baixo valor é proveniente da dispersão das partículas de cimento provocado pelo ensaio de varredura de deformação, o qual excede a deformação crítica, comportamento também observado por Nachbaur *et al.* (1998), comentado anteriormente. O aumento desta componente em função do tempo de hidratação ocorre devido à reaglomeração das partículas de cimento, pelos motivos citados no item 3.7.1 (b).

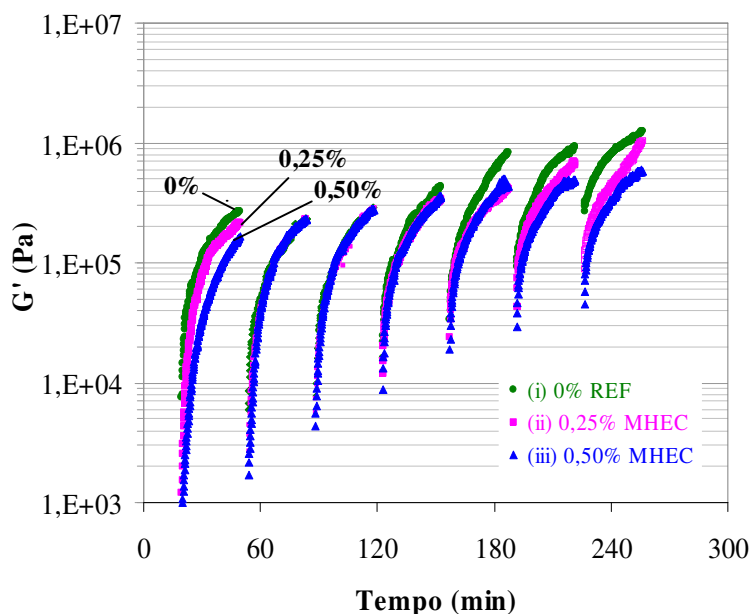


Figura 3.34 Valores da componente elástica (G') das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, obtidos no ensaio de varredura de tempo combinado com ensaios de varredura de deformação. Cada interrupção corresponde a um ensaio de varredura de deformação.

Nas pastas modificadas com MHEC, soma-se, aos fenômenos de aglomeração das partículas de cimento, a reestruturação do polímero, devido ao surgimento de forças *van der Waals* e pontes de hidrogênio entre as moléculas adjacentes, formando um gel, aumentando a viscosidade da fase aquosa (KHAYAT, 1998; KONTOGIORGOS *et al.*, 2006; BARNES, HUTTON e WALTER, 1993).

A Figura 3.35 e a Figura 3.36 mostram apenas os valores de G' máximo e G' mínimo para cada ensaio de varredura de tempo. Nota-se que ambos crescem durante todo tempo avaliado, coerente com os resultados apresentados por Nachbaur *et al.* (2001).

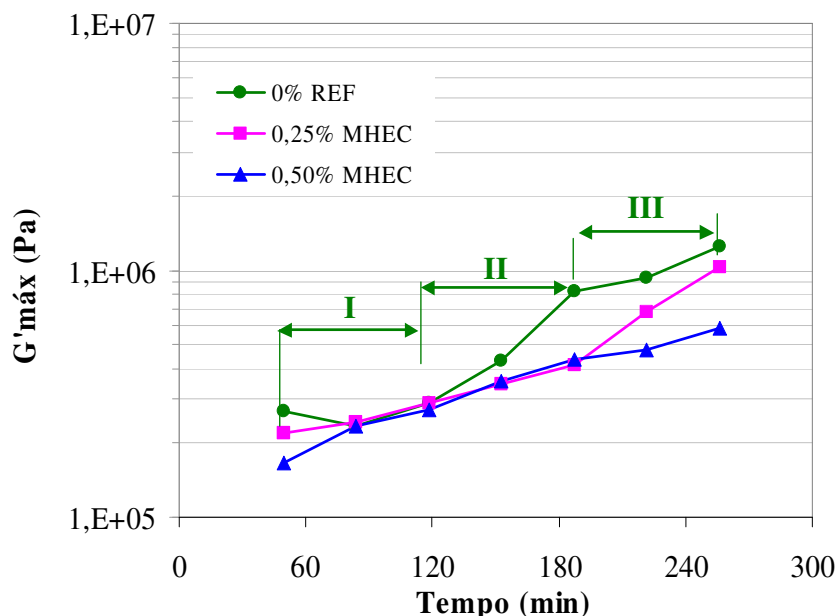


Figura 3.35 Valores da componente elástica máxima (G' máx) no final do ensaio de varredura de tempo para pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. As regiões I, II e III delimitam as regiões de comportamentos distintos de G' máx na pasta de referência.

Os valores de G' máximo da pasta de referência apresentam 3 regiões distintas, conforme Figura 3.35. Na região I, até 120 minutos, G' máximo permaneceu estável devido à baixa taxa de reação de hidratação do cimento nessa fase (período dormente), sendo a consolidação atribuída predominantemente aos fenômenos de aglomeração. Por sua vez, a região II apresentou um aumento significativo no valor de G' máximo (≈ 3 vezes). Acredita-se que este aumento seja devido à maior taxa de reação do cimento, pois coincide com o aumento de G' no ensaio de varredura de tempo (item 3.7.1 b). Na região III a taxa de crescimento de G' máximo diminui em decorrência do

intertravamento da estrutura pela formação dos produtos hidratados, resultando numa estrutura irreversível que após rompida não retorna a sua estrutura original.

Analisando-se apenas os valores de G' mínimo da pasta de cimento de referência é possível identificar duas regiões distintas (Figura 3.36): na primeira, até os 120 minutos, observa-se um crescimento pequeno deste valor e, na segunda, um aumento significativo, atingindo um valor 35 vezes maior no último ensaio de varredura. Os valores elevados e semelhantes de G' mínimo nos três primeiros ensaios de varredura refletem a presença de uma estrutura aglomerada reversível. Tal comportamento foi alterado após 120 minutos, resultando em uma estrutura coagulada mecanicamente irreversível, confirmando o aumento da taxa de reação do cimento a partir deste ponto.

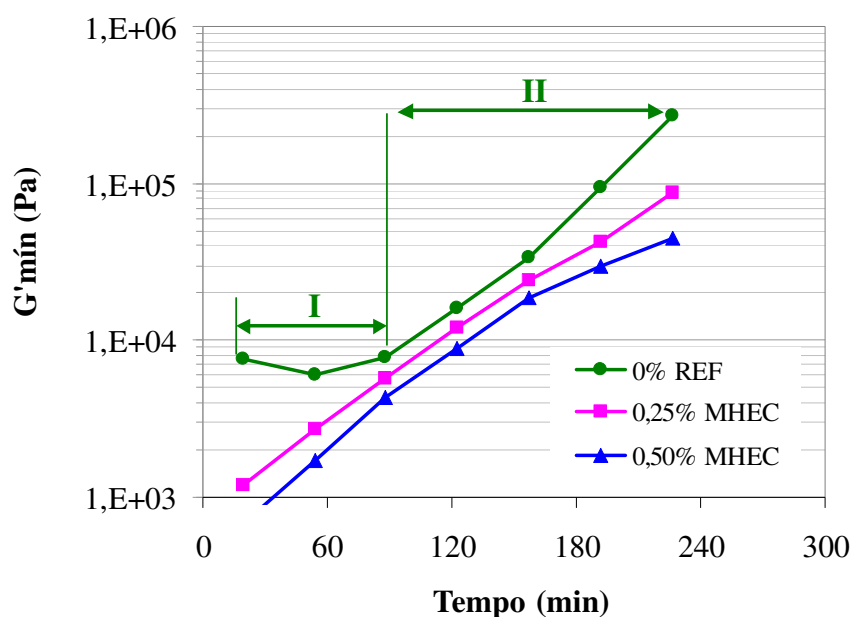


Figura 3.36 Valores da componente elástica mínima (G' mín) após ensaio de varredura de deformação para pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. As regiões I e II delimitam as regiões de comportamentos distintos de G' mín na pasta de referência.

As pastas com MHEC apresentaram comportamento semelhante ao da pasta de referência nos primeiros quatro ensaios de varredura de tempo (Figura 3.34). A partir do 5º ensaio os valores de G' máximo dos sistemas modificados foram sempre inferiores aos da pasta de referência e proporcional ao teor de polímero adicionado, conforme a Figura 3.35. Isto confirma a influência do polímero no fenômeno de hidratação do cimento.

Um menor valor de G' mínimo das pastas modificadas (Figura 3.36) mostra a ação do polímero na dispersão das partículas de cimento após o ensaio de varredura nos três primeiros ensaios.

Segundo Liu, Zhang e Laskowski (2000) e Kong, Bike e Li (2006), este tipo de polímero adere na superfície do cimento atuando como um aditivo estérico, como esquematizado na Figura 3.12. Desta forma, mesmo com a alta força iônica do meio, na qual as forças de *van der Waals* dominam, o impedimento físico dificulta a reaglomeração das partículas de cimento, mas também facilita a desaglomeração entre elas após a aplicação de deformações maiores que a crítica, como no caso do ensaio de varredura de deformação. Esta adsorção resulta, também, em uma barreira física adicional ao acesso da água e à dissolução das fases (SILVA e MONTEIRO, 2006), contribuindo para redução do fenômeno de aglomeração das partículas de cimento.

Entretanto, no quarto e quinto ensaio de varredura de tempo, os valores de G' mínimo de todos os sistemas foram semelhantes, voltando a se diferenciar nos dois últimos ensaios, onde o valor de G' mínimo da pasta de referência apresentou um crescimento maior que os das pastas modificadas, evidenciando as reações de hidratação e formação de uma estrutura irreversível.

Apesar do menor valor de G' mínimo nas pastas modificadas, os valores de G' máximo são semelhantes ao da pasta de referência nos três primeiros ensaios de oscilação. Isto significa que a taxa de crescimento de G' foi maior na presença do polímero, em decorrência da reestruturação da rede tridimensional do polímero na água.

Este comportamento pode ser melhor visualizado através da razão entre a componente elástica (G') em cada ensaio de varredura de tempo ($G'_{\text{máximo}}/G'_{\text{mínimo}} = \Delta G'$), conforme Figura 3.37. O valor de $\Delta G'$ mostra a taxa de reaglomeração das partículas após a ruptura da estrutura pelo ensaio de varredura de deformação.

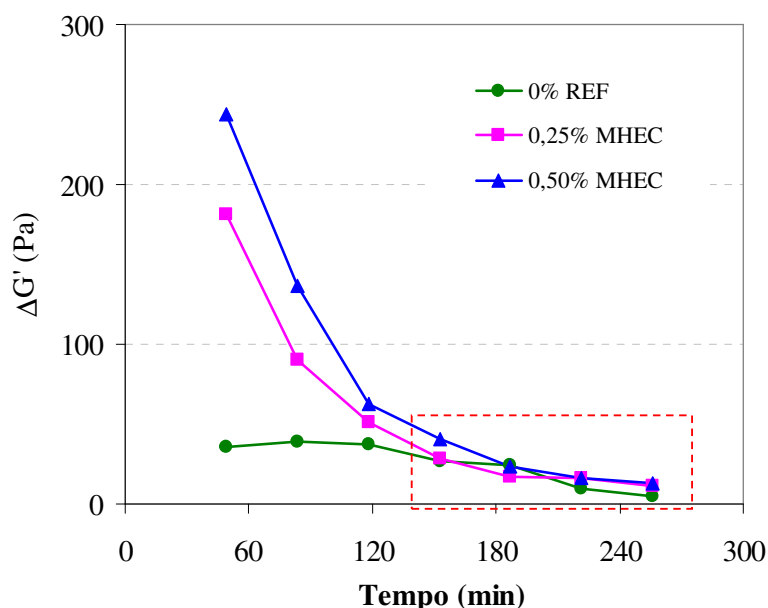


Figura 3.37 Razão entre as componentes elásticas ($\Delta G'$) no início e fim de cada ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Retângulo pontilhado destaca a região onde os valores de $\Delta G'$ das pasta de referência e modificadas com MHEC são semelhantes.

Nota-se que até o terceiro ensaio de varredura de tempo, aproximadamente 120 minutos, as pastas modificadas apresentaram um valor de $\Delta G'$ maior que a pasta de referência, isto significa que, apesar deste polímero facilitar a dispersão das partículas ($G'_{\text{mín}}$ menores que o da pasta de referência, Figura 3.36), a reestruturação do mesmo contribuiu para a reaglomeração das partículas ($G'_{\text{máx}}$ semelhantes, Figura 3.35). Entretanto, a partir de 120 minutos, o mecanismo de reestruturação fica semelhante, e os valores de $\Delta G'$ se igualam ao da pasta de referência (retângulo pontilhado). É neste ponto que as reações de hidratação do cimento, juntamente com os fenômenos de aglomeração, passam a dominar este comportamento.

A adição do polímero EVA não alterou o perfil reológico das pastas modificadas em comparação com as curvas da pasta de referência (Figura 3.38), mas diminuiu os valores de G' durante os ensaios de varredura de tempo. Fica evidente que o EVA atua inibindo os fenômenos de aglomeração e de hidratação do cimento, fato que explica a melhora na fluidez (“trabalhabilidade”) de argamassas colantes contendo esse aditivo, assim como, a ampliação do tempo em que a argamassa permanece fluida. A única exceção foi no final do último ciclo ($t > 240$ minutos), quando o sistema com 5% de EVA apresentou valor de $G'_{\text{máx}}$ maior que o da pasta de referência.

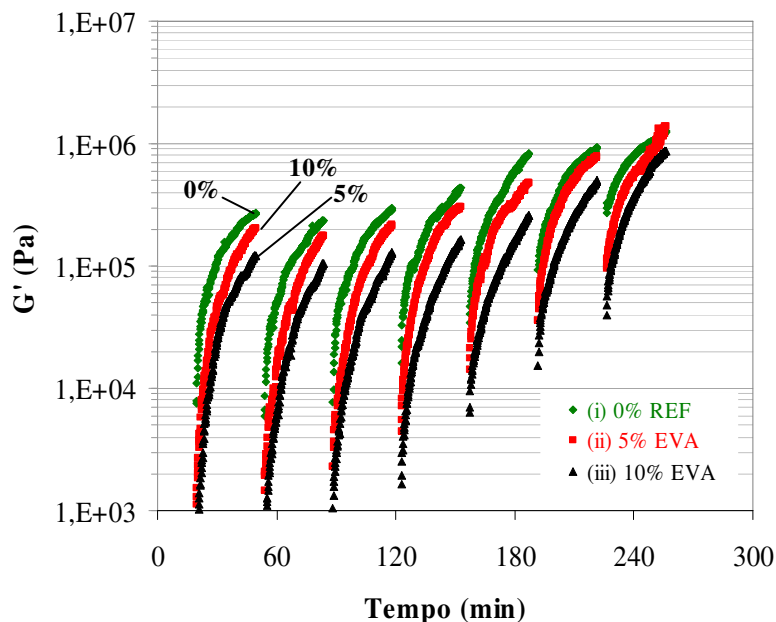


Figura 3.38 Valores da componente elástica (G') das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, obtidos no ensaio de varredura de tempo combinado com ensaios de varredura de deformação. Cada interrupção corresponde a um ensaio de varredura de deformação.

A redução na velocidade de consolidação das pastas modificadas com EVA pode estar associada à interação química do polímero com os íons Ca^{2+} (CHANDRA e FLODIN, 1987), afetando a força iônica do sistema e as reações de hidratação do cimento. A presença do EVA na superfície das partículas de cimento impede a aglomeração entre elas, como será explanado a seguir, e modifica a natureza do material, pois com a adição de 10% de um material com baixo módulo de elasticidade, comparativamente aos materiais à base de cimento, seria de se esperar que a componente elástica da pasta modificada seja menor do que a da pasta de referência, como mostra a Figura 3.39.

Entretanto, as curvas da pasta de referência e da pasta com 5% de EVA apresentaram taxas de crescimento de G' máximo semelhantes a partir de 120 minutos, diferentemente da pasta com 10% de EVA, na qual a taxa de crescimento ocorreu somente a partir de 150 minutos, coerente com os resultados apresentados por Gregory e O'Keefe (1991). Isso é melhor visualizado em escala linear como mostra a Figura 3.39.

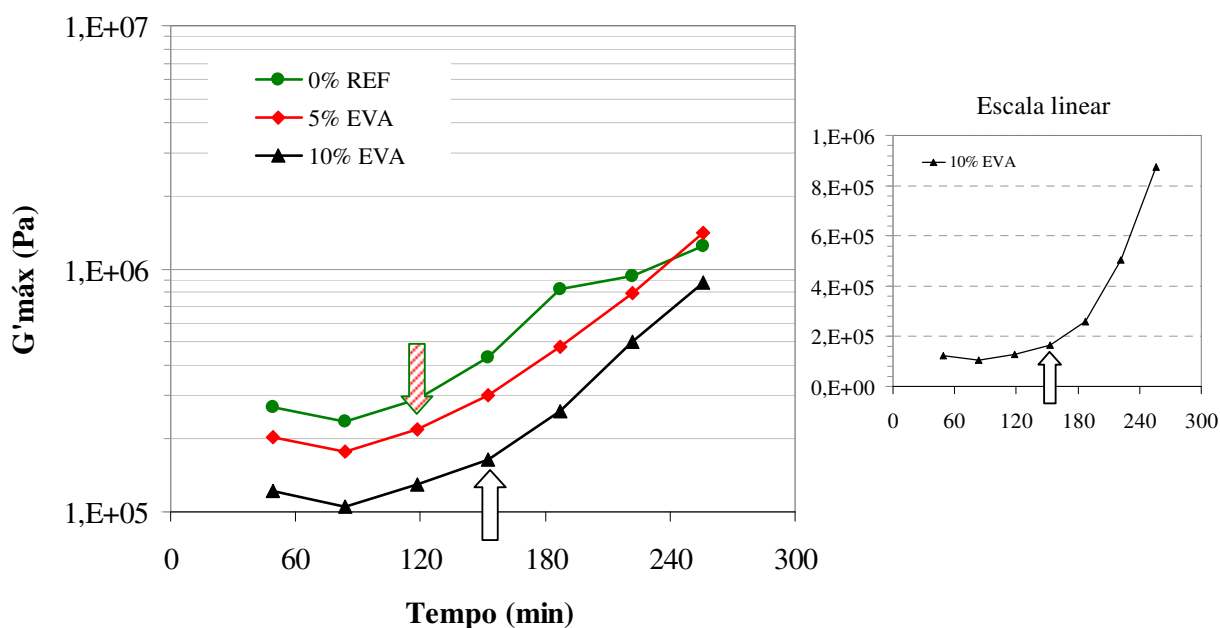


Figura 3.39 Valores da componente elástica máxima ($G'_{\text{máx}}$) após ensaio de varredura de tempo, para as pastas de referência e com adição de 5 e 10% de EVA. Valores de G' máximos em escala linear para a pasta com 10% de EVA. As setas indicam o ponto onde o valor de G' máximo cresce exponencialmente.

A influência do polímero EVA nos fenômenos de aglomeração, devido à deposição de suas partículas sobre os grãos de cimento, pode gerar um efeito de estabilização estérica, como esquematizado na Figura 3.40, impedindo a aproximação mútua dos grãos de cimento, o que facilita o afastamento das partículas e a ruptura da estrutura. Nesse caso, após a ruptura da estrutura pelo ensaio de varredura de deformação, as partículas de cimento recobertas por EVA conseguem se afastar com maior facilidade, resultando em menores valores de $G'_{\text{mínimo}}$, como mostra a Figura 3.41. Uma outra hipótese, menos provável, seria o efeito dispersante induzido pelo tensoativo (álcool polivinílico - PVA) que recobre as partículas de EVA (SO *et al*, 2001; GREGORY e O'KEEFE, 1991).

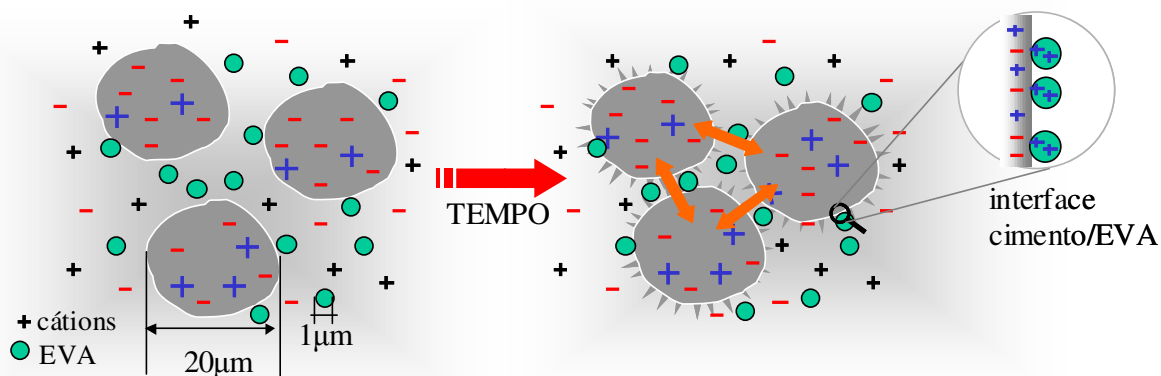


Figura 3.40 Esquema ilustrativo do efeito estérico proporcionado pelo polímero EVA.

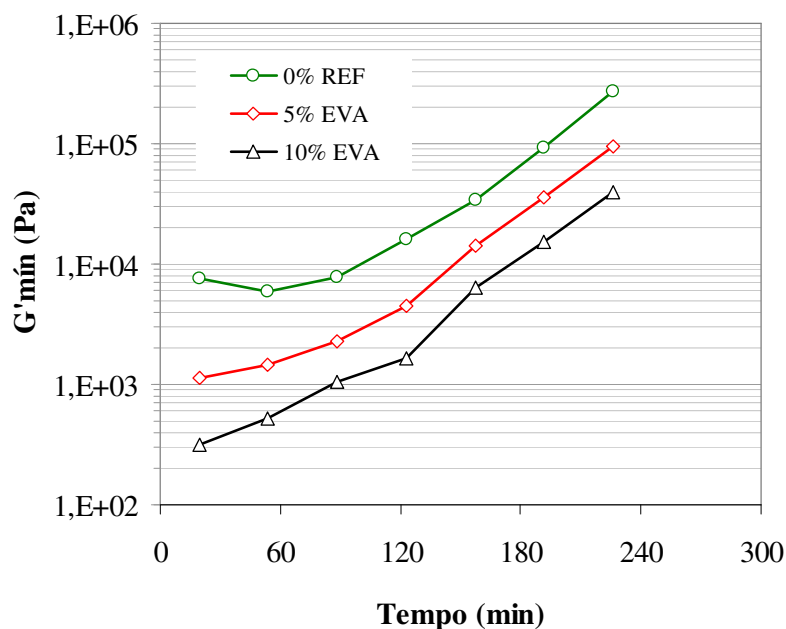


Figura 3.41 Valores da componente elástica mínima ($G'_{\text{mín}}$) após o ensaio de varredura de deformação para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.

Apesar do potencial *zeta* elevado do polímero EVA em ambiente alcalino, como mostra a Figura 3.42, a dupla camada elétrica das partículas de EVA é mínima em função da alta força iônica da fase aquosa da pasta de cimento, como comentado no item 3.3.4.

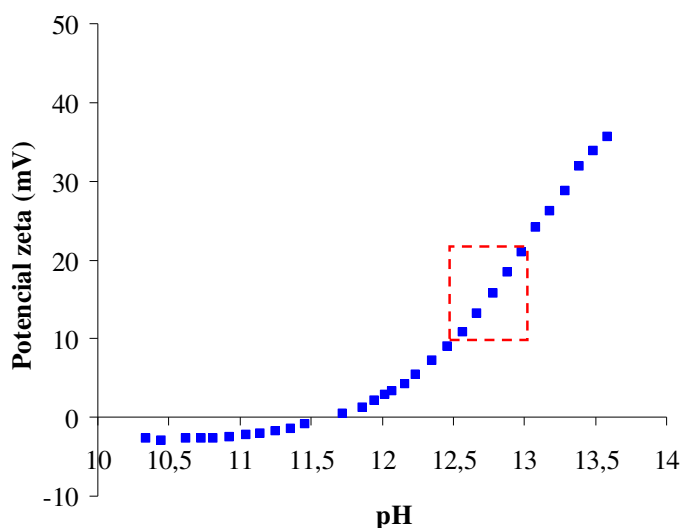


Figura 3.42 Potencial zeta do EVA medido com KOH e água deionizada, realizado no ESA-8000 da MATEC, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da USP. O quadrado hachurado representa os valores de potencial zeta dentro dos valores de pH de uma pasta cimentícia (12,5 a 13).

A Figura 3.43 mostra a razão entre os valores de G' máximos e mínimos em cada ensaio de varredura de tempo ($\Delta G' = G'_{\text{máximo}}/G'_{\text{mínimo}}$) da pasta de referência comparada às pastas modificadas com EVA. Os valores elevados de $\Delta G'$ das pastas modificadas mostram que, além do efeito estérico proporcionado por este polímero, a presença do mesmo contribuiu para a reaglomeração das partículas após a ruptura da estrutura.

Este fato pode ser explicado pela adição do EVA diminuir a distância de separação interpartículas (IPS), conforme Equação 3.3, por três razões: seu tamanho reduzido (diâmetro de aproximadamente $1 \mu\text{m}^9$); aumento da concentração volumétrica do sistema; aumento da área específica volumétrica, resultando em uma área de atuação maior das forças de *van der Waals*.

⁹ valor segundo Silva (2001).

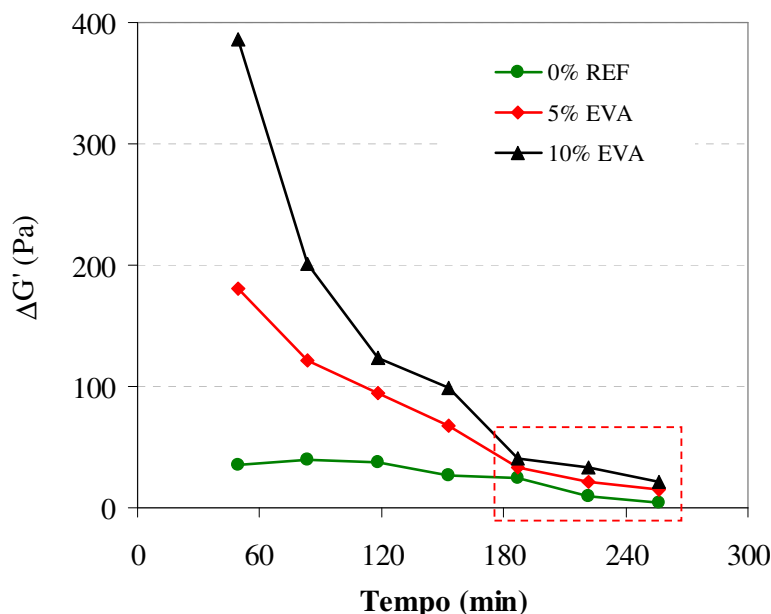


Figura 3.43 Razão entre as componentes elásticas ($\Delta G'$) no início e fim de cada ensaio de varredura de tempo para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Retângulo pontilhado destaca a região onde os valores de $\Delta G'$ das pastas de referência e modificadas com EVA são semelhantes.

Nota-se que este polímero tem um tempo maior de atuação nos fenômenos de desaglomeração/aglomeração que o polímero celulósico, pois, somente a partir de 180 minutos é que os valores de $\Delta G'$ se aproximam aos da pasta de referência (retângulo pontilhado).

- **Tensão de escoamento**

Apesar da análise da componente elástica (G') possibilitar a compreensão dos fenômenos envolvidos na consolidação das pastas de cimento, essa grandeza reológica não expressa diretamente a consistência dos materiais à base de cimento. Entretanto, o produto de G' com o valor de deformação crítica nos ensaios de varredura de deformação, conforme descrito na Equação 3.12, resulta em uma estimativa da tensão de escoamento destes materiais. Esse parâmetro, definido como a tensão mínima necessária para romper a estrutura aglomerada das partículas em meio aquoso, dando início ao escoamento do sistema, está diretamente relacionado a diversos valores que representam a consistência dos materiais cimentícios no estado fresco, como o índice de abatimento, *mini-slump*, penetração de cone, entre outros.

A Figura 3.44 mostra a evolução da tensão de escoamento para as pastas de referência e modificadas com MHEC até 260 minutos de hidratação. Após 120 minutos o valor aumenta

exponencialmente (ponto de inflexão da curva) resultando em duas regiões distintas. Segundo Lei e Struble (1995, 1997), o ponto de inflexão da curva coincide com o início de pega.

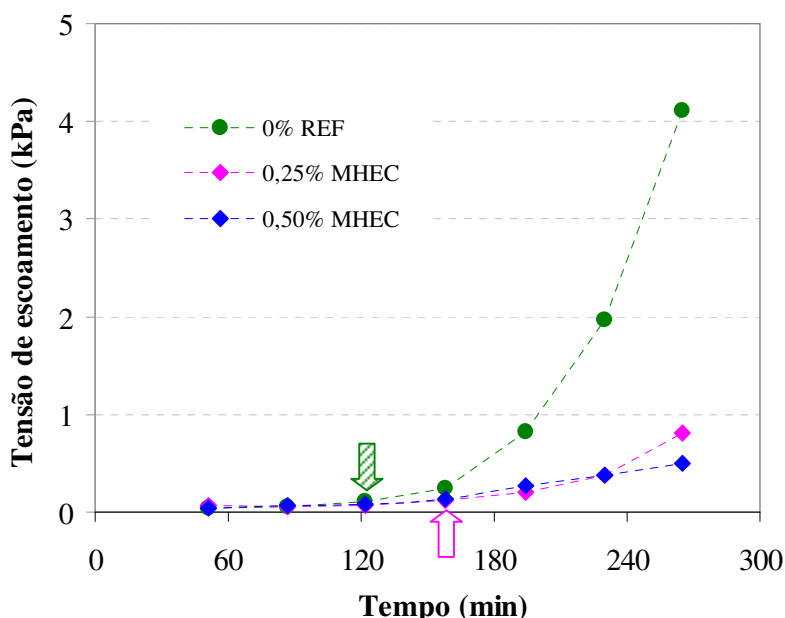


Figura 3.44 Valores de tensão de escoamento das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, determinados pelo produto da deformação crítica com a componente elástica correspondente. As setas indicam o ponto de inflexão das curvas da pasta de referência (seta hachurada) e com 0,25 e 0,50% de MHEC (seta vazia).

Fica evidente que o aumento de G' máximo (Figura 3.35), associado com os maiores valores de deformação crítica (Figura 3.29 e Figura 3.30) resultaram em pastas com níveis cada vez maiores de tensão de escoamento e, por consequência, com maior capacidade de suportarem tensões aplicadas sobre as mesmas.

As pastas modificadas com MHEC apresentaram valores de tensão de escoamento semelhantes ao da pasta de referência até aproximadamente 90 minutos de hidratação (Figura 3.44). Após este tempo, a presença do polímero diminuiu os valores da tensão de escoamento, além de aumentar o tempo para inflexão da curva para 160 minutos, independentemente do teor.

A adição do polímero EVA também diminuiu os valores da tensão de escoamento, conforme Figura 3.45, assim como o tempo para inflexão da curva, de 120 minutos na pasta de referência para 160 minutos na pasta com menor teor de EVA (5%) e 195 minutos para o maior teor (10%).

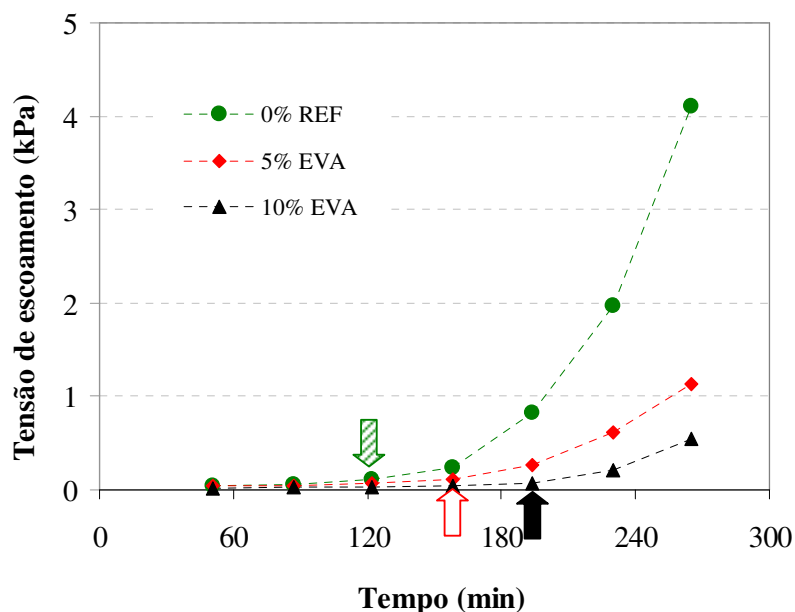


Figura 3.45 Valores de tensão de escoamento das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, determinados pelo produto da deformação crítica com a componente elástica correspondente. A seta achurada indica o ponto de inflexão da curva da pasta de referência, a seta vazia da pasta com adição de 5% de EVA e a seta cheia da pasta com 10% de EVA.

c) Esforço normal nos ensaios de varredura de tempo

Durante o ensaio de varredura de tempo observou-se uma alteração nas medidas de esforço normal na célula de carga do reômetro. No ensaio de varredura de tempo, sem varredura de deformação intercalados, este esforço evoluiu como mostrado na Figura 3.46, para as pastas de referência e modificadas com MHEC.

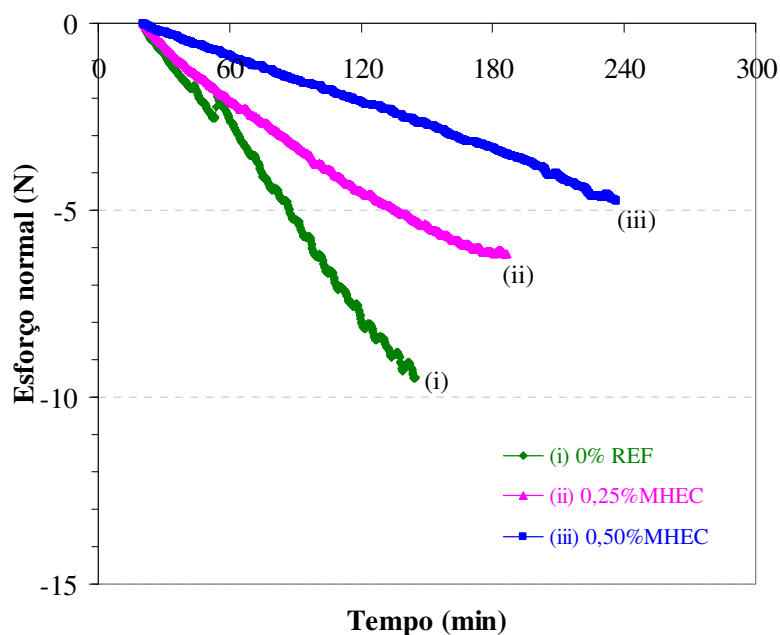


Figura 3.46 Evolução do esforço normal em função do tempo de hidratação, medido na placa inferior do reômetro durante o ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz) fixas, nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC.

Para facilitar a compreensão destes resultados, um esquema ilustrativo está apresentado na Figura 3.47. Após a colocação da alíquota da pasta sobre a placa inferior do reômetro, a placa superior desce até atingir o espaçamento de 1 mm entre as placas, resultando no esmagamento da pasta e esforço de compressão sobre a placa inferior, detectado pela célula de carga. Como citado na metodologia, antes do início do ensaio este valor foi zerado para que todas as pastas começassem com a mesma leitura de carga inicial zero (0).

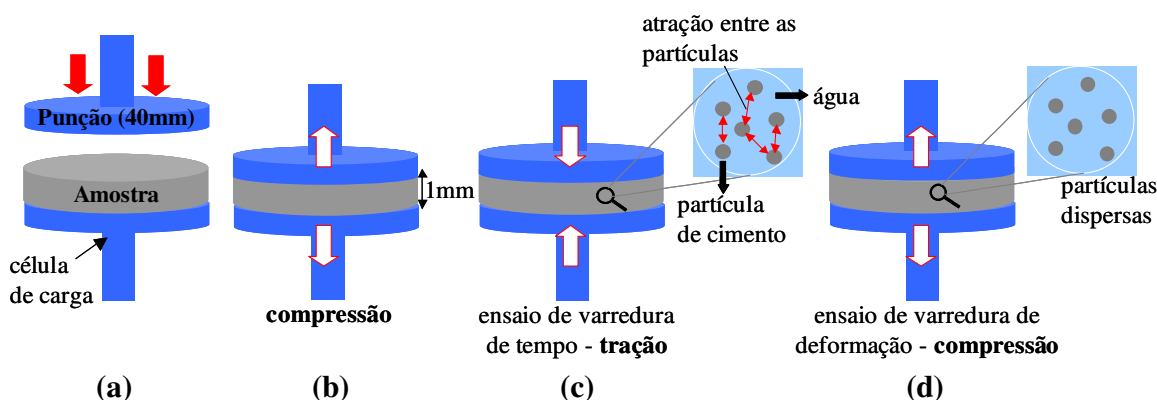


Figura 3.47 Esquema ilustrativo dos esforços sobre a célula de carga posicionada na placa inferior do reômetro (a). Esforço de compressão logo após o posicionamento da placa superior a 1 mm da placa inferior (b) e, de tração (c), devido à reaglomeração das partículas durante o ensaio de varredura de tempo. Após ensaio de varredura de deformação, um esforço de compressão ocorre novamente devido à dispersão das partículas (d).

Desse modo, o esforço negativo, medido durante o ensaio de varredura de tempo, indica um esforço de tração na placa inferior, tendo sido observado já nos primeiros minutos de hidratação. Uma explicação para esta mudança de sinal é a atuação dos fenômenos de aglomeração entre as partículas de cimento em meio aquoso, resultando em uma modificação elástica do sistema. É importante lembrar que a distância entre as placas é fixa e constante, e não ocorre evaporação de água nem exsudação pela lateral durante o ensaio. Esta hipótese foi levantada, pois, como comprovado no Capítulo 2, durante as primeiras 4 horas de hidratação não ocorre uma hidratação intensa do cimento, o que levaria a uma diminuição de volume devido à diferença entre os volumes dos materiais hidratados e os que lhe deram origem, também conhecida como retração química.

Esta hipótese é também reforçada ao se avaliar este esforço com a realização de ensaios de varredura de deformação a cada 30 minutos, conforme mostra a Figura 3.48. Como observado para as componentes elásticas, após o ensaio de varredura de deformação, o esforço normal retorna ao seu valor inicial, devido à dispersão das partículas, passando então a diminuir, novamente, explicado pela reaglomeração, até a aplicação de um novo ensaio de varredura.

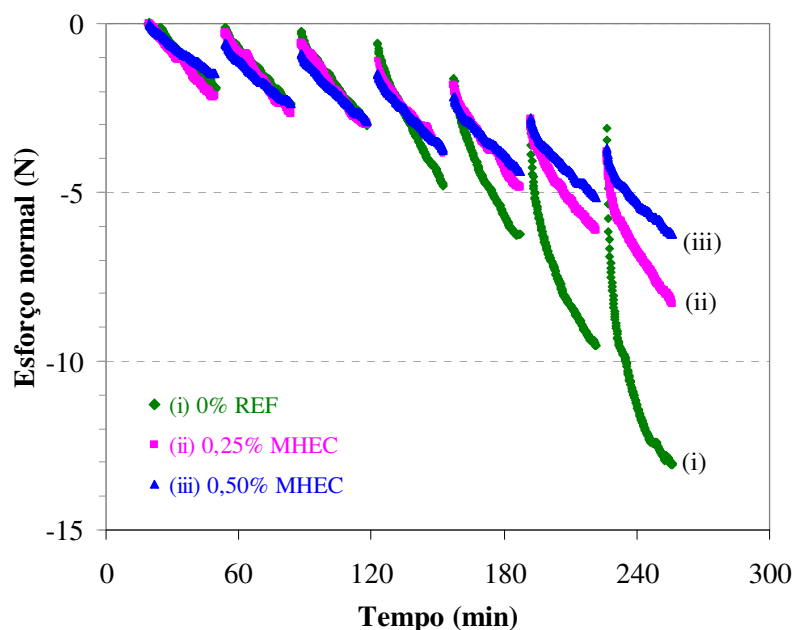


Figura 3.48 Valores de esforço normal, influência dos ciclos de desestruturação por ensaio de varredura de deformação e estruturação, por ensaio de varredura de tempo nas pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC.

A evolução do esforço normal mínimo ($N_{\text{mín}}$) na Figura 3.49, comprova a existência de uma aglomeração reversível das partículas de cimento na pasta de referência até o 4º ensaio de varredura de deformação (≈ 150 minutos). Após este período, o ensaio de varredura não foi capaz de dispersar mais as partículas como anteriormente, passando a um comportamento irreversível.

Já no caso do esforço normal máximo ($N_{\text{máx}}$), assim como observado para os valores de $G'_{\text{máx}}$, os valores são semelhantes no início (≈ 120 minutos) e depois cresce em função da ação simultânea das reações de hidratação e dos fenômenos de aglomeração. Ainda, observou-se uma redução nos valores de $N_{\text{máx}}$ nas pastas modificadas com polímero MHEC a partir de 120 minutos, decorrente do seu efeito retardador e estérico, já comentado.

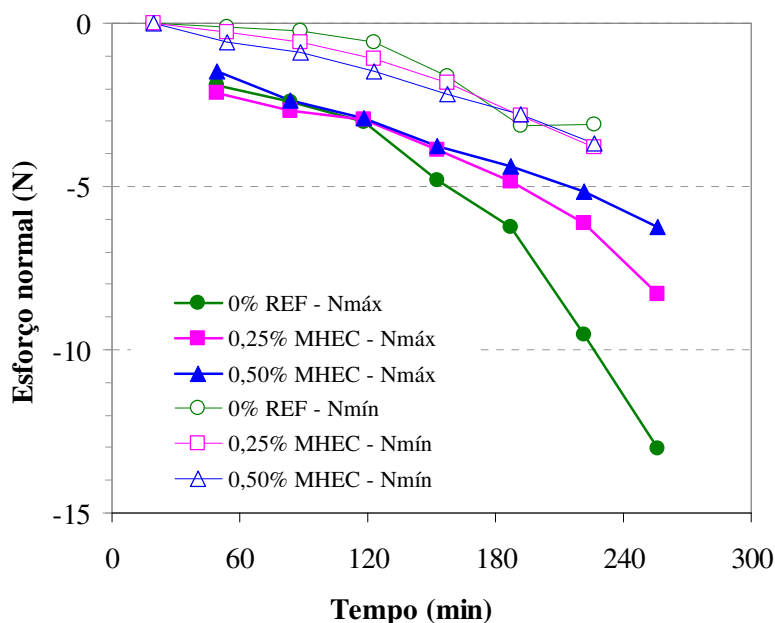


Figura 3.49 Valores de esforço normal: máximos (símbolos cheios) no final do ensaio de varredura de tempo, e mínimos (símbolos vazios) após ensaio de varredura de deformação, para pastas referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC.

Uma correlação entre os valores de G' máximo e de esforço normal máximo podem comprovar que o esforço normal negativo está atrelado aos fenômenos de aglomeração, como pode ser visto na Figura 3.50, onde o coeficiente de correlação é alto, para todas as pastas avaliadas.

No entanto, os fenômenos atrelados à componente elástica (G') e ao esforço normal máximos são diferentes. Os valores de G' dependem dos fenômenos de aglomeração e da natureza do material, enquanto, os valores de esforço normal estão relacionados somente às forças de aglomeração.

A adição do polímero MHEC teve uma influência maior na componente elástica da pasta de cimento, limitando a evolução da mesma, comparada ao esforço normal. Isto significa que as pastas modificadas aglomeram menos, explicado pelo efeito estérico proporcionado pelo polímero.

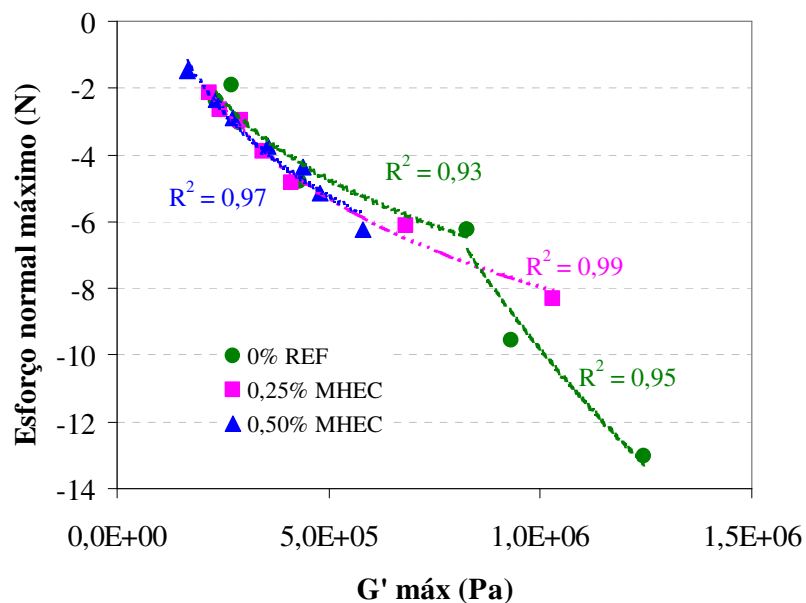


Figura 3.50 Esforço normal máximo em função do valor da componente elástica máxima (G' máx), determinada ao final de cada ensaio de varredura de tempo. O ajuste das curvas foram feitos com uma função logarítmica.

No caso do polímero EVA, observou-se que o comportamento do esforço normal em função do tempo dependeu do teor de polímero adicionado, conforme mostrado na Figura 3.51. Na pasta com menor teor, os valores foram semelhantes aos da pasta de referência até aproximadamente 120 minutos e, depois, apresentou uma redução maior deste esforço. Entretanto, na pasta com 10% de EVA, os valores foram sempre inferiores.

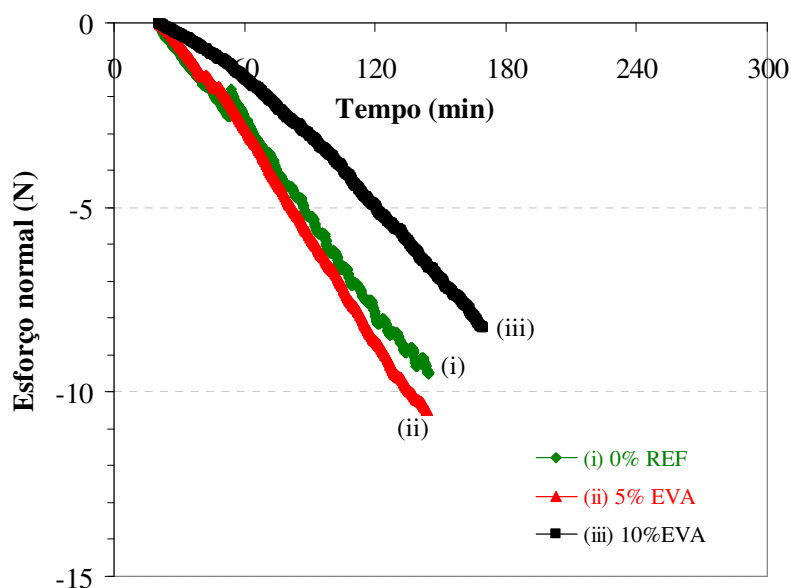


Figura 3.51 Evolução do esforço normal em função do tempo de hidratação, medido na placa inferior do reômetro durante o ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz) fixas, nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.

Com a aplicação dos ensaios de varredura de tempo combinado com varredura de deformação, a Figura 3.52 mostra que a presença do polímero EVA influenciou pouco o esforço normal nos primeiros 120 minutos mas, após este tempo, as pastas modificadas apresentaram menor esforço normal, explicado pelo efeito estérico e retardador, comentado anteriormente.

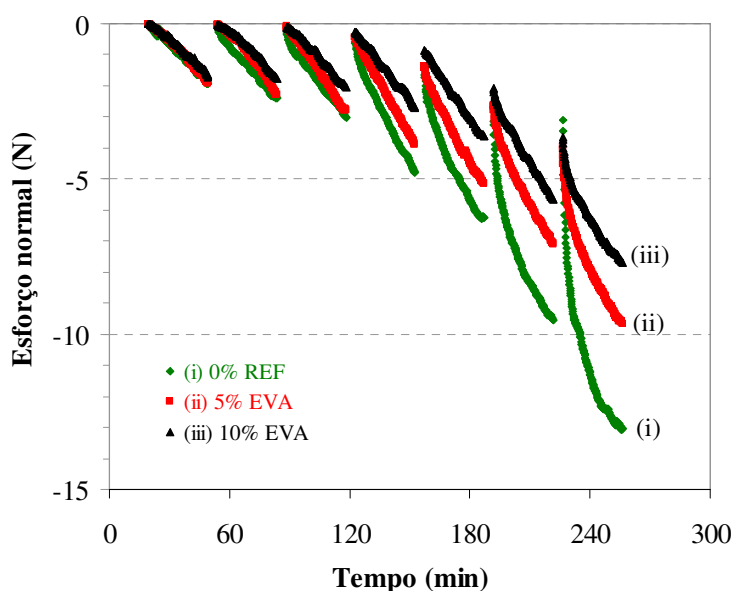


Figura 3.52 Valores de esforço normal, influência dos ciclos de desestruturação por ensaio de varredura de deformação e estruturação por ensaio de varredura de tempo nas pastas de referência e modificadas com de 5 e 10% EVA.

Os valores máximos e mínimos do esforço normal estão apresentados na Figura 3.53. Nota-se que a maior influência do polímero EVA ocorreu nos valores máximos, sendo proporcional ao teor adicionado, assim como observado para o polímero MHEC; porém, com menor intensidade. Os valores mínimos mostram a reversibilidade das pastas até aproximadamente 120 minutos.

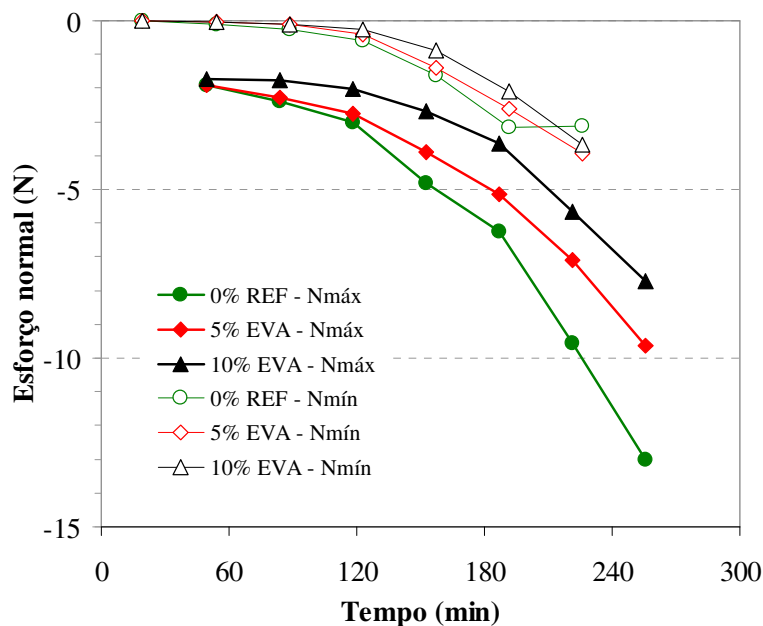


Figura 3.53 Valores de esforço normal máximos (símbolos cheios) no final do ensaio de varredura de tempo, e mínimos (símbolos vazios) após ensaio de varredura de deformação, das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA.

A relação entre o esforço normal máximo e G' máximo também apresentou um coeficiente de correlação alto nas pastas modificadas com EVA, como mostra a Figura 3.54. Observou-se um deslocamento da curva das pastas modificadas para a esquerda, evidenciando a maior influência deste polímero nos valores de G' .

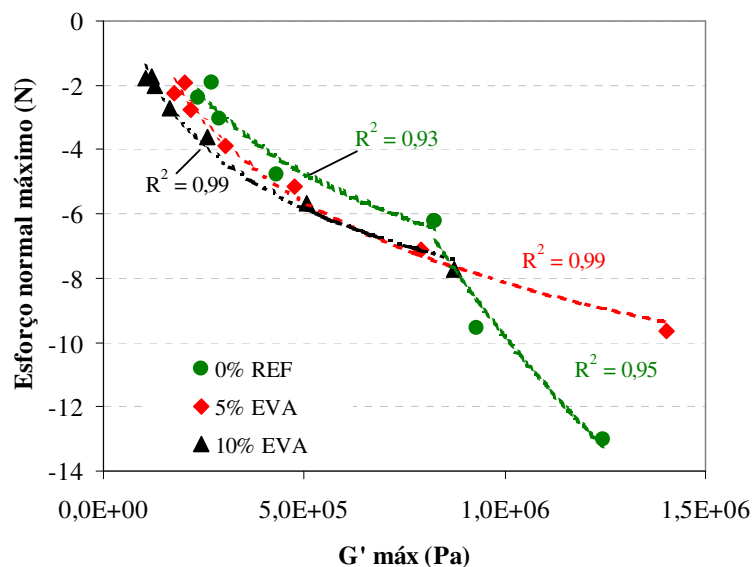


Figura 3.54 Esforço normal máximo em função do valor da componente elástica máxima (G' máx), determinada ao final de cada ensaio de varredura de tempo. O ajuste das curvas foram feitos com uma função logarítmica.

3.7.2 Ensaio de fluxo

As curvas de tensão \times taxa de cisalhamento e viscosidade \times taxa de cisalhamento das pastas cimentícias pura e modificadas foram analisadas em função da Figura 3.2. 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.

Os comportamentos tixotrópico e reopéxico são conceitos aplicados, também, 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.

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 3.2, o qual será função do tipo de ensaio, do tempo de hidratação, taxa de cisalhamento e, principalmente, da história de cisalhamento realizado sobre a amostra antes do ensaio, e assim sendo, as curvas de aceleração e desaceleração foram analisadas separadamente e escolhido o perfil mais adequado para cada uma delas.

Aos 15 minutos de hidratação, as curvas de aceleração e desaceleração da pasta de referência (Figura 3.55) apresentaram um comportamento pseudoplástico com tensão de escoamento típico de materiais aglomerados (curva 4 na Figura 3.2), onde o valor da viscosidade diminui com aumento da taxa de cisalhamento, conforme Figura 3.56.

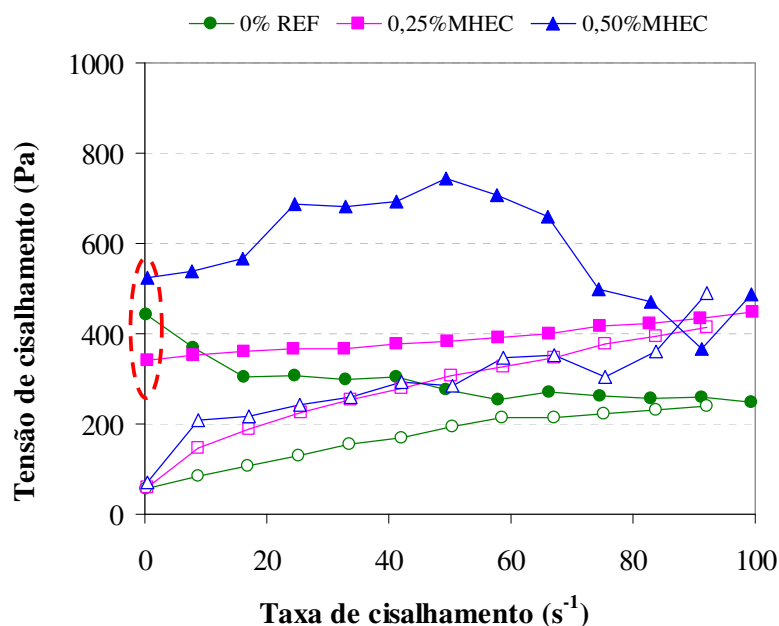


Figura 3.55 Valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 s^{-1}$ (curva de aceleração, símbolo cheio) e de $100 s^{-1} - 0$ (curva de desaceleração, símbolo vazio), para pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 15 minutos de hidratação. O círculo tracejado indica os valores de tensão de escoamento por extrapolação da curva de aceleração para taxa de cisalhamento igual a 0 (zero).

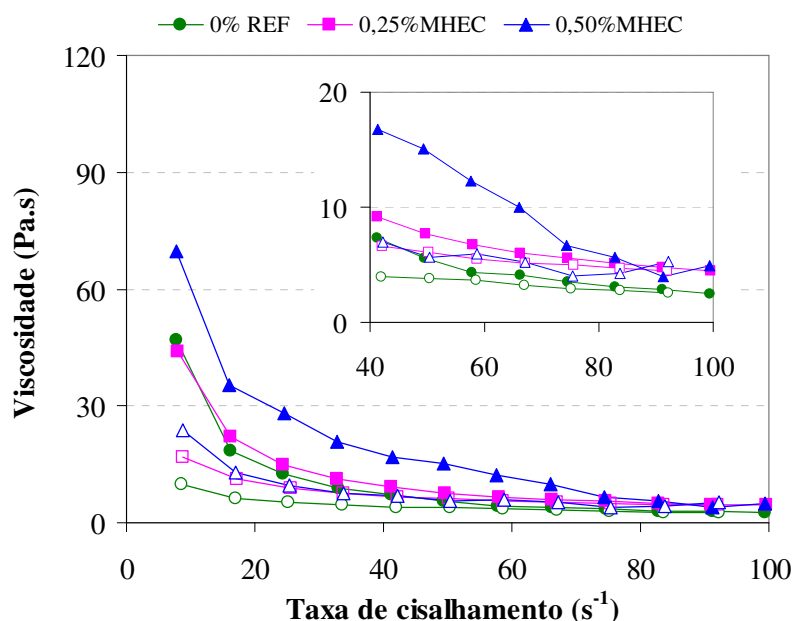


Figura 3.56 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 15 minutos de hidratação. Ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a 100 s^{-1} .

A curva de desaceleração da pasta de referência apresentou valores de tensão de cisalhamento menores que a curva de aceleração (Figura 3.55), resultando em uma área de histerese de $13 \text{ kPa}\cdot\text{s}^{-1}$ entre as curvas, conforme Figura 3.57 (a). Esta área demonstra que a taxa de desestruturação é maior que a taxa de estruturação, decorrente da instabilidade dos materiais cimentícios, normalmente atribuída a um grau de tixotropia.

A partir da Figura 3.55, a tensão de escoamento foi determinada por extrapolação da curva de aceleração até a taxa de cisalhamento igual a zero, sendo de 0,4 kPa na pasta de referência, como mostra a Figura 3.57 (b).

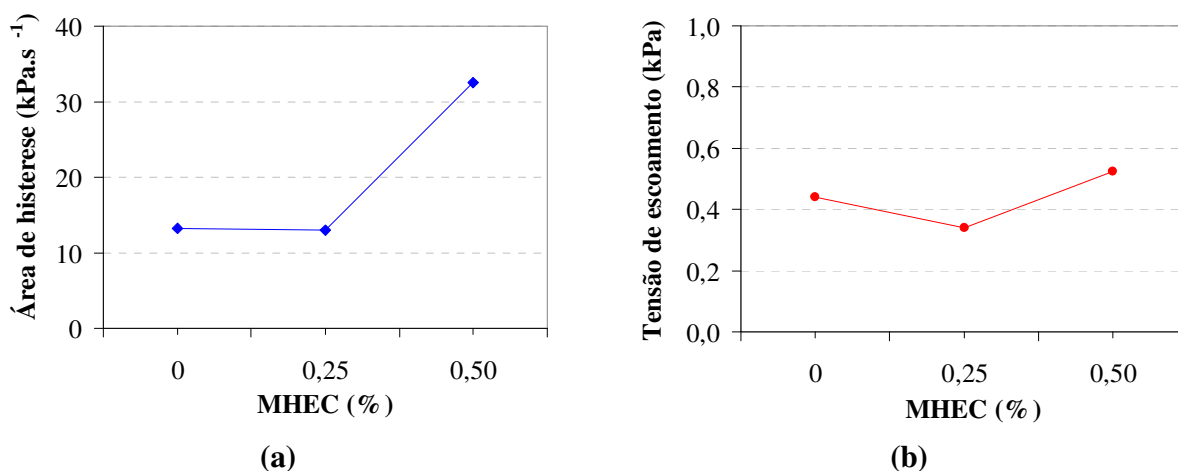


Figura 3.57 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 15 minutos de hidratação.

- **Influência do polímero MHEC**

A adição do polímero MHEC modificou os perfis das curvas de aceleração, como mostra a Figura 3.55. O menor teor de polímero (0,25%) diminuiu a aglomeração entre as partículas cimentícias resultando em um comportamento binghamiano com tensão de escoamento na curva de aceleração (curva 2 da Figura 3.2), confirmando o efeito estabilizante deste tipo de polímero. No entanto, a curva de desaceleração apresentou um comportamento semelhante ao da pasta de referência (pseudoplástico com tensão de escoamento, curva 4 da Figura 3.2), mas com valores maiores de tensão de cisalhamento comparados à pasta de referência, explicado pelo aumento de viscosidade da fase aquosa proporcionada por este polímero, como mostra a Figura 3.56. Entretanto, este teor não modificou a área de histerese e diminuiu pouco tensão de escoamento, como mostra a Figura 3.57.

Uma adição maior de MHEC (0,50%) causou um comportamento instável na curva de aceleração e um comportamento semelhante ao da pasta com 0,25% na curva de desaceleração. Este comportamento instável não pode ser atribuído a uma dissolução lenta deste polímero, uma vez que o mesmo contém em sua composição um sal (gloxal), utilizado como protetor coloidal, o que evita desta forma, a formação de aglomerados e facilita a sua dissolução¹⁰. Devido a esta instabilidade, a área de histerese aumentou expressivamente, mas sem alterar o valor da tensão de escoamento (Figura 3.57 (a,b)).

¹⁰ Informação do fabricante.

A um maior tempo de hidratação (60 minutos), os perfis das curvas de aceleração das pastas modificadas foram semelhantes aos da pasta de referência, mostrando uma estrutura mais aglomerada e com tensão de escoamento maior em relação às pastas modificadas com 15 minutos de hidratação, como mostra a Figura 3.58. Entretanto, os valores de tensão de cisalhamento aumentaram na curva de aceleração, dobrando o valor da tensão de escoamento, explicado pela intensificação dos fenômenos de aglomeração.

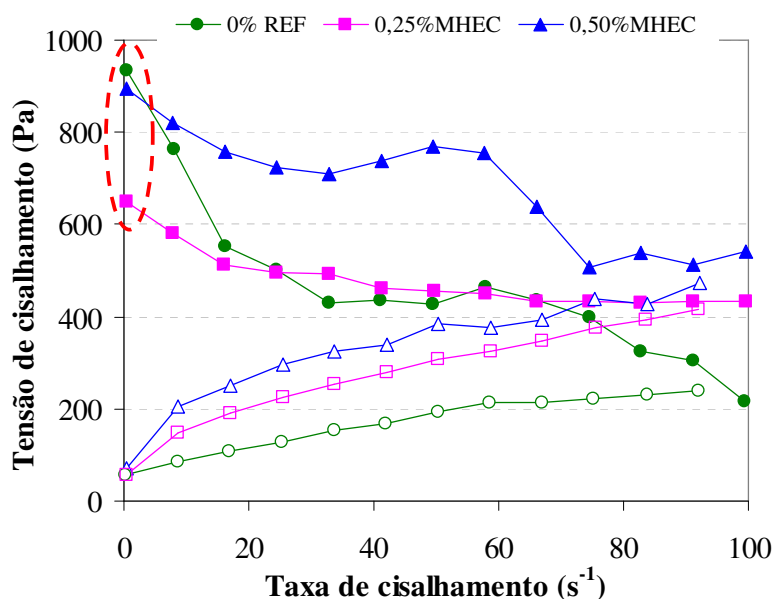


Figura 3.58 Valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 s^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 s^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 60 minutos de hidratação. O círculo tracejado indica os valores de tensão de escoamento por extrapolação da curva de aceleração para taxa de cisalhamento igual a 0 (zero).

As tensões de cisalhamento aumentaram e, conseqüentemente, os valores de viscosidade também, como mostra Figura 3.59. Em altas taxas de cisalhamento, as curvas de aceleração das pastas de referência e com 0,25% de MHEC foram semelhantes. O maior teor de MHEC ainda mostrou um comportamento instável.

As curvas de desaceleração das pastas modificadas apresentaram uma taxa de reestruturação maior, explicada pela reestruturação do gel de MHEC, resultando em maiores tensões de cisalhamento comparadas à pasta de referência (Figura 3.58) e, conseqüentemente, maiores viscosidades (Figura 3.59).

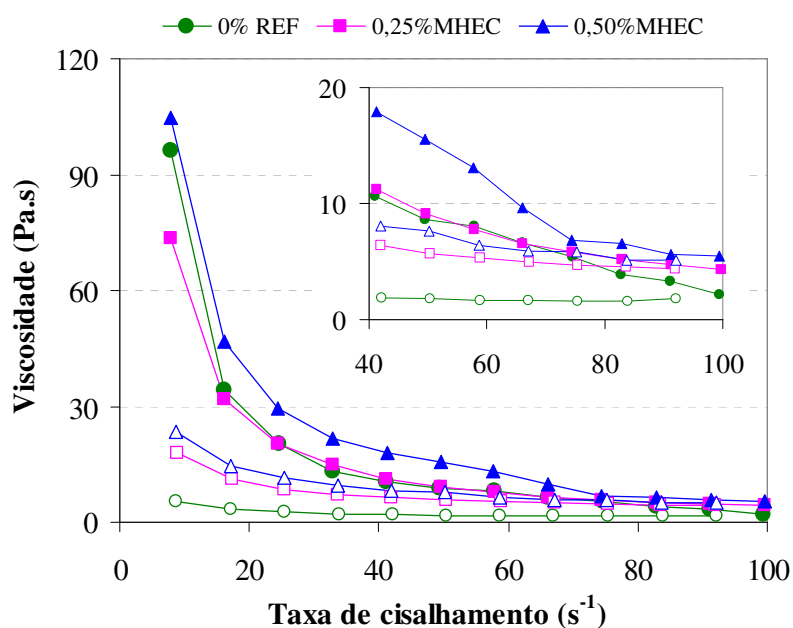


Figura 3.59 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 s^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 s^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC, aos 60 minutos de hidratação. Uma ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a $100 s^{-1}$.

A área de histerese da pasta de referência triplicou de valor aos 60 minutos mostrando a instabilidade deste sistema e a intensificação dos fenômenos de aglomeração, conforme Figura 3.60 (a). Desconsiderando o maior teor de MHEC (0,50%), devido ao seu comportamento instável comentado anteriormente, a pasta com 0,25% de MHEC apresentou um aumento de 70% nesta área aos 60 minutos mas, comparado à pasta de referência, reduziu este valor pela metade, explicado pelo efeito estabilizante e retardador deste polímero.

Nota-se que o valor da tensão de escoamento aumentou em função do tempo (Figura 3.60 (b)), tanto para a pasta de referência como para as modificadas com MHEC, mas dependendo do teor de MHEC, o valor da tensão de escoamento apresentou comportamentos distintos. O menor teor reduziu aproximadamente 30% do valor de tensão de escoamento da pasta cimentícia aos 60 minutos. Já o maior teor (0,50%) alterou pouco este valor. Estes resultados demonstram que existe um teor crítico que pode ser utilizado quando o intuito é diminuir a tensão de escoamento da pasta cimentícia.

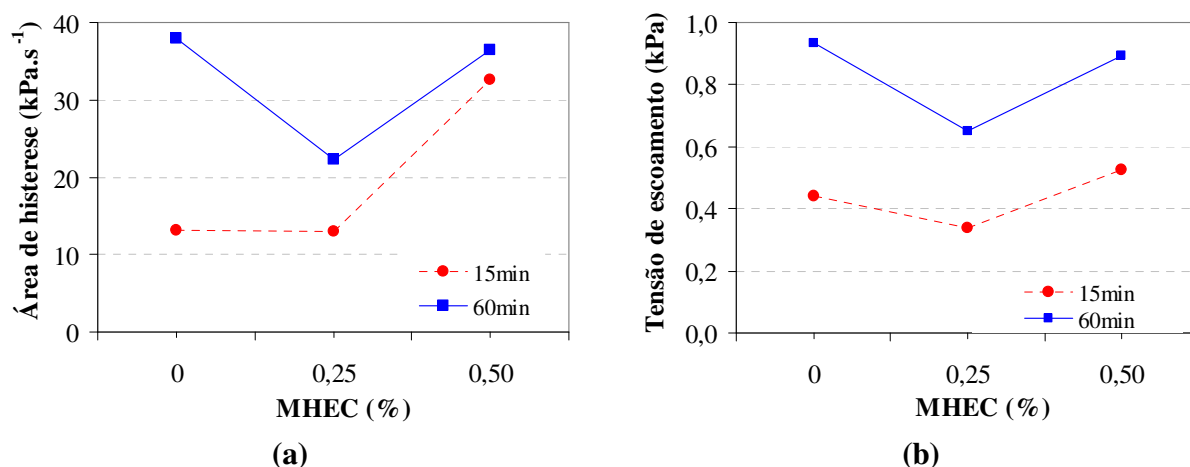


Figura 3.60 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50 % de MHEC aos 15 e 60 minutos de hidratação.

Estes resultados demonstraram que a presença de 0,25% de MHEC alterou pouco o comportamento da pasta cimentícia sob fluxo, sendo seus maiores efeitos na reestruturação durante a curva de desaceleração, na redução dos valores de tensão de escoamento e da área de histerese com maior tempo de hidratação.

- **Influência do polímero EVA**

Quando o polímero EVA foi adicionado ao sistema, a concentração volumétrica passou de 47% (pasta de referência) para 50 e 52% nas pastas com 5 e 10% de EVA, respectivamente. Esta maior concentração diminui a distância de separação entre as partículas, conforme Equação 3.3, e contribui para a manifestação da dilatância (curva 6 da Figura 3.2) como mostra a Figura 3.61, aos 15 minutos de hidratação.

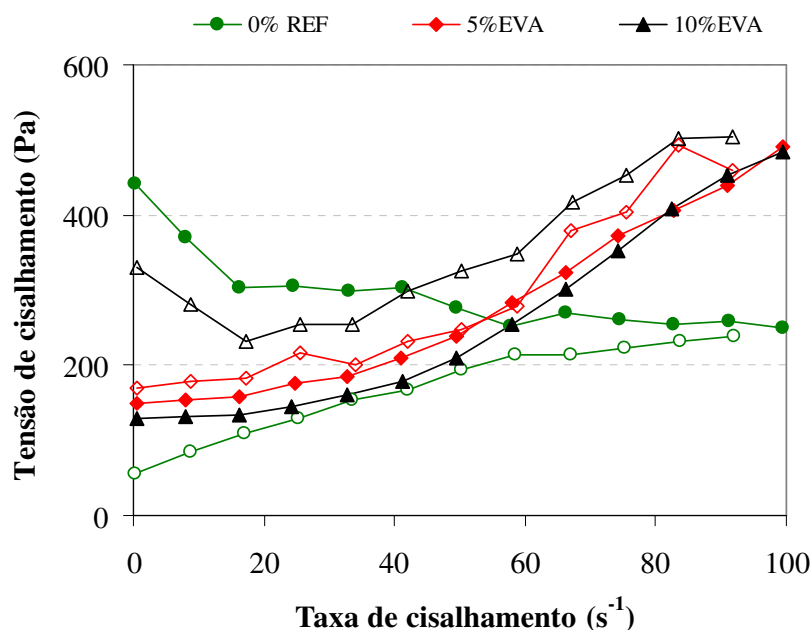


Figura 3.61 Valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, aos 15 minutos de hidratação.

O efeito de rolamento atribuído às partículas de EVA foi verificado em baixas taxas de cisalhamento aos 15 minutos de hidratação. No entanto, sob altas taxas, resultou em um comportamento contrário, manifestando um efeito dilatante. Sob baixas taxas de cisalhamento, as partículas de EVA depositadas ao redor das partículas de cimento, reduzem o atrito entre as mesmas; porém, sob altas taxas ambas ficam livres e aumentam a probabilidade de colisões, favorecendo o comportamento dilatante.

Os perfis de viscosidade da Figura 3.62 mostram que em baixas taxas todas as pastas apresentaram um comportamento pseudoplástico. Em altas taxas, enquanto a viscosidade da pasta de referência diminuiu, as pastas com EVA atingiram um patamar e, no caso do teor de 10%, observou-se, ainda, uma inversão da curva na taxa de cisalhamento de 50 s^{-1} , isto é, a viscosidade aumentou com a taxa, conforme a curva 6 da Figura 3.2.

Comparando os valores de viscosidade entre as pastas, observou-se que a presença do EVA diminuiu a viscosidade aparente em baixas taxas de cisalhamento, devido ao efeito de rolamento proporcionado pelo polímero, comentado por alguns autores (OHAMA, 1998; SU, 1995).

Entretanto, em alta taxa este comportamento inverteu-se, chegando a dobrar de valor na taxa de cisalhamento máxima, explicado pelo efeito dilatante citado anteriormente.

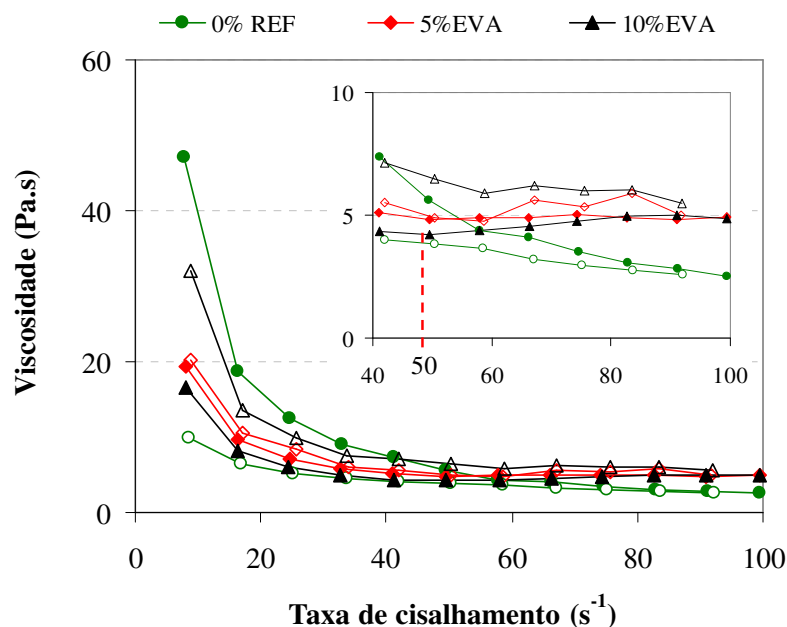


Figura 3.62 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 s^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 s^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para as pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, aos 15 minutos de hidratação. Uma ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a $100 s^{-1}$. Identificação da taxa de cisalhamento ($50 s^{-1}$) onde o valor de viscosidade da pasta com 10% de EVA muda de perfil.

Comparado à pasta com MHEC, o menor teor de EVA estabilizou ainda mais o sistema aos 15 minutos de hidratação, como comprovado pela menor área de histerese em relação à pasta de referência (Figura 3.63 (a)). O maior teor (10%) de EVA causou uma reopexia na pasta cimentícia, resultando em uma área de histerese negativa. Este comportamento confirma a forte tendência de reaglomeração das partículas de EVA após ruptura da estrutura, mostrado pelo valor elevado de $\Delta G'$ na Figura 3.43.

Independentemente do teor adicionado, a adição do EVA reduziu três vezes a tensão de escoamento da pasta de referência, conforme a Figura 3.63 (b), explicado pelo efeito de rolamento das partículas poliméricas, e menor aglomeração entre as partículas cimentícias.

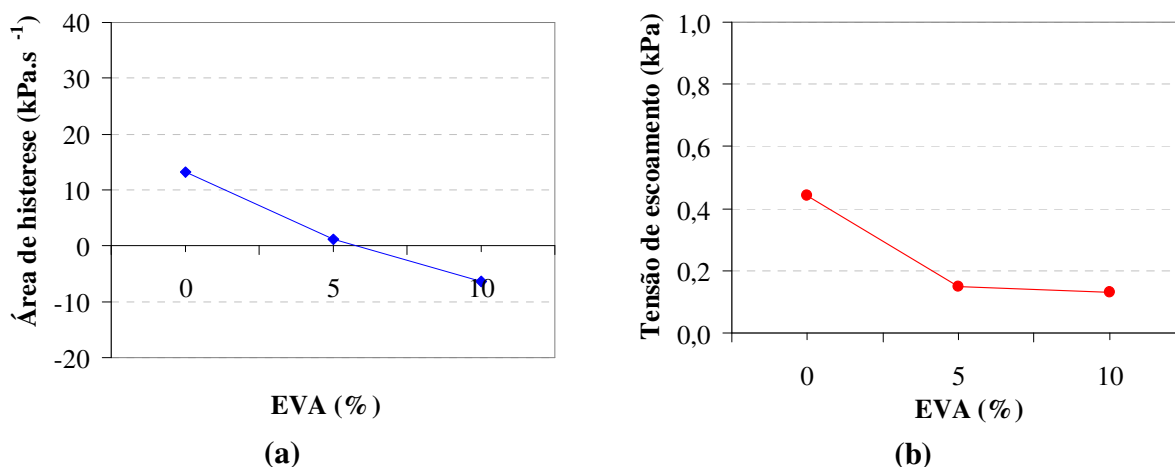


Figura 3.63 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA aos 15 minutos de hidratação.

Aos 60 minutos de hidratação, as curvas de aceleração e desaceleração das pastas com EVA apresentaram um perfil pseudoplástico com tensão de escoamento (curva 4 da Figura 3.2), como mostra a Figura 3.64 (a). Esta alteração significa que, com maior tempo de hidratação, o efeito dilatante provocado pelo polímero desaparece devido à adsorção do mesmo às partículas de cimento. Além disso, devido ao efeito estérico proporcionado pelo polímero, a viscosidade das pastas modificadas foi menor se comparadas à pasta de referência, como visto na Figura 3.64 (b).

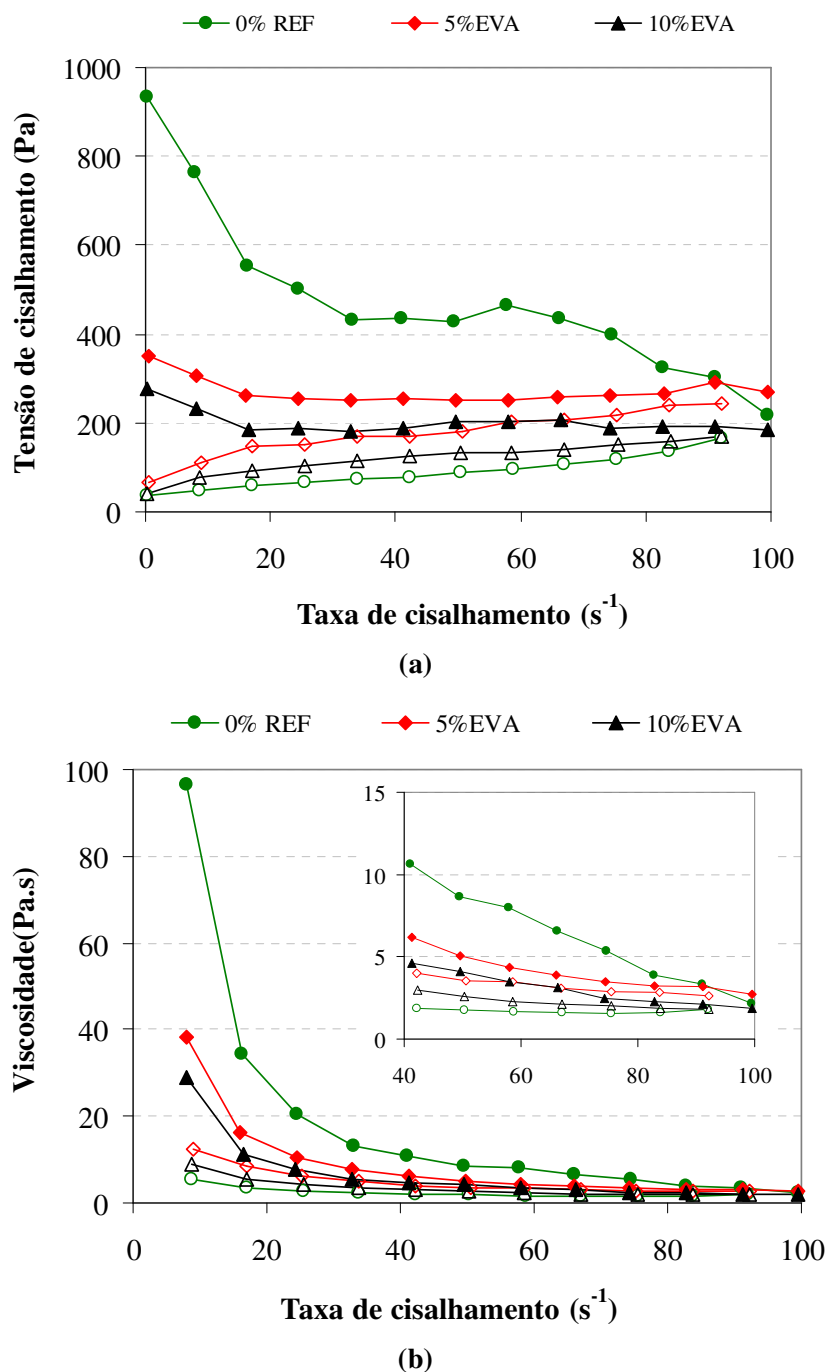


Figura 3.64 Valores de tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento por ensaio de rampa, variando-se a taxa de $0 - 100 \text{ s}^{-1}$ (símbolo cheio) e de $100 \text{ s}^{-1} - 0$ (símbolo vazio), para pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, aos 60 minutos de hidratação. Uma ampliação dos valores de viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento de 40 a 100 s^{-1} .

As áreas de histerese das pastas com EVA aumentaram aos 60 minutos (Figura 3.65 (a)), porém, foi aproximadamente 4 vezes menor que o valor da pasta de referência. A adição do polímero EVA reduziu até 70% os valores de tensão de escoamento, como mostra a Figura 3.65 (b).

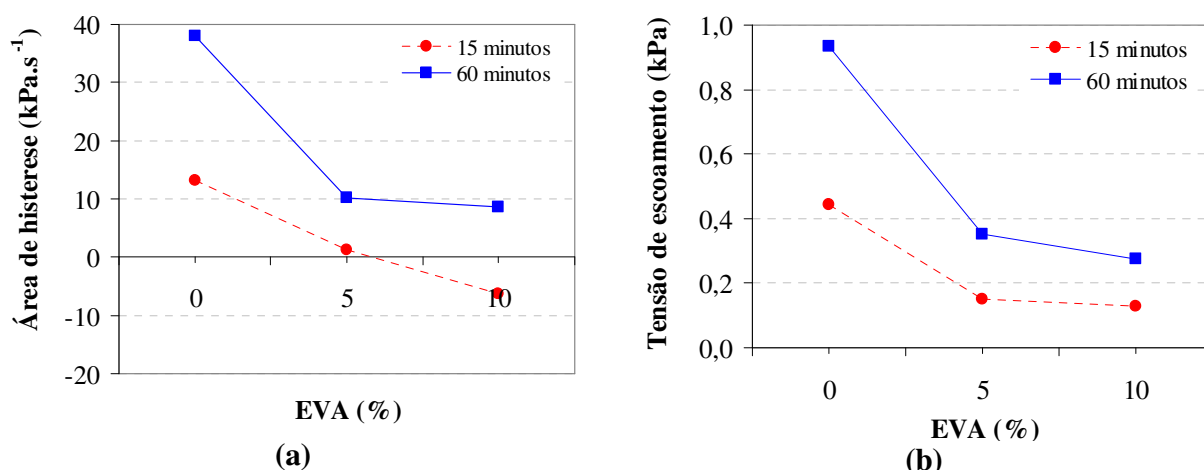


Figura 3.65 Área de histerese (a) e tensão de escoamento (b) das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA aos 15 e 60 minutos de hidratação.

3.7.3 Ensaio de *squeeze-flow*

Os ensaios de *squeeze-flow* foram realizados na pasta de referência somente até 120 minutos de hidratação devido à capacidade da célula de carga de 1000 N. Como os perfis das curvas da pasta de referência foram semelhantes nos tempos avaliados, apenas uma curva será mostrada para discussão.

A Figura 3.66 permitiu avaliar os perfis das curvas carga \times deformação da pasta de referência em função do tempo de hidratação. Juntamente com a ampliação das curvas até 1 mm de deformação e 0,5 N de carga, observou-se que todas as curvas apresentaram os três estágios mostrados na Figura 3.17. No entanto, o início do estágio III (enrijecimento por deformação) ocorreu em deformações cada vez menores à medida que o tempo de hidratação aumenta, melhor visualizado na ampliação da curva até 5 N na Figura 3.66.

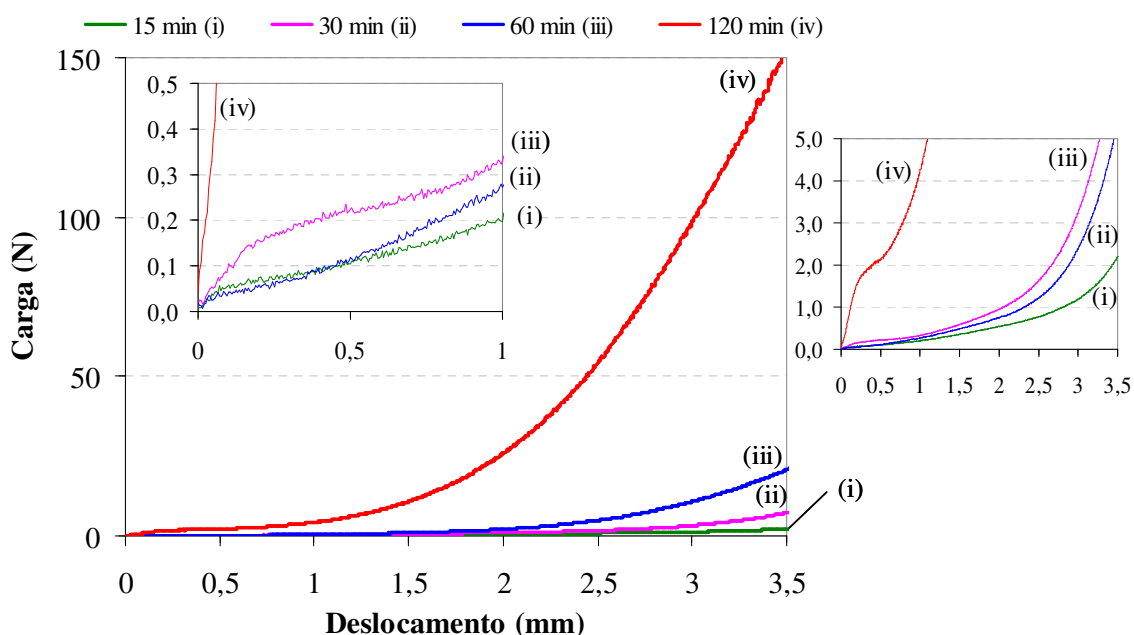


Figura 3.66 Resultados das curvas carga x deslocamento na pasta de referência para os diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60 e 120 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de deformação com 0,5 N de carga e de 3,5 mm com 5 N.

Ainda na Figura 3.66, observou-se que as cargas máximas também aumentaram com o tempo de hidratação, cujo aumento foi mais significativo de 60 para 120 minutos, sendo este de 7 vezes. O enrijecimento destas pastas ocorre pela intensificação dos fenômenos de aglomeração e de hidratação do cimento, resultando em aglomerados cada vez maiores e mais fortes.

Para atingir a região III da curva carga x deformação, além da contribuição dos fatores citados no parágrafo anterior, outros dois fatores podem ocorrer: a separação de fases e o efeito parede.

A separação de fases ocorre normalmente em sistemas heterogêneos sob baixa velocidade aplicada durante o esmagamento, pois a água pode ser expulsa, diminuindo a distância de separação entre as partículas (IPS) e, conseqüentemente, aumentando o atrito entre as mesmas. Outro fator que contribui para este fenômeno é a baixa viscosidade da água. A separação de fases também foi observada por Toutou, Roussel e Lanos (2005) ao avaliarem o comportamento reológico e a habilidade de extrusão de pastas e argamassas cimentícias.

O efeito parede somente ocorreria caso o esmagamento atingisse dez vezes o valor do maior diâmetro da partícula. Assumindo como 20 μm o diâmetro médio das partículas de cimento, este efeito somente surgiria se o esmagamento fosse de 8 mm, isto é, o punção ficaria a 2 mm (200 μm)

da placa inferior; no entanto, como o esmagamento foi de até 3,5 mm, este efeito não ocorreu, justificando a probabilidade de separação de fases, a qual foi observada visualmente através do enrijecimento da pasta posicionada abaixo do punção.

Além de avaliar o perfil da curva carga \times deformação com o tempo de hidratação, este ensaio permitiu calcular a viscosidade destas pastas a partir dos dados das curvas da Figura 3.66. Considerando-se que o fluxo seja homogêneo e que não há atrito entre placa/punção e a pasta, esta viscosidade é denominada de viscosidade elongacional.

Assim como citado para a viscosidade, a taxa de deformação também é elongacional e é calculada a cada instante em função da redução da distância entre o punção e a placa inferior sob velocidade constante.

Como a curva da viscosidade elongacional \times taxa de deformação elongacional é um cálculo a partir da curva da carga \times deformação, o seu perfil segue o da curva de carga, como mostra a Figura 3.67.

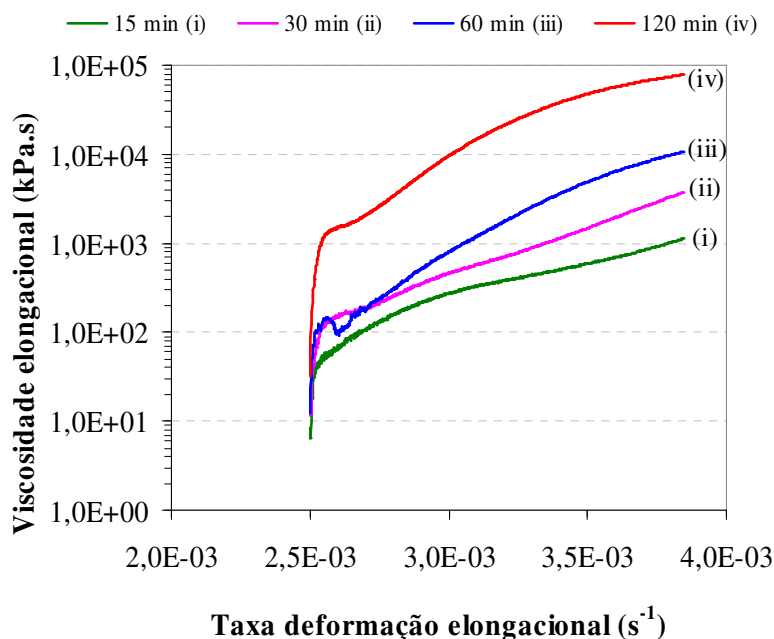


Figura 3.67 Valores de viscosidade elongacional \times taxa de deformação elongacional da pasta de referência para diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60 e 120 minutos.

Observou-se que a viscosidade da pasta de referência aumentou com a taxa de deformação e com o tempo de hidratação. Este aumento, entretanto, não é uma dilatância como observado no ensaio de fluxo (item 3.7.2), onde o valor da viscosidade cresce com o aumento da taxa de

cisalhamento. Neste caso, como a distância entre o punção e a placa inferior diminui, tem-se a cada instante uma nova altura de pasta, tornando o material cada vez mais confinado.

Estes valores de viscosidade foram ordens de grandeza maiores que os valores de viscosidade sob fluxo, apresentadas no item 3.7.2, mas, como são solicitações diferentes, não podem ser relacionadas diretamente.

Além da viscosidade elongacional, a tensão de escoamento também foi determinada, mas de forma indireta, como mostrado no item 3.5.3. Assim como visto para as cargas, o valor desta tensão aumentou com o tempo de hidratação na pasta de referência, como mostra a Figura 3.68, aumentando aproximadamente 97% no valor de 15 minutos para 120 minutos. Devido à elevada dispersão dos resultados com 60 minutos, seu valor foi desconsiderado.

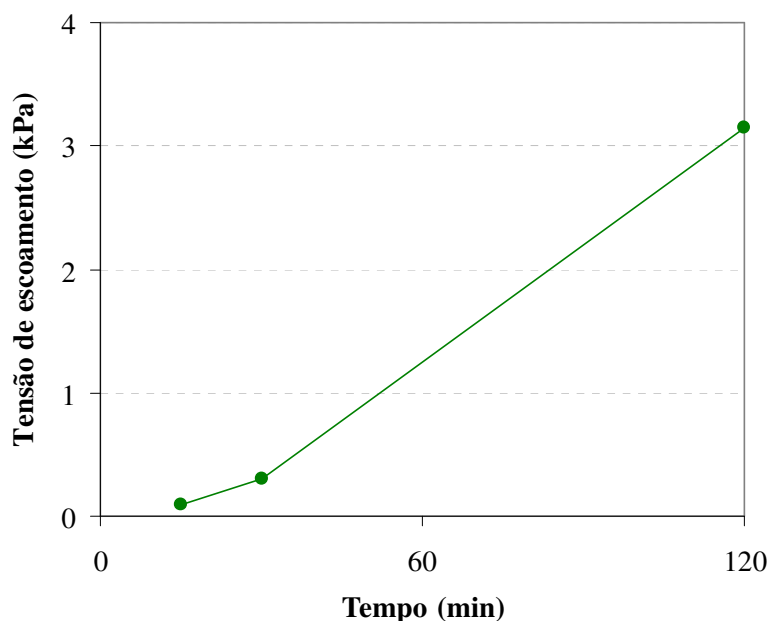
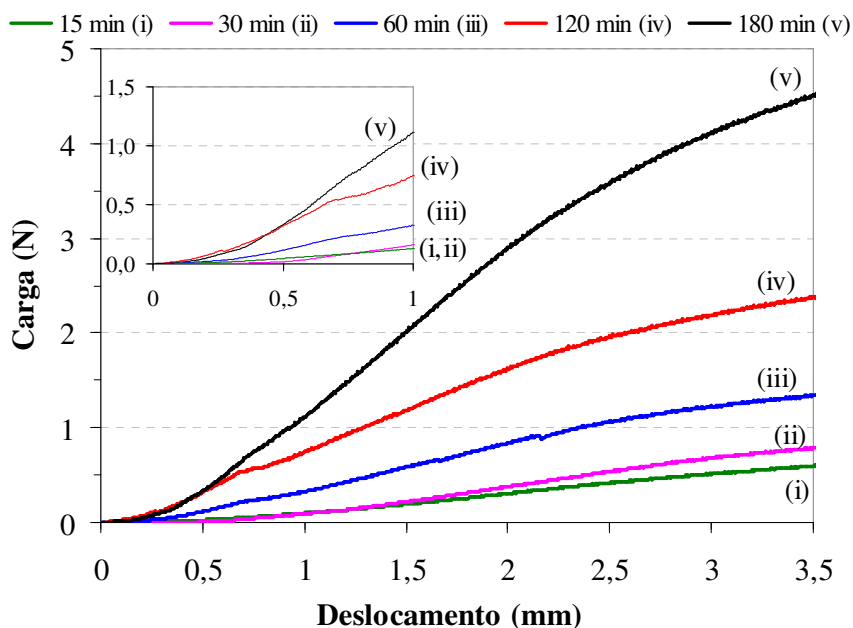


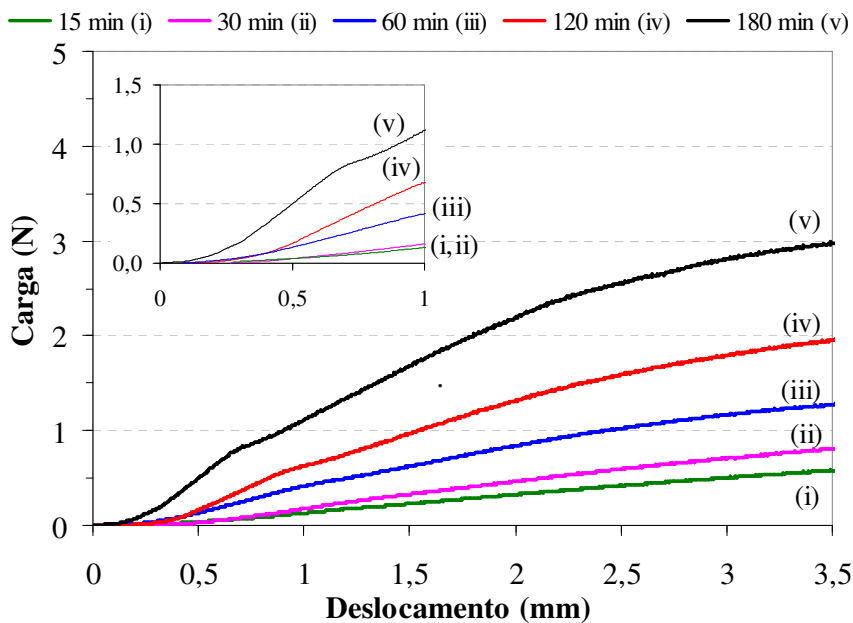
Figura 3.68 Valores de tensão de escoamento da pasta de referência, determinados indiretamente através do ensaio de *squeeze-flow*, em função do tempo de hidratação: 15, 30 e 120 minutos.

- **Influência do polímero MHEC**

A presença do MHEC modificou os perfis das curvas carga \times deformação, conforme Figura 3.69 (a) para o menor teor (0,25%) e Figura 3.69 (b) para o maior teor (0,50%). Observou-se que durante os 180 minutos de hidratação avaliados, as pastas modificadas apresentaram somente as duas primeiras regiões da curva Figura 3.17, a região elástica e a plástica. Estes resultados mostram que o polímero MHEC inibiu a separação de fase, explicado pela maior viscosidade da água.



(a)



(b)

Figura 3.69 Resultados das curvas carga x deslocamento nas pastas modificadas com 0,25% (a) e 0,50% de MHEC (b) para os diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de profundidade e carga de 1,5 N.

Além de modificar os perfis das curvas carga x deformação, o polímero MHEC diminuiu os valores de cargas máximas, conforme a Figura 3.70. Em relação à pasta de referência, a redução aos

15 minutos foi de aproximadamente 70%, chegando a 98% com 120 minutos de hidratação. Notou-se que, o aumento no teor de 0,25 para 0,50% de MHEC influenciou nas cargas máximas somente a partir de 120 minutos de hidratação, quando o maior teor atingiu carga menor. O aumento da viscosidade proporcionada pelo polímero MHEC também justifica as menores cargas máximas atingidas nas pastas modificadas, explicado pela redução do atrito entre os grãos.

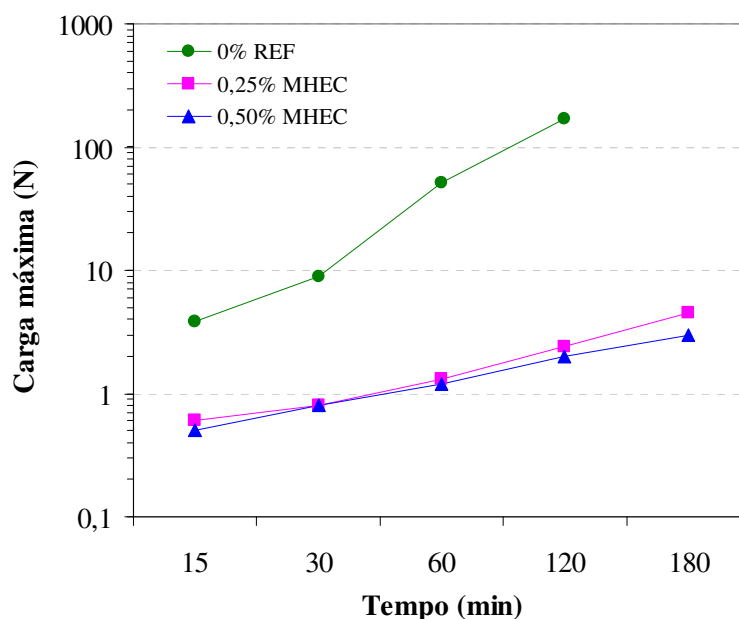
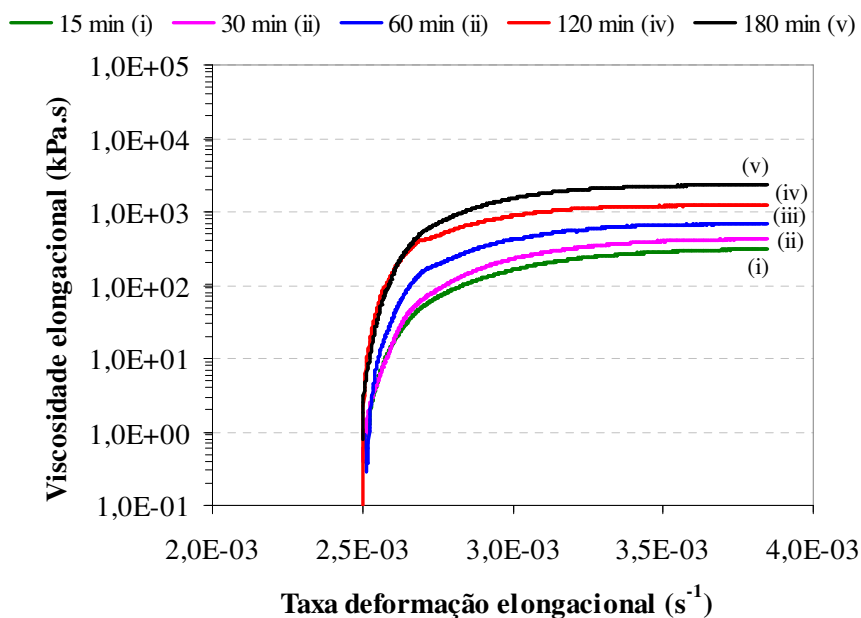
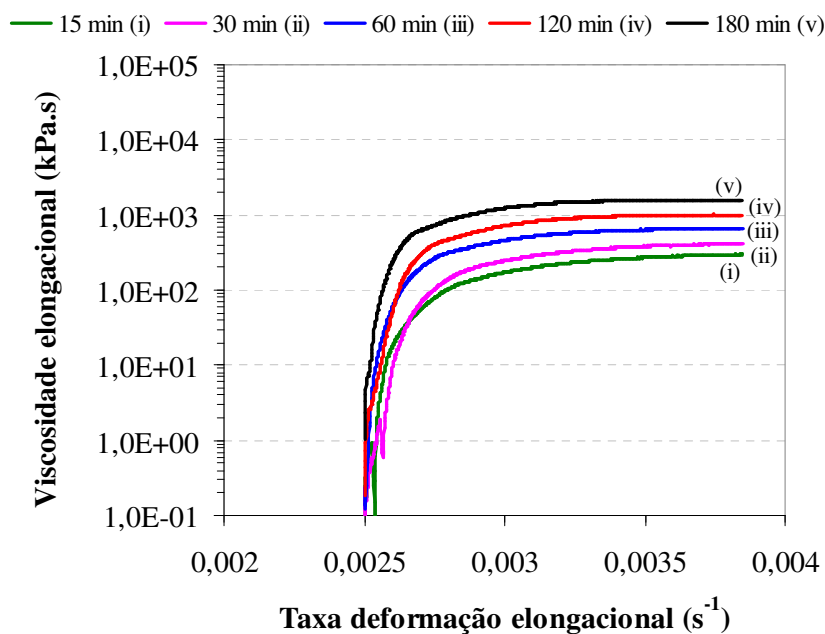


Figura 3.70 Valores médios de cargas máximas atingidas na deformação de 3,5 mm nas pastas de referência e modificadas com 0,25% e 0,50% de MHEC em função do tempo de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.

Os perfis da curva de viscosidade alongacional \times taxa de deformação alongacional, mostrados na Figura 3.71 (a) e (b), mostraram mais claramente a influência do polímero MHEC no comportamento reológico da pasta cimentícia sob esmagamento. Assim como visto para as curvas de carga \times deformação, após início do estágio II, a taxa de crescimento da viscosidade diminuiu, tornando-se praticamente constante. Este perfil foi identificado para todos os tempos de hidratação analisados e mostrou que o teor de polímero não foi um fator significativo até 120 minutos de hidratação.



(a)



(b)

Figura 3.71 Curvas de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional nas pastas modificadas com 0,25% (a) e 0,50% de MHEC (b) para diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.

O polímero MHEC reduziu em mais de uma ordem de grandeza os valores de viscosidade elongacional da pasta de referência, como visto na Figura 3.72, aos 15 e 120 minutos de hidratação.

Este comportamento foi contrário ao observado no ensaio sob fluxo, mostrado no item 3.7.2, no qual a adição do polímero MHEC aumentou a viscosidade das pastas cimentícias. O comportamento contrário demonstra que este polímero, dependendo da forma de sollicitação, responde de formas diferentes.

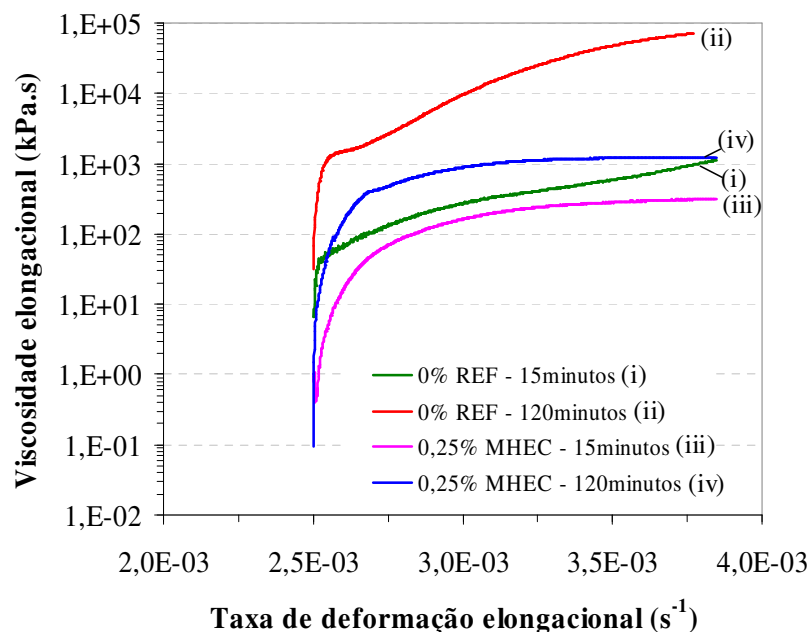


Figura 3.72 Valores de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional das pastas de referência e modificada com 0,25% de MHEC aos 15 e 120 minutos de hidratação.

A modificação do perfil das curvas carga x deformação ou viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional e a menor carga atingida na deformação de 3,5 mm, mostraram que o polímero MHEC, além do efeito retardador na cinética de reação do cimento, atuou como um lubrificante entre as partículas de cimento e tornou o sistema mais homogêneo e coeso, evitando a separação de fases durante o ensaio. A associação destes fatores explica a maior facilidade de aplicação e conformação dos cordões de argamassas colantes.

A tensão de escoamento das pastas modificadas não pôde ser determinada pois, como visto na Figura 3.69, a transição entre o estágio I (comportamento linear) e II (comportamento plástico) não foi identificada. Este fato poderia ser explicado pela baixa velocidade (0,05 mm/s) aplicada neste ensaio, necessitando ser melhor investigada com diferentes velocidades. Desta forma, considerar-se-á que os valores de tensão de escoamento das pastas com MHEC foram menores que o da pasta de referência, para estas condições de ensaio.

• **Influência do polímero EVA**

Os perfis das curvas de carga \times deformação das pastas modificadas com o polímero EVA foram influenciados pelo teor deste polímero e tempo de hidratação. As pastas modificadas com 5% de EVA apresentaram somente os dois primeiros estágios da Figura 3.17 até 60 minutos de hidratação (curvas i, ii, iii da Figura 3.73). Os perfis das curvas aos 120 minutos (iv) e 180 minutos (v) foram semelhantes ao da pasta de referência, identificando-se os três estágios da curva carga \times deformação (Figura 3.17).

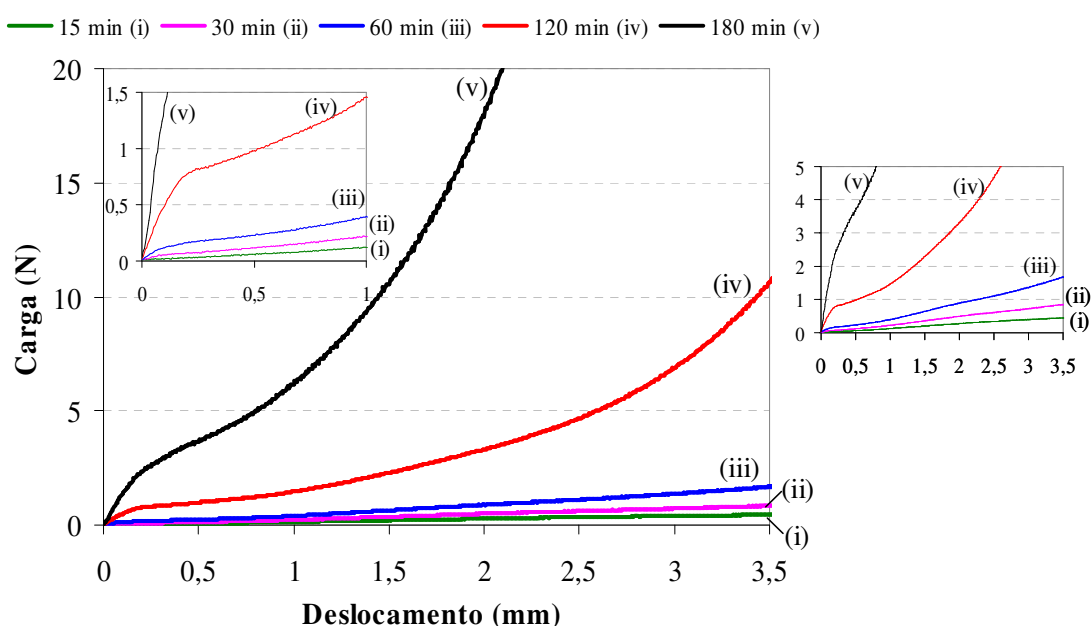


Figura 3.73 Curvas médias de carga \times deslocamento na pasta modificada com 5% de EVA nos diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de profundidade e carga de 1,5 N e de 3,5 mm e 5 N.

Entretanto, uma adição maior de EVA manteve a pasta nas regiões I e II durante todo o tempo avaliado, conforme observado na Figura 3.74.

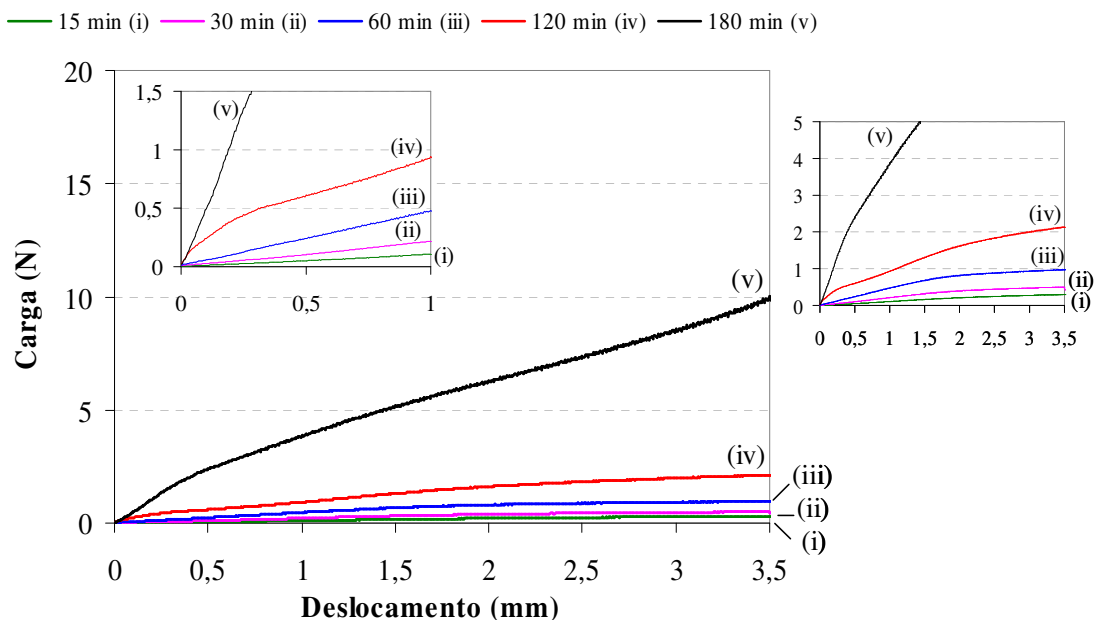


Figura 3.74 Curvas médias de carga x deslocamento na pasta modificada com 10% de EVA para os diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Ampliação das curvas na região de 1 mm de profundidade e carga de 1,5 N e de 3,5 mm e 5 N.

A presença do EVA, também, reduziu as cargas máximas da pasta de cimento. Esta redução foi de aproximadamente 90% aos 15 minutos, chegando a 95% na pasta com 5% de EVA e 98% na pasta com 10%, aos 120 minutos de hidratação, como mostra a Figura 3.75

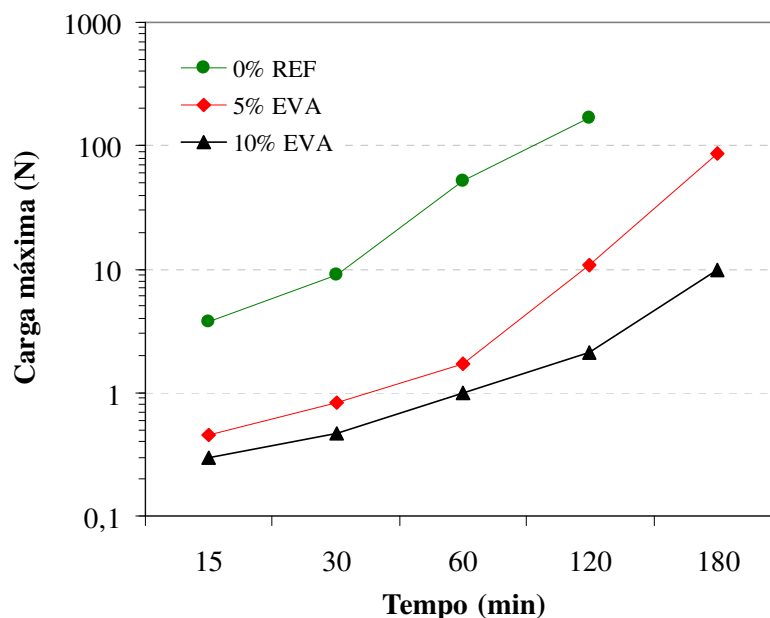
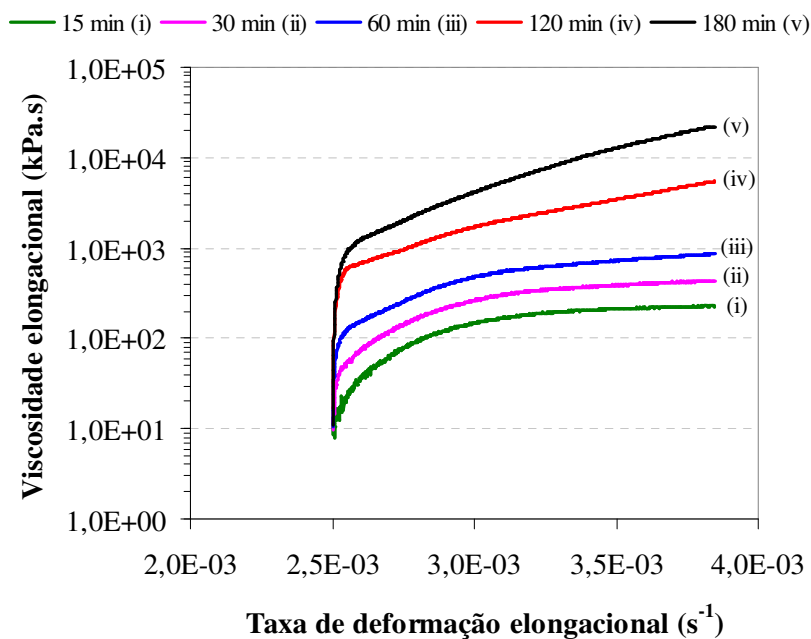


Figura 3.75 Valores médios de cargas máximas atingidas na deformação de 3,5 mm nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10 % de EVA em função do tempo de hidratação.

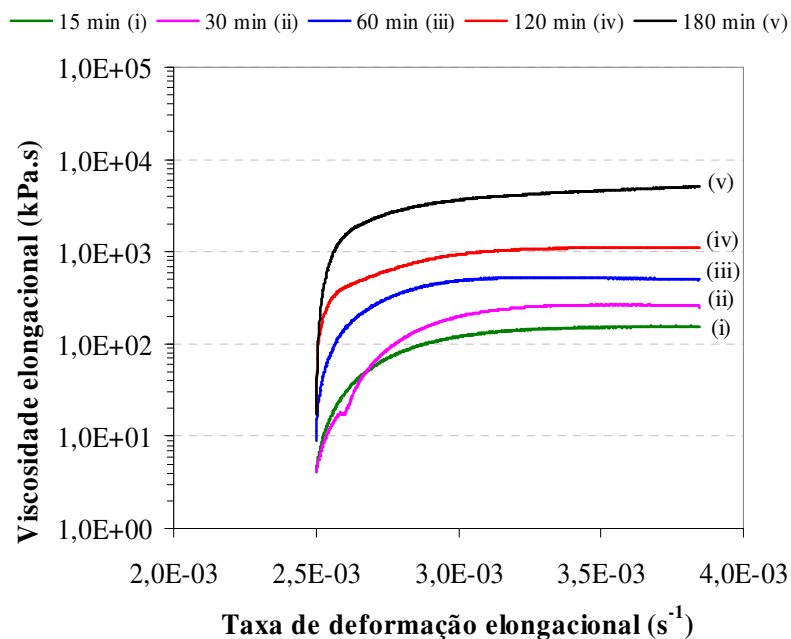
Esses resultados são decorrentes do menor atrito entre os grãos de cimento, resultado do efeito estérico e de rolamento das partículas de EVA, além da presença de partículas esféricas flexíveis entre os grãos de cimento.

Assim como visto para as curvas de carga \times deformação, as curvas de viscosidade elongacional \times taxa de deformação elongacional da pasta com 5% de EVA atingiu um valor praticamente constante até 60 minutos mas, a partir de 120 minutos, a viscosidade aumentou com a taxa de cisalhamento, como visto na Figura 3.76 (a). A manifestação da região III na curva carga \times deformação, assim como, o aumento da viscosidade com a taxa, a partir de 120 minutos de hidratação, mostram que o efeito de hidratação do cimento se sobrepõe aos efeitos do EVA a partir deste intervalo de tempo.

Um teor maior de EVA (10%) reduziu ainda mais os valores de viscosidade e foi suficiente para manter o perfil semelhante ao da pastas com 5% de EVA até os 60 minutos, isto é, regiões I e II, durante todo o tempo avaliado, conforme a Figura 3.76 (b).



(a)



(b)

Figura 3.76 Valores de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional nas pastas modificadas com 5% (a) e 10% (b) de EVA para diferentes tempos de hidratação: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.

A presença de 5% de EVA reduziu a viscosidade elongacional da pasta cimentícia, como mostra a Figura 3.77 aos 15 e 120 minutos de hidratação.

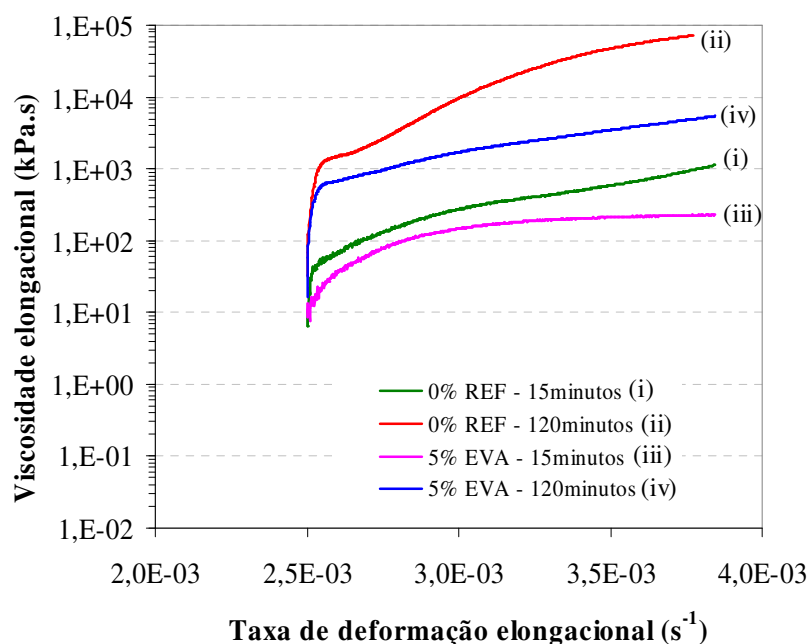


Figura 3.77 Valores de viscosidade elongacional x taxa de deformação elongacional das pasta de referência e modificada com 5% de EVA aos 15 e 120 minutos de hidratação.

A Figura 3.78 mostra os valores de tensão de escoamento das pastas de referência e modificadas com EVA. Alguns valores não puderam ser determinados pelos mesmos motivos citados para as pastas modificadas com MHEC, devido à isenção da transição do estágio I para o II. Dos valores determinados, observou-se que a adição do EVA reduziu a tensão de escoamento da pasta cimentícia, chegando a reduzir três vezes o valor da pasta de referência aos 120 minutos de hidratação.

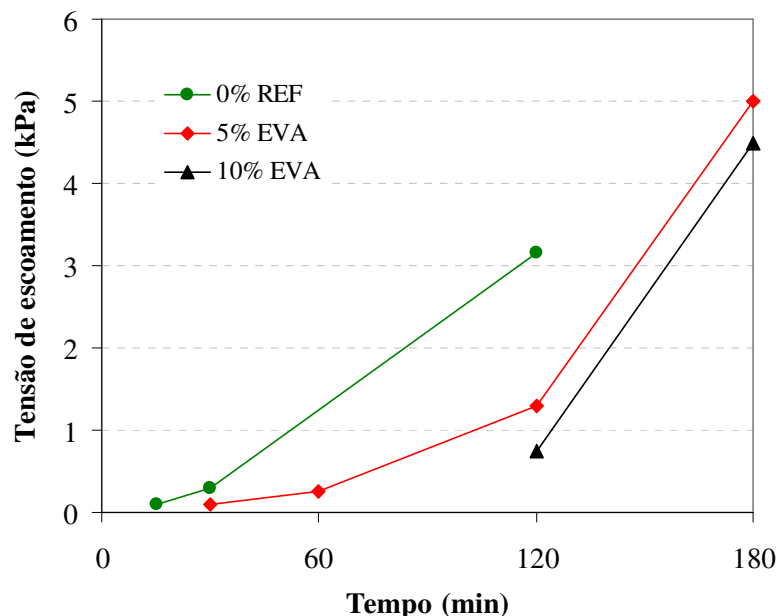


Figura 3.78 Valores de tensão de escoamento determinados indiretamente através do ensaio de *squeeze-flow* nas pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA, em função do tempo de hidratação.

3.8 Considerações finais do capítulo

Ficou evidente que a caracterização reológica de uma suspensão cimentícia requer uma associação de técnicas complementares, buscando simular o comportamento do material na prática. Os ensaios reológicos realizados nesta pesquisa são inovadores em relação aos ensaios de fluxo tradicionais, e, resultou nas seguintes considerações para cada tipo de polímero.

As pastas modificadas com o polímero MHEC apresentaram uma taxa de consolidação menor comparadas à pasta de referência. Este comportamento ocorre por diversos fatores: o polímero MHEC aumenta a viscosidade da fase aquosa e atua, também, como efeito estérico entre as partículas de cimento, diminuindo a aglomeração entre as mesmas, além do efeito retardador na cinética de hidratação do cimento, comprovada no Capítulo 2. Sendo a viscosidade maior, reduz a separação de fases, e lubrifica o contato entre os grãos de cimento quando solicitados sob escoamento por compressão axial. Sob fluxo, a presença do polímero MHEC aumentou a viscosidade plástica das pastas cimentícias para uma mesma taxa de cisalhamento.

A estrutura de partículas de cimento é facilmente rompida após a aplicação de uma deformação maior que a crítica, devido à menor atração entre as partículas de cimento. Após rompida a estrutura da pasta modificada, a presença deste polímero, apesar de facilitar a dispersão

entre as partículas de cimento pela, menor atração entre as mesmas, contribuiu para sua reaglomeração, devido à reestruturação do gel polimérico.

O polímero EVA apresenta aproximadamente 1 µm de diâmetro, após a redispersão em água, forma esférica e módulo de elasticidade baixo. Devido a estas características, o mesmo atua como efeito estérico, dificultando a aglomeração entre as partículas de cimento, resultando em uma menor taxa de consolidação das pastas modificadas. Além da interação com os íons Ca^{2+} , comprovada no Capítulo 2, com provável redução da força iônica da suspensão, afetando, assim, o fenômeno de aglomeração.

O polímero EVA também favorece a reaglomeração entre as partículas de cimento, pois como o mesmo é utilizado em adição, a concentração volumétrica do sistema aumenta e, devido ao seu tamanho reduzido, a área específica volumétrica aumenta significativamente reduzindo o IPS do sistema, aumentando assim, a área de atuação das forças de *van der Waals*.

Sob fluxo, a presença do polímero EVA contribuiu para o efeito de rolamento sob baixas taxas de cisalhamento, mas gerou um efeito dilatante nas pastas aos 15 minutos de hidratação sob altas taxas, efeito que desapareceu aos 60 minutos. O efeito estérico diminuiu o atrito entre os grãos de cimento, facilitando o escoamento destas pastas sob compressão.

Em geral, a influência do polímero MHEC foi mais significativa que a do EVA na consolidação e nos comportamentos reológicos sob diferentes solicitações. Este fato explica a importância da utilização deste tipo de polímero na fabricação de argamassas colantes pois, além de reter água no sistema, garante facilidade de aplicação e conformação dos cordões de argamassa, principalmente pelo seu efeito lubrificante, pouco citado na literatura.

Os resultados dos ensaios de fluxo e *squeeze-flow* realizados nesta pesquisa mostraram que a variação dos teores de 0,25 para 0,50% de MHEC e, de 5 para 10% de EVA não foi um fator significativo no comportamento reológico das pastas cimentícias. Esta afirmação pode não ser verdadeira no caso de argamassas colantes, argamassas e concretos auto-adensáveis e projetados, nos quais a presença de agregados e outras adições modificam a concentração volumétrica e o empacotamento das partículas, podendo resultar em outros comportamentos não verificados nesta pesquisa.

CAPÍTULO 4

4 CORRELAÇÃO ENTRE AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO E O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS DE CIMENTO PURA E MODIFICADAS COM OS POLÍMEROS MHEC E EVA

4.1 Introdução

As alterações no comportamento reológico observadas nas pastas de referência e modificadas com os polímeros MHEC e EVA durante o período de indução, mostradas no Capítulo 3, não decorrem somente das reações químicas de hidratação do cimento, uma vez que durante este período as reações são pequenas e evoluem lentamente nas primeiras horas até o início do período de aceleração, conforme mostrado no Capítulo 2.

Os fenômenos de aglomeração das partículas de cimento em meio aquoso, intensificados pelas reações de hidratação, juntamente com as mudanças morfológicas da superfície das partículas, contribuem para a modificação do comportamento reológico das pastas cimentícias, existindo uma sinergia entre esses fenômenos.

Este capítulo *objetiva* assim, comparar os resultados de hidratação do cimento portland com as alterações no comportamento reológico das pastas pura e modificada com os polímeros MHEC e EVA em função do tempo de hidratação.

Como o interesse é avaliar de que forma a pasta cimentícia consolida com o tempo, optou-se por comparar os valores da componente elástica (G') do Capítulo 3 com alguns dos resultados de hidratação do cimento obtidos no Capítulo 2.

4.2 Influência das reações químicas no comportamento reológico de pastas cimentícias

4.2.1 Pasta de referência

Uma mudança de consistência na pasta de referência pôde ser observada minutos após a adição de água e, pôde ser mensurada pela evolução da componente elástica (G') com o tempo, como mostra a Figura 4.1.

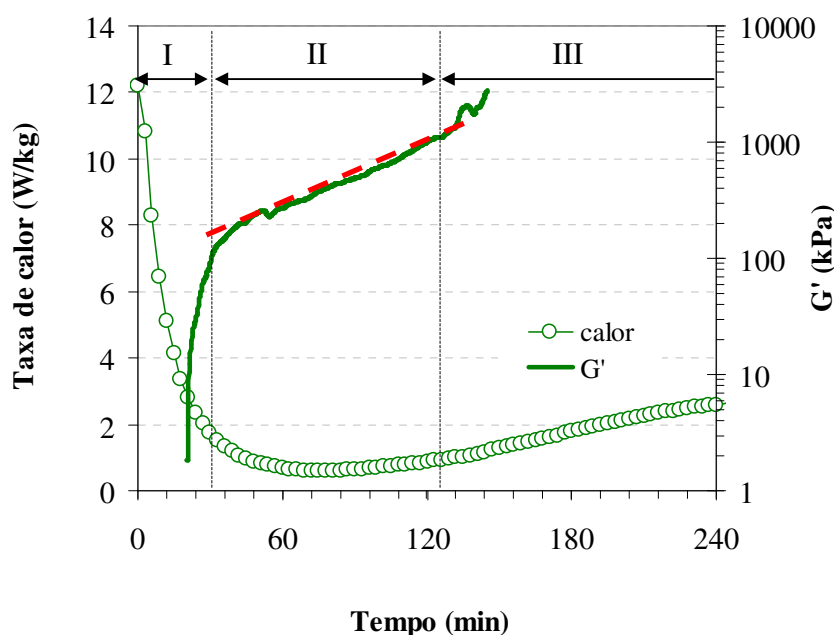


Figura 4.1 Valores de taxa de calor liberado durante ensaio de calorimetria e a identificação dos períodos I, II e III da pasta de referência. Valores de G' em função do tempo durante o ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}).

Ao correlacionar-se a componente elástica (G') com a taxa de calor liberado durante a hidratação (Figura 4.1), pode-se compreender a influência das reações de hidratação no aumento de G' com o tempo. Em resumo, nos primeiros minutos de hidratação o valor cresceu acentuadamente, decorrente da re-aglomeração das partículas de cimento e do aumento da força iônica do meio, coincidindo com o estágio I (período de pré-indução) da curva de calorimetria. Logo após, a taxa de crescimento de G' foi mais lenta e linear em relação à escala logarítmica, destacada pela linha tracejada, coincidindo com o período de indução. Em seguida, observou-se um aumento acentuado, resultante da maior taxa de reação do cimento, pois é neste ponto que o período de aceleração (estágio III) se inicia, resultado coerente com o obtido por Winnefeld e Holzer (2003).

A componente elástica na Figura 4.1 foi obtida pelo ensaio de varredura de tempo sem aplicação de ciclos de varredura de deformação intercalados. No entanto, quando os ensaios de varredura de deformação foram realizados a cada 30 minutos, os valores da componente elástica no final de cada ensaio de varredura de tempo (G' máximos) apresentou um comportamento diferente, conforme a Figura 4.2. Neste caso, três regiões bem definidas foram identificadas: na primeira, o calor aumenta enquanto o valor de G' máx é constante; na segunda, após 120 minutos (início do

período de aceleração), identificado com uma flecha, o calor e o G' máx aumentam exponencialmente, isto é, o valor de G' máx cresce mais que o calor, pois soma-se as reações químicas os fenômenos de aglomeração e, a terceira, na qual a taxa de crescimento de G' máx diminui devido à presença de uma estrutura coagulada irreversível.

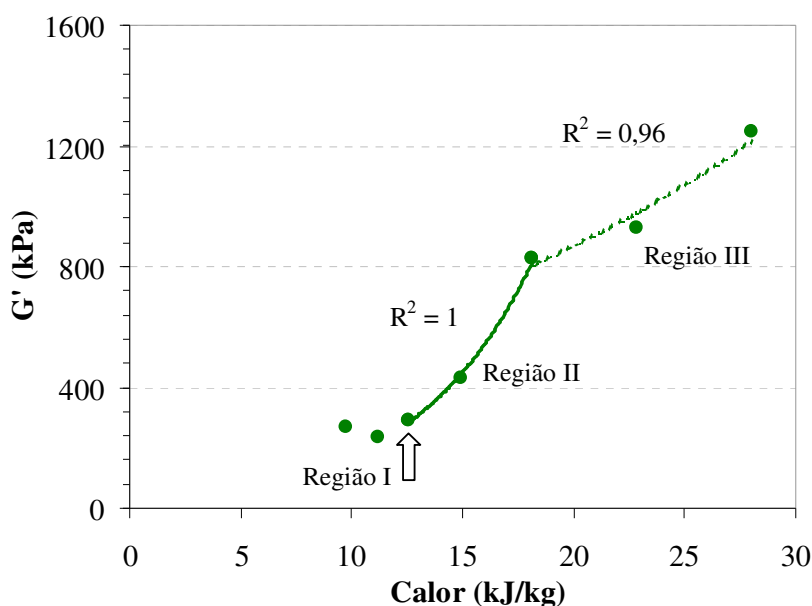


Figura 4.2 Correlação entre a componente elástica máxima e o calor acumulado para a pasta de referência. Entre o primeiro e último ponto foram transcorridos 280 minutos. A seta indica o valor de G' máx e calor acumulado aos 120 minutos.

Com relação à formação dos produtos hidratados, a Figura 4.3 mostra a porcentagem de água não evaporável (C-S-H, aluminatos hidratados e CH) em relação à evolução de G' com o tempo de hidratação. Este resultado mostra que o aumento de G' durante o período de indução não pode ser explicado somente pela formação de produtos hidratados mas também, pelos fenômenos de aglomeração entre as partículas de cimento.

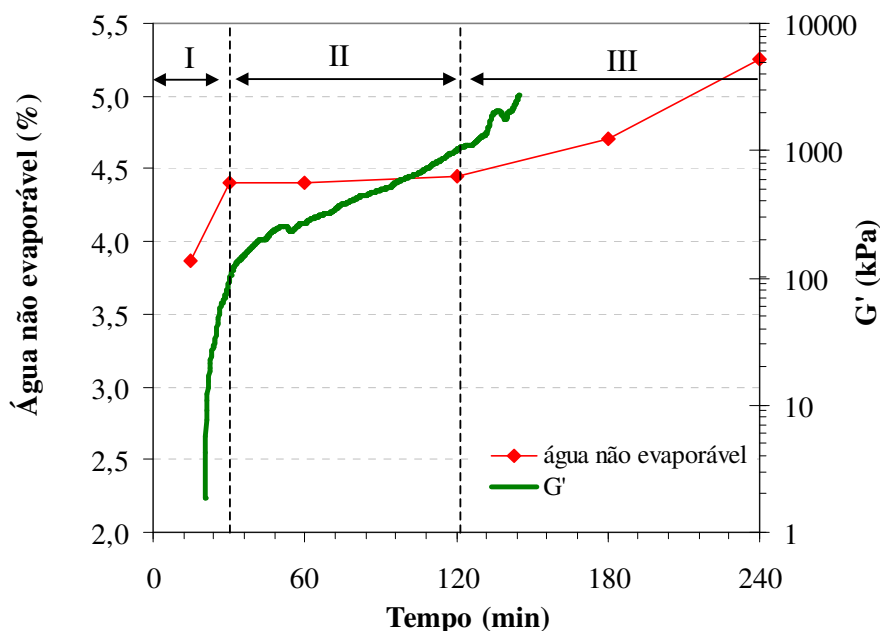


Figura 4.3 Porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos e CH) da pasta de referência, determinada por ensaio de termogravimetria. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}).

Uma forma de avaliar o fenômeno de aglomeração das partículas pode ser feito pela quantidade de íons na solução, pois, quanto maior a quantidade de íons, maior a força iônica e, conseqüentemente, maior a aglomeração entre as partículas. Nesta pesquisa, apesar de não ter sido medida a quantidade de íons da solução, indiretamente, a mesma pode ser avaliada pela medida da resistência elétrica, conforme a Figura 4.4, pois, quanto maior a quantidade de íons na solução, menor é a resistência elétrica.

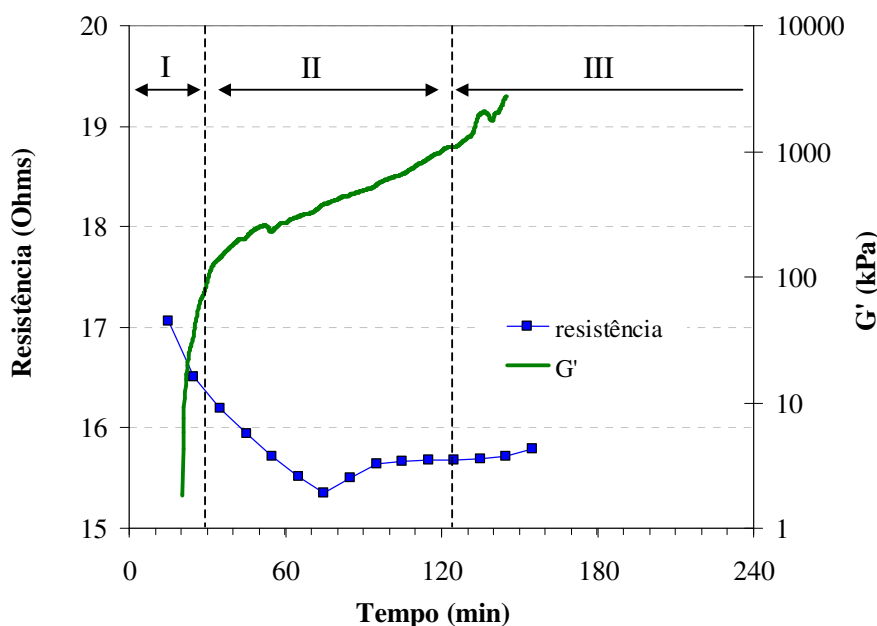


Figura 4.4 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada da pasta de referência. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). Identificação das três regiões distintas de G' .

O aumento significativo de G' durante o estágio I ocorre devido à dissolução das fases anidras aumentando rapidamente a concentração dos íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^- e OH^- (TAYLOR, 1990), comprovado pela diminuição da resistência à passagem de uma corrente elétrica. Esta maior concentração de íons aumenta a força iônica da solução, comprimindo a dupla camada elétrica, intensificando a aglomeração entre as partículas. Segundo Lei e Struble (1997) e Lea (1970), a concentração de íons aumenta rapidamente até 20 minutos ou mais, e depois altera pouco durante as próximas horas, mostrando um equilíbrio entre a taxa de dissolução e de precipitação. Este fato explica a pequena variação na resistência durante o final do estágio II e início do III na Figura 4.4.

A menor taxa de crescimento de G' no estágio II ocorreu porque neste período a taxa de reação é baixa mas não cessa completamente. Apesar do pequeno volume de hidratos, segundo alguns autores (TAYLOR, 1990; ODLER, 1998; SCRIVENER, 1989), uma camada de C-S-H e um gel amorfo rico em alumina e sílica e, pequenas agulhas de etringita (AFt) formam-se na superfície dos grãos, causando um aumento na área específica do cimento, conforme a Figura 2.2. Segundo Lea (1970), 1 a 2% de hidratos, formados em alguns minutos, pode ser suficiente para aumentar em 10 vezes a área específica.

Comparando-se os valores de porcentagem de água não evaporável (C-S-H, aluminatos hidratados e CH) com os valores resistência elétrica da pasta de referência durante o período de indução, destacado pelo quadrado tracejado na Figura 4.5, nota-se que a porcentagem de água altera pouco, ao contrário dos valores de resistência.

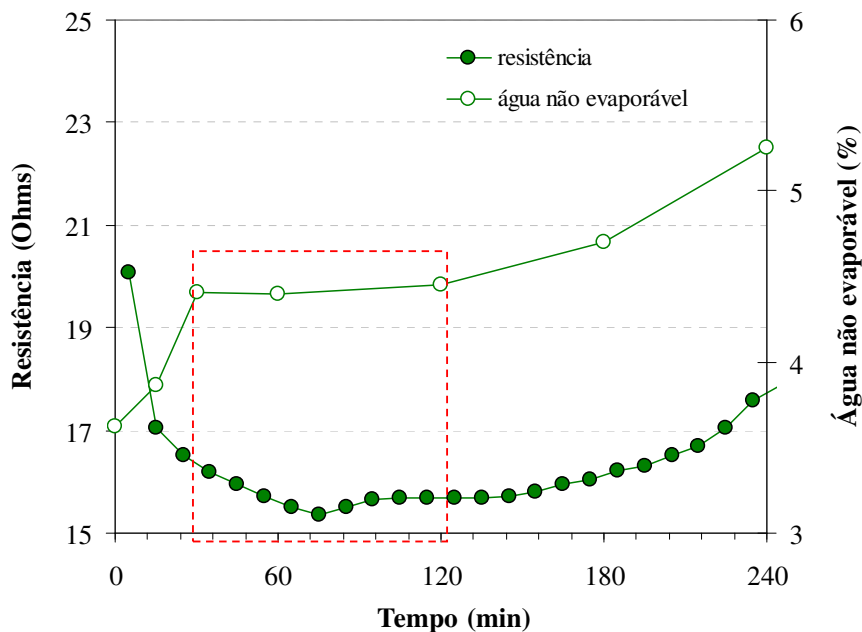


Figura 4.5 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada e porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos hidratado e CH) da pasta de referência, durante os primeiros 240 minutos de hidratação. O quadrado tracejado delimita o período de indução.

Estes resultados demonstram que os valores de G' , durante o período de indução, são mais afetados pela aglomeração entre as partículas de cimento do que pela reação de hidratação do cimento. Somado a isso, a mudança de morfologia da superfície das partículas cimentícias, mesmo com baixa hidratação, intensifica a aglomeração entre as partículas, pois diminuem a distância de separação entre as mesmas, conforme Equação 3.3.

Segundo Uchikawa (1994) e Lei e Struble (1995, 1997), o ponto de inflexão da tensão da escoamento coincide com o início de pega. No entanto, conforme Figura 4.6, o ponto de inflexão ocorreu antes do início de pega, definido pelo ensaio de Vicat (NBR NM 65/2003), assim como o aumento de G' no estágio III. Este comportamento também foi observado por Winnefeld e Holzer (2003).

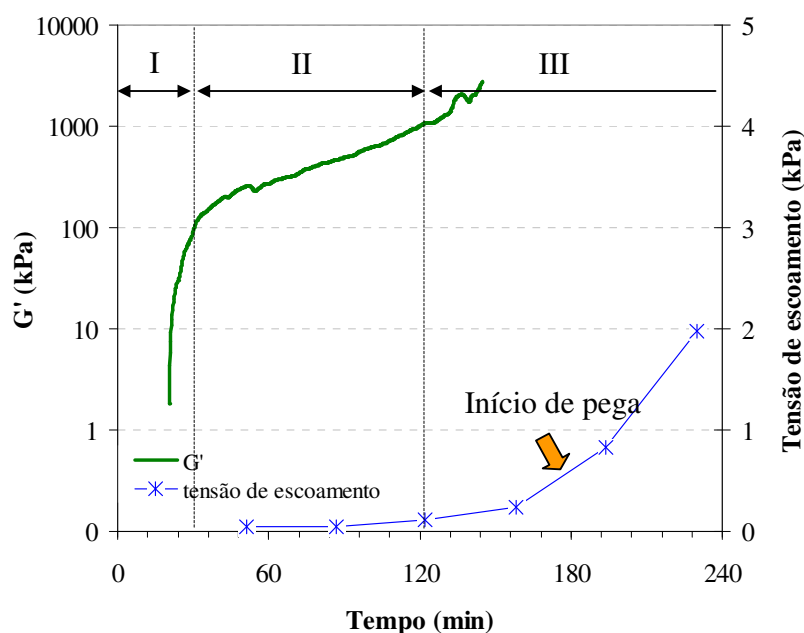


Figura 4.6 Valores da componente elástica (G') da pasta de referência determinados pelo ensaio de varredura de tempo com deformação (10^{-4}) e frequência (1 Hz), em função do tempo de hidratação. Valores de tensão de escoamento determinados através do produto da componente elástica (G') com a deformação crítica, em função do tempo de hidratação. Indicação do início de pega determinado por ensaio de Vicat.

Este tempo maior mostra que o ensaio de Vicat não registra uma mudança específica nas características físico-químicas do cimento na água. Para o meio técnico, o início de pega possibilita estimar um intervalo de tempo em que as operações de mistura, transporte e aplicação podem ser realizados sem alterações prejudiciais no mecanismo de hidratação do cimento. Entretanto, através dos resultados desta pesquisa provou-se que o início do tempo de pega ocorreu pelo menos 60 minutos depois da transição dos fenômenos de floculação/coagulação, isto é, 60 minutos antes do início de pega, a estrutura já se encontra coagulada e, por isso, apresenta uma estrutura irreversível que, caso rompida pode alterar a evolução da microestrutura do material.

4.2.2 Pastas modificadas com MHEC

A adição do polímero MHEC não alterou o perfil da curva de G' com o tempo, conforme a Figura 4.7, na qual as três regiões distintas foram identificadas. No caso do menor teor (0,25%), a última região, identificada pelo aumento acelerado de G' , coincidiu com o início do período de aceleração. No entanto, uma adição maior de MHEC provocou um aumento de G' acentuado anteriormente ao início do período de aceleração, fato não esperado.

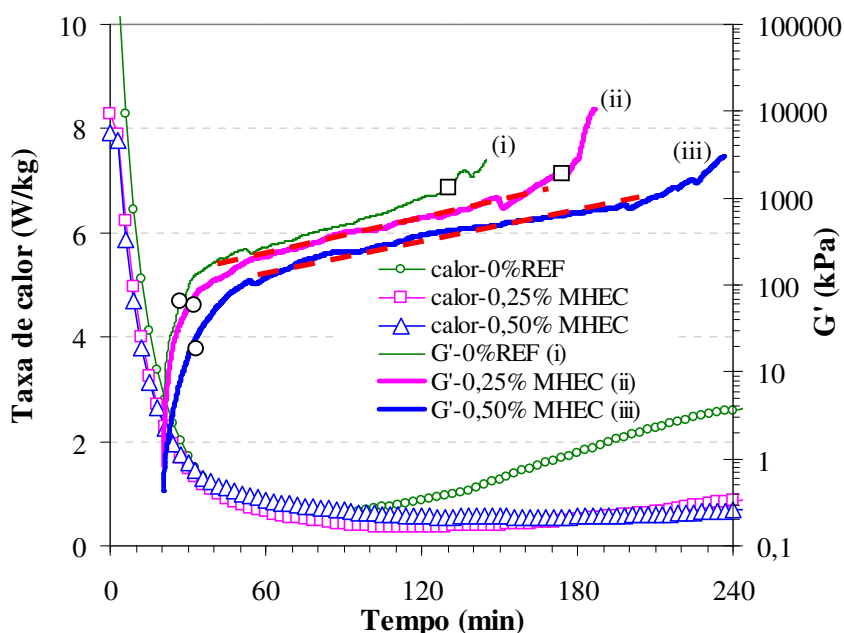


Figura 4.7 Valores de G' em função do tempo determinados por ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}), e a taxa de calor das pastas de referência e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Os círculos indicam o início da região II, período de indução, e o quadrado indica o final deste período para as pastas de referência e modificada com 0,25% de MHEC.

Assim como visto para a pasta de referência, uma análise somente por calorimetria não explicou a mudança da componente elástica (G') com o tempo, pois até 120 minutos de hidratação o calor liberado foi semelhante entre as pastas modificadas com MHEC e a pasta de referência, mas a evolução de G' foi diferente.

Os valores da componente elástica no final de cada ensaio de varredura de tempo (G' máximos) apresentou uma relação exponencial com o calor acumulado no ensaio de calorimetria, conforme a Figura 4.8. No início o calor total liberado foi menor nas pastas modificadas, devido ao menor calor no estágio I mas, os valores de G' foram semelhantes ou maiores que o da pasta de referência, demonstrando a contribuição do polímero no fenômeno de consolidação, atribuído à reestruturação do polímero.

No entanto, a partir do início do período de aceleração da pasta de referência, os valores de G' máximos das pastas modificadas são sempre inferiores, mostrando a sobreposição do efeito de hidratação do cimento sobre o efeito de reestruturação do polímero, assim como o retardo das reações de hidratação na presença deste polímero.

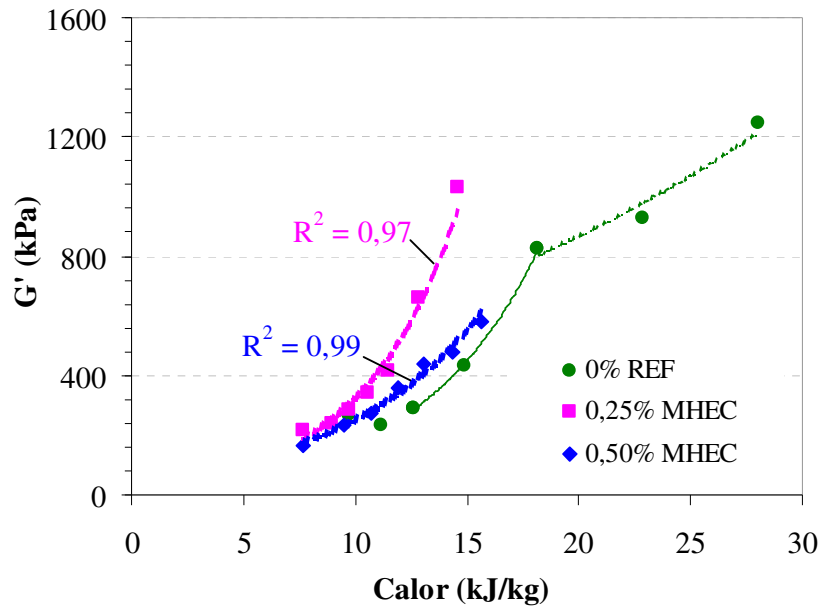


Figura 4.8 Correlação entre a componente elástica no final do ensaio de varredura de tempo (G' máximo) e o calor acumulado para as pastas referências e modificadas com 0,25 e 0,50% de MHEC. Entre o primeiro e último ponto de cada curva foram transcorridos 280 minutos.

Como a taxa de calor não explica a mudança de G' com o tempo, a Figura 4.9 mostra a evolução de G' em relação à porcentagem de água não evaporável das pastas modificadas com o polímero MHEC. De fato, este resultado confirma que durante o período de indução a porcentagem de produtos hidratados é baixa e evolui lentamente.

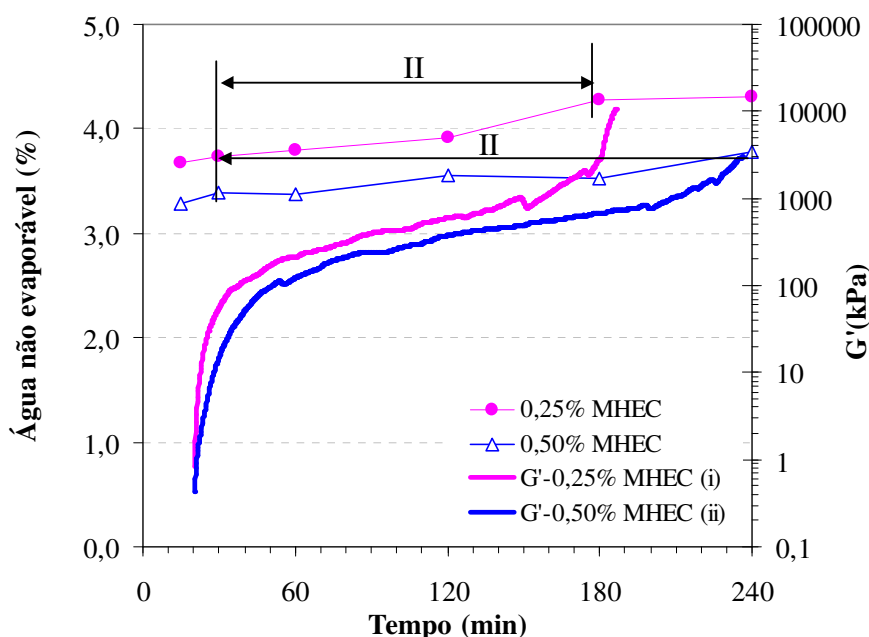


Figura 4.9 Porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos e CH) das pastas com 0,25 e 0,50% de MHEC determinada por ensaio de termogravimetria. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). Identificação do período de indução (II).

Comparando agora, a evolução de G' com a resistência elétrica das pastas modificadas em função do tempo de hidratação, conforme comentado para a pasta de referência, a redução da resistência decorre do aumento da quantidade de íons no meio aquoso, o qual aumenta a força iônica do meio, contribuindo para a aglomeração das partículas de cimento, comprovada pelo aumento de G' no período de indução, como mostra a Figura 4.10.

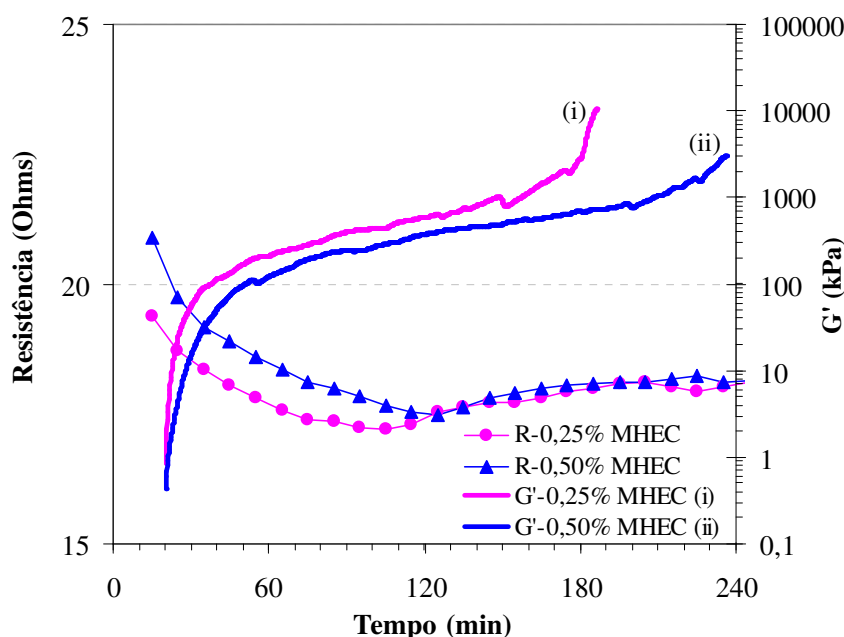


Figura 4.10 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada e valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}), das pastas com 0,25 e 0,50% de MHEC.

Observou-se que o polímero MHEC reduziu a taxa de dissolução das fases anidras do cimento, pois o ponto de resistência mínimo das pastas modificadas ocorreu em um tempo maior, explicada pela adsorção das partículas poliméricas na superfície do cimento resultar numa barreira física adicional ao acesso da água e à dissolução das fases anidras (KHAYAT, 1998; LIU, ZHANG e LASKOWSKI, 2000; SILVA, 2001; SILVA e MONTEIRO, 2006). Isto significa que nas pastas modificadas a aglomeração entre as partículas, devido à força iônica é menor, identificada pelo menor valor de G' nas pastas modificadas (Figura 4.7).

Além destes fatores, o menor valor de G' das pastas modificadas também decorre da menor porcentagem de produtos hidratados. No entanto, como visto no Capítulo 2, o polímero MHEC diminuiu apenas a porcentagem de CH, provavelmente, devido à menor taxa de dissolução das fases anidras, comentado anteriormente.

O efeito estérico proporcionado por este polímero, assim com a maior viscosidade da fase aquosa, juntamente com a menor força iônica do meio, são os principais fatores que afetam a aglomeração das partículas de cimento, resultando em um menor valor de G' comparado à pasta de referência.

4.2.3 Pastas modificadas com EVA

A presença do EVA afetou menos a evolução da componente elástica com o tempo, comparada ao polímero MHEC, conforme mostra a Figura 4.11, e, também, apresentou as três regiões coincidentes com as três primeiras regiões identificadas no ensaio de calorimetria.

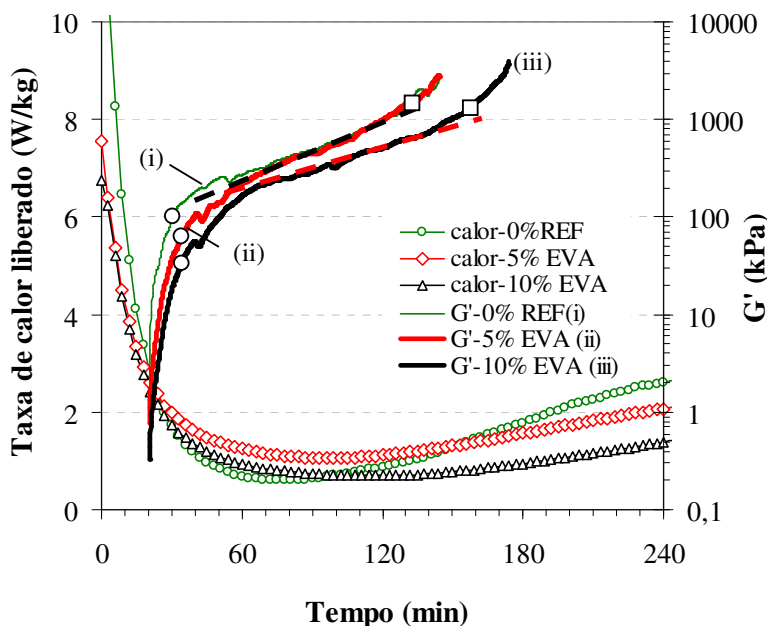


Figura 4.11 Taxa de calor liberado e valores de G' em função do tempo determinado por ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}), das pastas modificadas com 5 e 10% de EVA. Os círculos indicam o início do período de indução e os quadrados o final deste período.

Diferentemente do que foi observado nas pastas modificadas com o polímero MHEC, as curvas de calorimetria das pastas com EVA são diferentes da pasta de referência, mesmo durante o período de indução, como mostra a Figura 4.11. Observou-se que a taxa de calor começa menor nas pastas modificadas, mas inverte após 30 minutos de hidratação até 90 e 130 minutos para os teores de 5 e 10% de EVA, respectivamente. A maior taxa de calor pode estar atrelada à interação do EVA com os íons Ca^{2+} , como visto no Capítulo 2, induzindo a dissolução das fases anidras no início da hidratação.

A Figura 4.12 mostra a relação entre os valores de G' máximos no final dos ensaios de varredura de tempo, intercalados com varredura de deformação, com os valores de calor liberado acumulado.

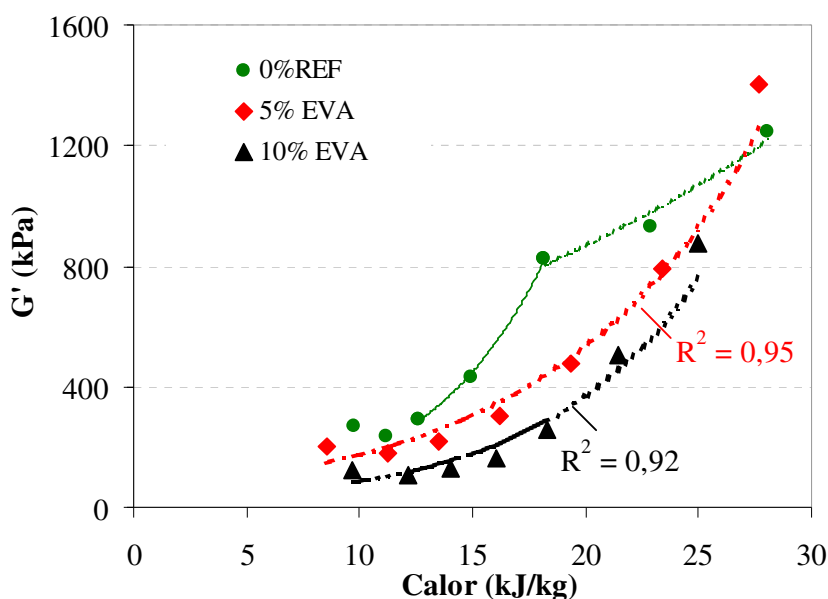


Figura 4.12 Correlação entre a componente elástica no final do ensaio de varredura de tempo (G' máximo) e o calor de hidratação liberado das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Entre o primeiro e último ponto de cada curva foram transcorridos 280 minutos.

Estes resultados mostraram que o calor acumulado nas pastas modificadas com EVA aumenta mais que o valor de G' máximo, chegando a ultrapassar os valores de calor da pasta de referência em alguns pontos. No entanto, o valor de G' foi sempre inferior ao da pasta de referência, com exceção do último ponto da pasta com 5% de EVA.

Notou-se ainda na Figura 4.12 que a partir do início do período de aceleração das pastas de referência e modificadas, as duas propriedades (G' e calor) cresceram exponencialmente, somando-se as reações químicas de hidratação do cimento à parcela de aglomeração das partículas.

Durante o período de indução, a porcentagem de água combinada (C-S-H e aluminatos hidratados) alterou pouco, mas, foi superior à da pasta de referência, conforme Figura 4.13. A modificação da morfologia da superfície da partícula de cimento com a formação de agulhas de etringita e C-S-H, também contribuiu para o aumento das forças de aglomeração entre as partículas de cimento.

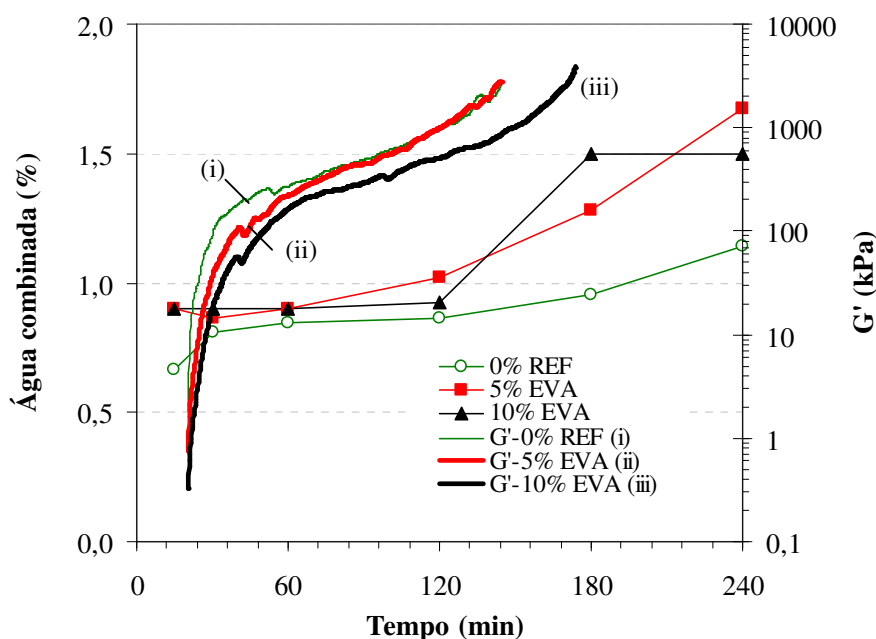


Figura 4.13 Porcentagem de água combinada (C-S-H e fases aluminatos) por ensaio de termogravimetria das pastas de referência e modificadas com 5 e 10% de EVA. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}).

Apesar de acelerar a dissolução das fases anidras, a interação do EVA com os íons Ca^{2+} , pode diminuir a força iônica do meio, reduzindo a aglomeração entre as partículas cimentícias. Este fato pode ser confirmado pelo maior tempo necessário para atingir o ponto mínimo, como mostrado na Figura 2.44 do Capítulo 2 e na Figura 4.14.

Este resultado mostra que durante todo o período de indução, a resistência diminui devido ao aumento da quantidade de íons, e que a resistência começa a aumentar quando o valor de G' cresce rapidamente, no início de período de aceleração, identificado com um quadrado na Figura 4.14.

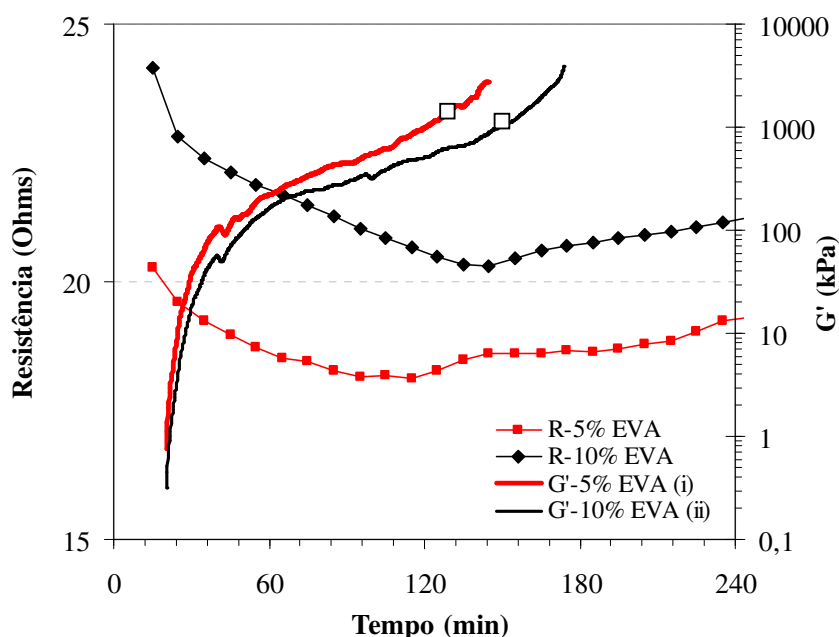


Figura 4.14 Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada e de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e frequência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). O quadrado mostra o início do período de aceleração.

Um outro fator que contribui para a redução da aglomeração das partículas de cimento é o efeito estérico proporcionado pelas partículas de EVA, como visto no Capítulo 3. Entretanto, este efeito pode ser contrário logo após a ruptura da estrutura, quando as partículas de EVA induzem a reaglomeração das partículas de cimento, também comentado no Capítulo 3.

4.3 Considerações finais do capítulo

A influência das reações de hidratação do cimento no comportamento reológico de uma pasta cimentícia foi avaliada através de ensaios de calorimetria, termogravimetria e impedância e, posteriormente correlacionadas com a evolução da componente elástica (G'), determinada através de um ensaio de oscilação (ensaio de varredura de tempo), no qual a estrutura das partículas de cimento não é rompida, evitando-se, assim, que haja uma alteração nas reações de hidratação.

Os resultados mostram uma sinergia entre os fenômenos, provando que as modificações de consistência observadas durante o período de indução são decorrentes, principalmente, dos fenômenos de aglomeração, os quais são intensificados pelo aumento da força iônica da fase aquosa e pelos fenômenos de hidratação, mesmo que estes sejam mínimos, devido ao aumento na área específica decorrente da formação dos hidratos e que, após o início do período de aceleração, a

formação dos produtos hidratados intensifica esta aglomeração, e a estrutura torna-se cada vez mais rígida, identificada pelo aumento expressivo da componente elástica (G').

A adição do polímero MHEC mostrou uma influência maior nos fenômenos de aglomeração, provavelmente devido à menor força iônica do meio, ao aumento da viscosidade da fase aquosa e do efeito estérico, uma vez que a presença deste polímero influenciou pouco a formação dos produtos hidratados, principalmente, a porcentagem de água combinada (C-S-H e aluminatos hidratados).

A influência do polímero EVA no fenômeno de consolidação das pastas cimentícias pode ser atribuída a diferentes fatores, tais como: aumento da porcentagem de água combinada, o qual contribui para a aglomeração entre as partículas e, contrário a isso, seu efeito estérico, pouco explorado na literatura, juntamente com o efeito do dispersante adicionado na sua fabricação e a alteração na força iônica do meio, resultante da interação do mesmo com os íons Ca^{2+} .

5 CONCLUSÃO

A metodologia proposta permitiu avaliar a influência dos polímeros MHEC e EVA na consolidação das pastas de cimento. Confirmou-se que o fenômeno de consolidação (enrijecimento) de materiais à base de cimento é influenciado tanto pelos fenômenos químicos de hidratação do cimento, como físicos superficiais relacionados à aglomeração das partículas de cimento em meio aquoso, resultando na formação de uma rede tridimensional de partículas de cimento na água.

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para avaliar as reações de hidratação durante o período de indução, a mais indicada foi a de termogravimetria, visto que, o calor liberado no ensaio de calorimetria foi semelhante dentre as diferentes pastas de cimento e, na difração raios X, não foi possível observar a formação de hidróxido de cálcio, devido ao limite de detecção do equipamento e à baixa cristalinidade desta fase neste período. Através do ensaio termogravimétrico, observou-se que a interação química do cimento com o polímero EVA ocorre já nos primeiros 15 minutos de hidratação.

Durante o período de indução as reações de hidratação foram mínimas e, desta forma, não explicam a mudança de consistência observada nos materiais cimentícios durante este período. No entanto, mesmo mínimas as reações, os produtos das mesmas intensificam os fenômenos de aglomeração entre as partículas de cimento. Isto se explica pelo aumento da área específica do cimento, resultante da formação de C-S-H e etringita em forma de agulha, reduzindo a distância de separação entre as partículas de cimento.

Através do ensaio de impedância foi possível avaliar indiretamente a alteração da concentração iônica na solução, isto é, avaliar o aumento da força iônica do meio. Os resultados mostraram que durante o período de pré-indução e parte do período de indução, a resistência elétrica diminuiu até um ponto mínimo, significando que, até este ponto, a quantidade de íons aumenta na solução devido à dissolução das fases anidras e, quanto maior a quantidade de íons, maior a força iônica e, conseqüentemente, maior atração entre as partículas.

A mudança morfológica da superfície das partículas de cimento, qualitativamente avaliada nesta pesquisa pela formação dos produtos hidratados, o aumento da concentração iônica da fase aquosa, juntamente com a presença de cargas de sinais contrários, explicam a ocorrência de

alterações reológicas em materiais cimentícios, como aumento da componente elástica (G'), da viscosidade e da tensão de escoamento, mesmo durante o período de indução. A alteração nestas propriedades é uma forma de quantificar a consolidação dos materiais cimentícios.

A presença dos polímeros MHEC e EVA alterou a consolidação das pastas cimentícias, devido à influência dos mesmos tanto nas reações de hidratação, como nos fenômenos de aglomeração das partículas de cimento.

O polímero MHEC, apesar de sua menor influência nas reações de hidratação, aumentou o tempo de início de pega e retardou o enrijecimento das pastas cimentícias. Como as reações de hidratação não foram influenciadas significativamente, outros fatores estão atrelados à mudança de consistência das pastas cimentícias modificadas com este polímero.

Os resultados mostraram que, apesar de aumentar a viscosidade da fase aquosa decorrente da formação de um gel, as moléculas deste polímero criam uma barreira estérica, impedindo o contato direto das superfícies das partículas de cimento, diminuindo a aglomeração entre as partículas de cimento, resultando na menor taxa de consolidação.

No entanto, após a ruptura da estrutura tridimensional das partículas de cimento pela aplicação de uma deformação maior que a crítica, esse polímero contribuiu para a reaglomeração destas partículas, devido à reestruturação do gel, aumentando assim, a taxa de consolidação. Este comportamento foi verificado até o início do período de aceleração do cimento, após este período, as reações de hidratação do cimento predominam e o polímero perde seu efeito.

Além disso, o polímero MHEC diminuiu a dissolução das fases anidras, verificada pelo maior tempo em atingir o ponto mínimo de resistência no ensaio de impedância, contribuindo para a hipótese de adsorção dos mesmos na superfície do cimento e da sua influência na força iônica do sistema.

No caso do polímero EVA, apesar da maior influência nas reações de hidratação, o qual inibiu a formação de CH em pelo menos 5 horas, sua influência na consolidação das pastas modificadas foi menor, quando comparadas às pastas com MHEC. A interação deste polímero com os íons Ca^{2+} , além de prejudicar a precipitação do CH, afetou a força iônica do sistema e, conseqüentemente, a aglomeração entre as partículas de cimento.

Conforme literatura, o polímero EVA adere na superfície das partículas de cimento. Esta adsorção gera uma repulsão estérica entre as partículas de cimento e, conseqüentemente, reduz o valor da componente elástica (G'). Entretanto, ao mesmo tempo, a presença das partículas de EVA

contribui para a reaglomeração das partículas de cimento após a ruptura da estrutura, explicada pelo tamanho reduzido e alta área específica deste polímero, além do aumento na concentração volumétrica da suspensão, uma vez que este polímero é adicionado na proporção de 5 e 10% em relação à massa de cimento.

Estes resultados provaram que a associação de diferentes técnicas de caracterização que possibilitam avaliar a hidratação com técnicas de caracterização reológicas permitiu avaliar o efeito da hidratação no comportamento reológico das pastas cimentícias, possibilitando a análise da influência dos polímeros, podendo ser aplicada no estudo de outros aditivos ou adições.

Um outro aspecto relevante que precisa ser ressaltado diz respeito à proposta deste trabalho em associar diferentes técnicas de caracterização reológica para obter informações sobre o comportamento das suspensões sob diferentes solicitações, simulando condições de aplicação distintas a que as pastas podem ser submetidas quando em movimento no interior de uma argamassa ou concreto. De fato, essa abordagem pouco explorada na literatura, permitiu identificar a influência dos polímeros MHEC e EVA nos processos de fluxo e escoamento (reometria rotacional), consolidação (reometria oscilatória) e esmagamento (*squeeze-flow*).

Sob fluxo, a presença de 0,25% de MHEC alterou pouco o comportamento da pasta cimentícia, sendo seu maior efeito na reestruturação durante a curva de desaceleração, na redução dos valores de tensão de escoamento e de área de histerese com maior tempo de hidratação. No caso do maior teor (0,50%), observou-se uma instabilidade, impossibilitando sua análise.

O polímero EVA reduziu a tensão de escoamento e a área de histerese entre as curvas, proporcional ao teor adicionado. No entanto, sua presença resultou em dois comportamentos distintos: dependendo do tempo e da taxa de cisalhamento aplicada, estas partículas facilitam ou prejudicam a movimentação entre as partículas de cimento. No início da hidratação a adsorção destas partículas na superfície do cimento é aparentemente pequena, verificada através do efeito dilatante observado sob altas taxas de cisalhamento. Esse resultado permite inferir que a associação desse polímero com o denominado efeito de rolamento é relativa, sendo dependente dos teores empregados e das taxas de cisalhamento aplicadas.

A adição dos polímeros MHEC e EVA afetou a taxa de consolidação das pastas cimentícias, diminuindo os valores da componente elástica até um certo tempo de hidratação, sendo o maior efeito observado nas pastas com polímero celulósico e proporcional ao teor adicionado. Além disso,

aumentaram a capacidade de deformação das pastas cimentícias por um certo tempo e diminuíram a tensão de escoamento durante todo o tempo analisado.

Através do ensaio de varredura de tempo intercalado com o de varredura de deformação, foi possível identificar o efeito estérico destes polímeros, assim como a contribuição dos mesmos na reaglomeração das partículas após a ruptura da estrutura no início da hidratação.

A presença dos polímeros reduziu consideravelmente a carga, a tensão de escoamento e a viscosidade elongacional das pastas cimentícias sob esmagamento (*squeeze-flow*). Este comportamento pode ser explicado pela presença dos polímeros retardarem o fenômeno de hidratação do cimento e diminuir a força de fricção entre as partículas, sendo a influência do polímero MHEC mais significativa ao longo do tempo, e proporcional ao teor adicionado.

Nos ensaios reológicos de fluxo e *squeeze-flow* observou-se que as variações nos teores de MHEC, de 0,25 para 0,50%, e de EVA, de 5 para 10%, não influenciou significativamente o comportamento reológico das pastas cimentícias. No entanto, como citado anteriormente, esta afirmação deve ser verificada quando agregados e outros materiais são utilizados na composição de argamassas colantes, argamassas e concretos auto-adensáveis, projetados, entre outros.

Por fim, pode-se afirmar que o presente trabalho contribuiu para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos na consolidação de pastas cimentícias, além de ampliar o conhecimento sobre a influência dos polímeros MHEC e EVA sobre o comportamento reológico destas pastas, assim como seu efeito na consolidação do cimento, gerando subsídios que visam auxiliar na definição de critérios para formulação de argamassas colantes e outros materiais à base de cimento.

Sugestões para Trabalhos Futuros:

Recomenda-se a realização dos seguintes estudos com o intuito de dar continuidade na compreensão das características dos materiais à base de cimento modificados por esses polímeros como:

- a) Estudo da reologia de pastas modificadas com ambos os polímeros, em paralelo com estudos das reações de hidratação;
- b) Avaliar o ensaio de *squeeze-flow* sob diferentes velocidades;
- b) Avaliar o efeito do agregado no comportamento reológico das pastas cimentícias puras e modificadas com os polímeros MHEC e EVA;
- c) Verificar os fenômenos atrelados ao esforço normal;

- d) Análise da água de poro de pastas modificadas com os polímeros MHEC e EVA, buscando elucidar a química das interações, especialmente nas idades iniciais;
- e) Quantificação da área específica do cimento em função do tempo nas pastas puras e modificadas;
- f) Avaliar a influência de diferentes polímeros celulósicos e massas moleculares, na reologia e hidratação das pastas cimentícias.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFRIDI, M.U.K, OHAMA, Y.; IQBAL, M.Z.; DEMURA, K. Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in polymer modified mortars. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v.1, n.4, p.235-244. 1989.
- ALLAN, M.L. Rheology of latex modified grouts. **Cement and Concrete Research**, v.27, n.12, p.1875-1884. 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. Cimento Portland - determinação do tempo de pega: NBR NM 65/2003. Rio de Janeiro, 2003.
- ATZENI, C.; MASSIDA L.; SANNA, U. Rheological behavior of cements mixed with polymeric latices. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v.11, n.4, p.215-219. 1989.
- BANFILL, P.F.G.; CARTER, R.E.; WEAVER, P.J. Simultaneous rheological and kinetic measurements on cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.21, n.6, p.1148-1154. 1991.
- BANFILL, P.F.G. Structure and rheology of cement-based systems. In: FLOW AND MICROSTRUCTURE OF DENSE SUSPENSIONS, 289, 1993, Pittsburgh. Proceedings... Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society, 1993. p.149-160.
- BANFILL, P.F.G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, v.8, n.1, p.43-50. 1994.
- BARLUENGA, G.; HERNÁNDEZ-OLIVARES, F. SBR latex modified mortar rheology and mechanical behavior. **Cement and Concrete Research**, v.34, n.2, p.527-535. 2004.
- BARNES, H.A. The yield stress – a review or ‘παντα ρει’–everything flows? **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.81, p.133-178. 1999.
- BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; K. WALTERS, F.R.S. **An Introduction to Rheology**. 3.ed. Amsterdam: Editora Elsevier Science Publishers B.V., 1993. 199p.
- CARDOSO, Fábio A.; PILEGGI, Rafael G.; JOHN, Vanderley M. Caracterização Reológica de Argamassas pelo Método de *Squeeze-flow*. In: VI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS. I INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MORTARS TECHNOLOGY, Florianópolis, 2005. Anais...Florianópolis: ANTAC, 2005. p.121-143.
- CARDOSO, Fábio A.; JOHN, Vanderley M.; PILEGGI, Rafael G. Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. Trabalho não publicado (*).
- CHANDRA, S.; BERNTSSON, L.; FLODIN, P. Behavior of calcium hydroxide with styrene-methacrylate polymer dispersion. **Cement and Concrete Research**, v.11, p.125-129. 1981.
- CHANDRA, S.; FLODIN, P. Interactions of polymer and organic admixtures on Portland cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.17, p.875- 890. 1987.
- CHANDRA, S.; OHAMA, Y. **Polymers in concrete**. Boca Raton: CRC Press, 1994. 204p.

- CHERN, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics *Progress in Polymer Science*, v. 31, p.p 443-486. 2006.
- CHRISTENSEN, B.J.; MASON, T.O.; JENNINGS, H.M. Influence of Silica Fume on the Early Hydration of Portland Cements Using Impedance Spectroscopy. **Journal of American Ceramic Society**, v.75, n.4, p.939-945. 1992.
- CHRISTENSEN, B.J., COVERDALE, R.T.; OLSON, R.A.; FORD, S.J.; GARBOCZI, E.J.; JENNINGS, H.M.; MASON, T.O. Impedance Spectroscopy of Hydration Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. **Journal of American Ceramic Society**, v.77, p.2789-2804. 1994.
- CLASEN, C.; KULICKE, W.M. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. **Progress in Polymer Science**, v.26, p.1839-1919. 2001.
- COSTA, Marianne do Rocio de Mello Maron. Análise comparativa de argamassas colantes de mercado através de parâmetros reológicos. São Paulo, 2006. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, Escola politécnica.
- CYR, Martin. Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires. Toulouse, 1999. 273f. Tese (Engenharia Civil) - l'INSA de Toulouse et l'Université de Sherbrooke (Québec).
- DUPRAZ, A.; NGUYEN, T.P.; RICHARD, M.; DACULSI, G.; PASSUTI, N. Influence of a cellulosic ether carrier on the structure of biphasic calcium phosphate ceramic particles in an injectable composite material, **Biomaterials**, v.20, p.663-673. 1999.
- GHIO, Virgilio A; MONTEIRO, Paulo J.M.; DEMSETZ, Laura A. The rheology of fresh cement containing polysaccharide gums. **Cement and Concrete Research**, v.24, n.2, p.243-249. 1994.
- GOMES, Carlos Eduardo M.; FERREIRA, Osny Pellegrino; FERNANDES, Mauro Roberto. Influence of Vinyl Acetate-VersaticVinylester Copolymer on the Microstructural Characteristics of Cement Pastes. **Materials Research**, v.8, n.1, p.51-56. 2005.
- GREGORY, T.; O'KEEFE, S.J. Rheological measurement on fresh polymer-modified cement pastes. **Rheology of Fresh Cement and Concrete**. The British Society of Rheology. E. & F.N. Spon, 1991.
- JANOTKA, I.; MADEJOVÁ, J.; STEVULA, L.; FRT'ALOVÁ, D.M. Behavior of Ca(OH)₂ in the presence of the set styrene-acrylate dispersion. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.11, p.1727-1735. 1996.
- JIANG, S. P.; MUTIN, J. C.; NONAT, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.4, p.779-789. 1995.
- 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.
- JUSTNESS, H.; OYE, B.A. The microstructure of polymer cement mortar. **Nordic Concrete Research**, n.9, p.69-80. 1990.

- JUSTNESS, H.; OYE, B.A. A microstructural approach to an evaluation of factors affecting the performance of polymer cement concrete and mortar (PCC). In: VII INTERNATIONAL CONGRESS ON POLYMERS IN CONCRETE, 1992, Moscow. Proceedings... Moscow, 1992, p.184-192.
- JUSTNESS, H.; REYNAERS, T.; VAN ZUNDERT, W. The influence of latices and redispersible powders on hydration and strength development of polymer cement mortars. In: X INTERNATIONAL CONGRESS ON POLYMERS IN CONCRETE, 1998, Italy. Proceedings...Italy, 1998, p.225-238.
- KHAYAT, Kamal H. Viscosity-Enhancing Admixtures for Cement-Based Materials - An Overview. **Cement and Concrete Composites**, v.20, p.171-188. 1998.
- KOLENDA F., RETANA, P.; RACINEUX, G.; POITOU, A. Identification of rheological parameters by the squeezing test. **Powder Technology**, v.130, p.56-62. 2003.
- KONG, H. J.; BIKE, S. G.; LI, V. C. Electrosteric stabilization of concentrated cement suspensions imparted by strong anionic polyelectrolyte and a non-ionic polymer. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.842-850. 2006.
- KONTOGIORGOS, Vassilis, VAIKOUSI, Hariklia; LAZARIDOU, Athina; BILIADERIS, Costas G. A fractal analysis approach to viscoelasticity of physically cross-linked barley -glucan gel networks. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.49, p.145–152. 2006.
- LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. 3ed. Chemical Publishing Company, 1970, 727p.
- LEI, J.; STRUBLE, Leslie J. Rheological Changes Associated with Setting of Cement Paste. **Advanced Cement Based Materials**, v.2, p.224-230. 1995.
- LEI, Wei-Guo; STRUBLE, Leslie J. Microstructure and Flow Behavior of Fresh Cement Paste. **Journal of American Ceramic Society**, v.80, n.8, p.2021-2028. 1997.
- LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J.S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. **International Journal of Mineral Processing**, v.60, p.229-245. 2000.
- MCCARTER, W.J.; BROUSSEAU, R. The A.C. Response of Hardened Cement Paste. **Cement and Concrete Research**, v.20, p.891-900. 1990.
- MACPHEE, Donald E.; SINCLAIR, Derek C.; COMARK, Sarah L. Development of an Equivalent Circuit Model for Cement Pastes from Microstructural Considerations. **Journal of American Ceramic Society**, v.80, n.11, p.2876-2884. 1997.
- MANSOUTRE, S.; COLOMBET, P.; VAN DAMME, H. Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1441-1453. 1999.
- 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.

- 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.
- NACHBAUR, L.; NKINAMUBANZI, P.C.; NONAT, A.; MUTIN, J.C. Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early ages hydration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.202, p.261-268. 1998.
- NACHABAUR, L.; MUTIN, J.C.; NONAT, A.; CHOPLIN, L. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**, v.31, p.183-192. 2001.
- NEUBAUER, Christopher M.; YANG, Ming; JENNINGS, Hamlin M. Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Effects of Admixtures. **Advanced Cement Based Materials**, v.8, p.17-27. 1998.
- NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**. 2.ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.
- NISHTAR, *et al.* Interaction of aldehydes with collagen: effect on thermal, enzymatic and conformational stability. **International Journal of Biological Macromolecules**, v 34, p. 241-247. 2004
- NONAT, A.; MUTIN, J.C.; LECOQ, X.; JIANG, S.P. Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements. **Solid State Ionics**, v.101-103, p.923-930. 1997.
- ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4ed. London: Arnold, 1998, Cap.6, p.241-297.
- OHAMA, Y. Polymer-modified mortars and concretes. In: RAMACHANDRAN, V.S. (Ed.). *Concrete Admixtures Handbook*. New Jersey: Noyes Publications, 1984, Cap.7, p.337- 429.
- _____. Polymer-based admixtures. *Cement and Concrete Composites*, v.20, p.189-212. 1998.
- OLIVEIRA, Regina Ivone; STUDART, André Rocha; PILEGGI, Rafael Giuliano; PANDOLFELLI, Victor Carlos. *Dispersão e Empacotamento de Partículas. Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. São Paulo: Ed. Fazendo Arte Editorial, 2000. 195p.
- PAPO, A.; CAUFIN, B. A Study of the Hydration Process of cement Pastes by means of Oscillatory Rheological Techniques. **Cement and Concrete Research**, v.21, p.1111-1117. 1991.
- PESCHARD, A.; GOVIN, A.; GROSSEAU, P.; GUILHOT, B.; GUYONNET, R. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. **Cement and Concrete Research**, v.34, p.2153–2158. 2004.
- PESCHARD, A.; GOVIN, A.; POURCHEZ, J.; FREDON, E.; BERTRAND, L.; MAXIMILIEN, S.; GUILHOT, B. Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p.1439–1445. 2006.
- PILEGGI, Rafael Giuliano. Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários. São Carlos, 2001. 204f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa e Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

- PÓVOAS, Yêda Vieira. Avaliação da formação de “Película” na Argamassa Colante e sua Influência na Adesão. São Paulo, 2005. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Engenharia de Construção Civil. Universidade de São Paulo, Escola politécnica.
- POURCHEZ, J.; PESCHARD, A.; GROSSEAU, P.; GUYONNET, R.; GUILHOT, B., VALLE'E, F. HPMC and HEMC influence on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.288-294. 2006_a.
- POURCHEZ, J.; GROSSEAU, P.; GUYONNET, R.; RUOT, B. HEC influence on cement hydration measured by conductometry. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.1777-1780. 2006_b.
- POURCHEZ, J.; GOVIN, A.; GROSSEAU, P.; GUYONNET, R ; GUILHOT, B.; RUOT, B. Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.1252–1256. 2006_c.
- RIDI, Francesca; FRATINI, Emiliano; MANNELLI, Francesca; BAGLIONI, Piero. Hydration Process of Cement in the Presence of a Cellulosic Additive. A Calorimetric Investigation. **J. Phys. Chem. B**, v.109, p.14727-14734. 2005.
- SAAK, A.W.; JENNINGS, H.M.; SHAH, S.P. The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.31, p.205-212. 2001.
- SAKAI, E.; SUGITA, J. Composite mechanism of polymer modified cement. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.1, p.127-135. 1995.
- SALEM, Th. M. Electrical conductivity and rheological properties of ordinary Portland cement–silica fume and calcium hydroxide–silica fume pastes. **Cement and Concrete Research**, v.32, p.1473–1481. 2002.
- SARKAR, N. WALKER, L.C. Hydration-dehydration properties of methylcellulose and hydroxyl propylmethylcellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.27, p.177-185. 1995.
- SCHWARZ, W.S.; SUJATA, K.; JENNINGS, H.M; GERDES, A.; WITTMANN, F.H. Chemically modified hydration of portland cement and implication for the kinetics of the hydration of ordinary portland cement. In: 2nd INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON HYDRATION AND SETTING. Dijon, France. p. 271-280, 1997.
- SCHULTZ, M.A. Rheological studies of fresh cement pastes. Illinois, 1991. 192f. Dissertação (Engenharia Cerâmica)- University of Illinois at Urbana-Champaign.
- SCHULTZ, M.A.; STRUBLE, L.J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.23, p.273-282. 1993.
- SCRIVENER, Karen L. The Microstructure of Concrete. In: MATERIALS SCIENCE OF CONCRETE I. Edited by Ian Skalny. Published by The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio. 1989.
- SHAUGHNESSY, R.; CLARK, P.E. The rheological behavior of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.18, p.327-341. 1988.

- SILVA, D.A. Efeitos dos Polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland. Florianópolis, 2001. 246f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Departamento de Engenharia dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.
- SILVA, D.A.; ROMAN, H.R., GLEIZE, P.J.P. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.32. p.1383–1390. 2002.
- SILVA, D.A.; MONTEIRO, P.J.M. Hydration evolution of C₃S – EVA composites analyzed by soft X-rays microscopy, **Cement and Concrete Research**, v.35, p.351-357. 2005_a.
- SILVA, D.A.; MONTEIRO, P.J.M. Analysis of C₃A hydration using soft X-rays transmission microscopy: effect of EVA copolymer, **Cement and Concrete Research**. Vol.35, p.2026-2032, 2005_b.
- SILVA, D.A.; MONTEIRO, P.J.M. Análise da hidratação de fases cimentícias por técnica inovadora de microscopia: efeitos dos polímeros HPMC e EVA. In: VI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS. VI International Symposium on Mortars Technology. Florianópolis, 2005_c.
- SILVA, D.A.; MONTEIRO, P.J.M. The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.1501-1507. 2006.
- SO, Jae-Hyun; OH, Min-Ho; LEE, Jae-Dong; YANG, Seung-Man. Effects of Polyvinyl Alcohol on the Rheological Behavior and Phase Stability of Aqueous Silica Suspensions. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.34, n.2, p.262–268. 2001.
- STEFFE, J.F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2ed. USA: Freeman Press, 1996. 418p.
- STRUBLE, L. J.; LEI, W. G. Rheological Changes Associated with Setting of Cement Pastes. **Advanced Cement Based Materials**, v.2, p.224-230. 1995.
- SU, Z; BIJEN L. M. J. M.; LARBI, J. A. Influence of Polymer Modification on the Hydration of Portland Cement. (Capítulo 4). **Microstructure of Polymer Cement Concrete**. Delft: Delft University Press, 1995, 74p.
- SU, Z. **Microstructure of Polymer Cement Concrete**. Delft: 2ed. Delft University Press, 1995, 174p.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Londres: Academic Press Limited, 1990.
- TORRENTS, J.M.; RONCERO, J.; GETTU, R. Utilization of impedance spectroscopy for studying the retarding effect of a superplasticizer on the setting of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n.9, p.1325–1333. 1998.
- TOUTOU, Z.; ROUSSEL, N.; LANOS, C. The squeezing test: a tool to identify firm cement-based material's rheological behavior and evaluate their extrusion ability. **Cement and Concrete Research**, 35, p.1891-1899. 2005
- VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4ed., Trad. Edson Monteiro. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1994, 567p.

- VIALIS-TERRISSE, Hélène; NONAT, André; PETIT, Jean-Claude. Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.244, n.1, p.58-6. 2001.
- WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986, 815 p.
- WINNEFELD, F.; HOLZER, L. Monitoring early cement hydration by rheological measurements. In: PROCEEDINGS OF 11th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). Durban, South Africa, 2003.
- YANG, M.; JENNINGS, H. M. On the Development of Rheological Properties of Cement Paste During the Induction Period. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS - FLOW AND MICROSTRUCTURE OF DENSE SUSPENSIONS. p.185-190, 1992.
- YANG, M.; NEUBAUER, C. M.; JENNINGS, H. M. Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions. **Advanced Cement Based Materials**, v.5, p.1-7. 1997.
- YOSHIOKA, K.; TAZAWAB, Ei-ichi; KAWAIB, Kenji; ENOHATA, Tomoyuki. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. **Cement and Concrete Research**, v.32, p.1507-1513. 2002.
- ZENG, S.; SHORT, N.R.; PAGE, C.L. Early-age hydration kinetics of polymer-modified cement. **Advanced in Cement Research**, v.8, p.1-9. 1996.

ANEXO 1

Caracterização dos materiais

Cimento portland

O cimento utilizado nesta pesquisa foi o cimento portland composto com calcário moído – CII-F 32. Optou-se pelo uso deste cimento em razão do mesmo não possuir adições reativas, tais como as pozolanas e a escória de alto forno. A massa específica do cimento é de $2,97\text{g/cm}^3$, determinada por um Multipicnômetro Quantachrome, a gás hélio, modelo MVP-5DC. Outras características do cimento foram realizadas no IPT e estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Caracterização física e química do cimento portland.

Caracterização física	Finura – resíduo na peneira de $75\mu\text{m}$ (%) (NBR 11579/91)	3,2	
	Área específica (NBR/NM 76/98)	$330\text{ m}^2/\text{kg}$	
	Expansibilidade a quente (mm) (NBR 11582/91)	0,5	
	Início e fim de pega (h:min) (NBR/NM 65/03)	3:05 – 4:45	
	Resistência à compressão (NBR 7215/96)	3 dias (MPa)	25,8
		7 dias (MPa)	31,9
28 dias (MPa)		40,0	
Caracterização química (%)	Perda ao fogo	5,10	
	Resíduo insolúvel	0,76	
	Óxido de alumínio - Al_2O_3	4,28	
	Dióxido de silício total - SiO_2	18,44	
	Óxido de ferro - Fe_2O_3	3,04	
	Óxido de cálcio total - CaO	63,38	
	Óxido de magnésio - MgO	2,08	
	Anidrido sulfúrico - SO_3	2,92	
	Óxido de sódio - Na_2O	0,09	
	Óxido de potássio - K_2O	0,74	
	Anidrido carbônico - CO_2	4,14	
	Óxido de cálcio livre - CaO (livre)	2,43	
Equivalente alcalino em Na_2O ($0,65 \times \text{K}_2\text{O}\% + \text{Na}_2\text{O}\%$)	0,58		

Os teores das quatro principais fases anidras do cimento foram calculados de acordo com o método de Bogue a partir dos teores de óxidos do cimento, indicados na Tabela 1. O método, descrito por TAYLOR (1990), é apresentado a seguir.

Seqüência de cálculo:

$$C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_2S = -3,0710 \text{ CaO} + 8,6024 \text{ SiO}_2 + 5,0683 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1,0785 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \\ = 2,8675 \text{ SiO}_2 - 0,7544 \text{ C}_3\text{S}$$

$$C_3A = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_4AF = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Correções para o teor de CaO:

Para obtenção do teor de CaO do clínquer, devem ser descontados do teor total (Tabela 1) aqueles devidos à gipsita, ao filer calcário (adição) e à cal livre.

$$\text{CaO}_{\text{GESSO}} = (\text{MMC}_{\text{CaO}}/\text{MM}_{\text{SO}_3}) \times \text{SO}_3 = 0,7 \text{ SO}_3 = 0,7 \times 2,92 = 2,044\%$$

$$\text{CaO}_{\text{FILER}} = (\text{MMC}_{\text{CaO}}/\text{MM}_{\text{CO}_2}) \times \text{CO}_2 = 1,27 \text{ CO}_2 = 1,27 \times 4,14 = 5,26\%$$

$$\text{CaO}_{\text{CLÍNQUER}} = \text{CaO}_{\text{TOTAL}} - \text{CaO}_{\text{GIPSITA}} - \text{CaO}_{\text{FILER}} - \text{CaO}_{\text{LIVRE}} = \\ = 63,38 - 2,044 - 5,26 - 2,43 = 53,64\%$$

onde MM = massa molar.

Cálculo do **C₄AF**

$$C_4AF = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 3,0432 \times 3,04 = \mathbf{9,3\%}$$

Cálculo do **C₃A**

$$C_3A = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 2,6504 \times 4,28 - 1,6920 \times 3,04 = \mathbf{6,2\%}$$

Cálculo do **C₃S**

$$C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \\ = 4,0710 \times 53,64 - 7,6024 \times 18,44 - 6,7187 \times 4,28 - 1,4297 \times 3,04 = \mathbf{45\%}$$

Cálculo do **C₂S**

$$C_2S = 2,8675 \text{ SiO}_2 - 0,7544 \text{ C}_3\text{S} = 2,8675 \times 18,44 - 0,7544 \times 45,11 = \mathbf{18,8\%}$$

A Figura 1 mostra o espectro de difração raios X do cimento anidro. As fases cristalinas foram identificadas na Figura 1 e Tabela 2.

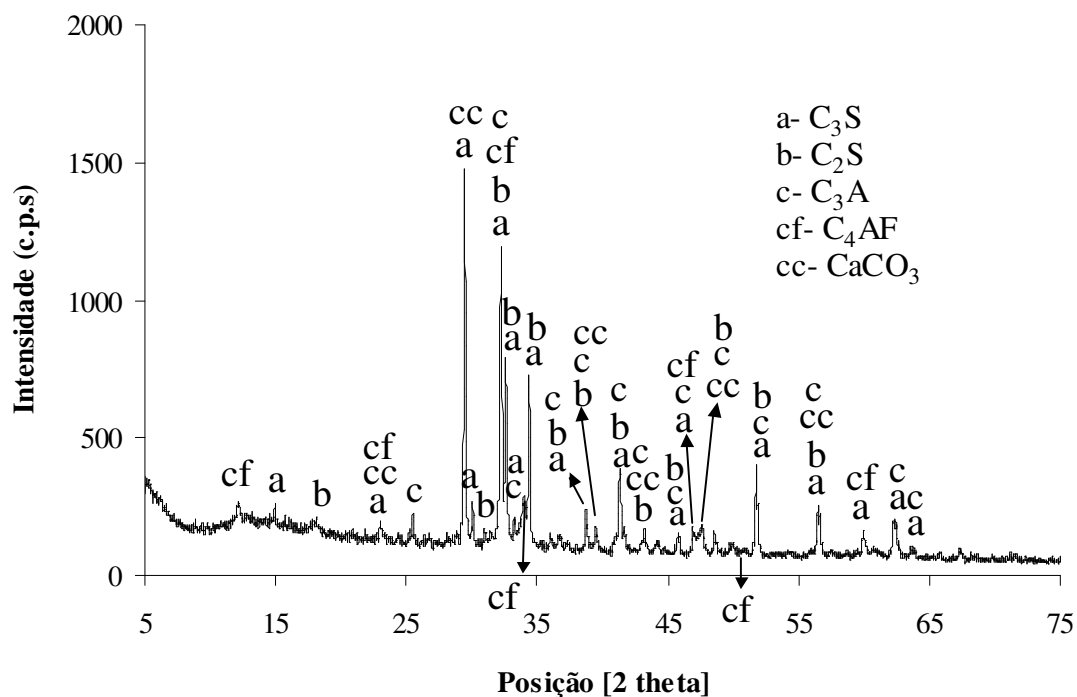


Figura 1 Espectro de difração de raios X do cimento anidro, com identificação das fases.

Tabela 2 Fases identificadas no difratograma do cimento CPH F32 anidro.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química
42-0551	Silicato de cálcio (C_3S)	Ca_3SiO_5
33-0302	Silicato de cálcio (C_2S)	Ca_2SiO_4
05-0586	Carbonato de cálcio	$CaCO_3$
30-0226	Ferro-aluminato tetra-cálcico (C_4AF)	$Ca_2(Al,Fe^{+3})_2O_5$
38-1429	Aluminato tri-cálcico (C_3A)	$Ca_3Al_2O_6$

Tabela 3 Fichas cristalográficas utilizadas.

Código de referência	Fórmula química	mineral	Principais picos Intensidade-espacamento interplanar
42-0551	Ca_3SiO_5		100 - 2,604
			85 - 2,738
			75 - 2,773
			75 - 3,025
33-0302	Ca_2SiO_4	Larnita	100 - 2,783
			97 - 2,79
			83 - 2,745
			42 - 2,61
05-0586	CaCO_3	Calcita	100 - 3,035
			18 - 2,285
			18 - 2,095
			17 - 1,913
38-1429	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		100 - 2,6987
			30 - 1,90785
			24 - 1,5577
			12 - 4,08026
30-0226	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_5$	Brownmillerite	100 - 2,644
			45 - 1,8149
			45 - 7,25
			35 - 2,763

A perda ao fogo e o material não volátil do cimento foram determinados através de ensaio de termogravimetria em termobalança analítica (item 2.3.2). Na Figura 2, a perda de 0,78% está relacionada à desidratação parcial de C-S-H e da etringita (AFt), no caso de um cimento aventado e, desidratação do gesso e do aluminato de cálcio hidratado C_3AH_6 (TAYLOR, 1990). O pico da curva de termogravimetria diferencial, em torno de 400°C, indica a presença de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), com perda de massa de 0,63% e, o pico a 734°C, devido à presença de calcita (CaCO_3), com perda de massa de 4,7%.

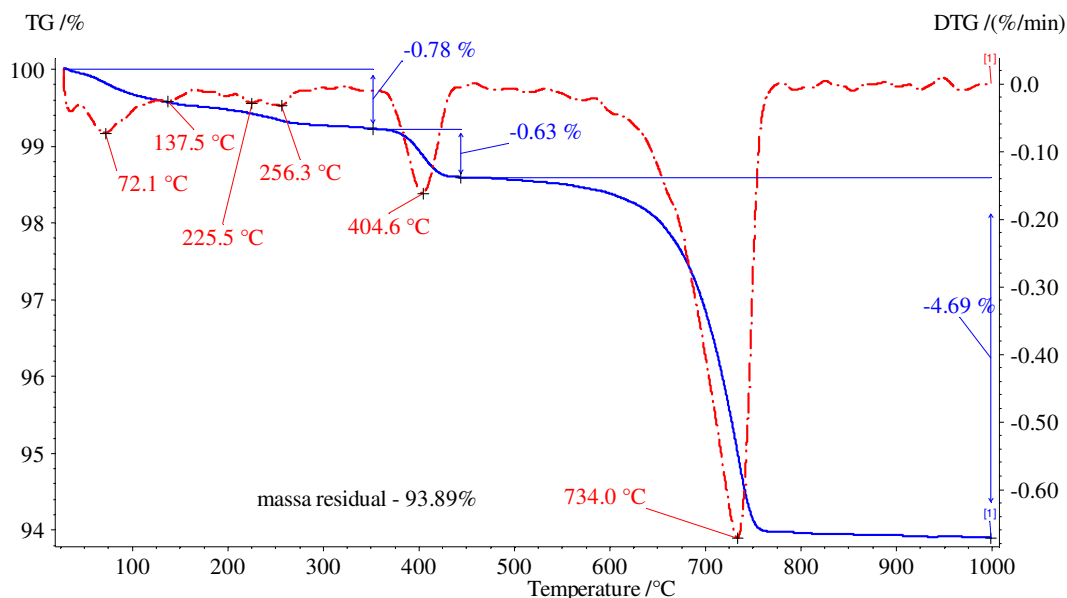


Figura 2 Curvas TG e DTG do cimento anidro liofilizado. Resultados corrigidos para base não volátil (em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C).

Copolímero Acetato de Vinila/Etileno (EVA)

A Figura 3 mostra a estrutura molecular e a Tabela 4 as características físicas do polímero EVA.

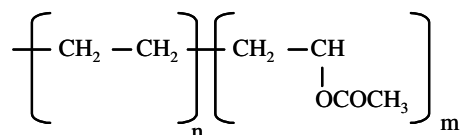


Figura 3 Estrutura molecular do EVA.

Tabela 4 Características do EVA.

Sólidos*	99%
Colóide protetor*	Álcool polivinílico (PVA)
Tamanho de partícula na redispersão*	4% acima de 400 µm
Tamanho de partícula predominante*	0,5-8 µm
Temperatura mínima de formação de filme*	4°C
Teor de resíduo	12%
Massa específica do pó	1,27 g/cm ³

* Informadas pelo fabricante.

O teor de resíduos de 12% foi determinado em termobalança analítica, modelo STA 409 PG da Netzsch, em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

O colóide protetor é um tensoativo utilizado com objetivo de melhorar a estabilidade química e mecânica dos látices poliméricos, e otimizar a dispersão das suas partículas em misturas com cimento, prevenindo a coagulação das partículas poliméricas (CHERN, 2006).

A Figura 4 mostra o espectro de difração raios X do polímero EVA em pó. As fases cristalinas identificadas foram calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$) e magnesita (MgCO_3), identificadas na Tabela 4 e as fichas cristalográficas na Tabela 5, além da parcela amorfa observada entre 10 e 30° (2θ). Os carbonatos são adicionados como cargas durante a fabricação deste polímero.

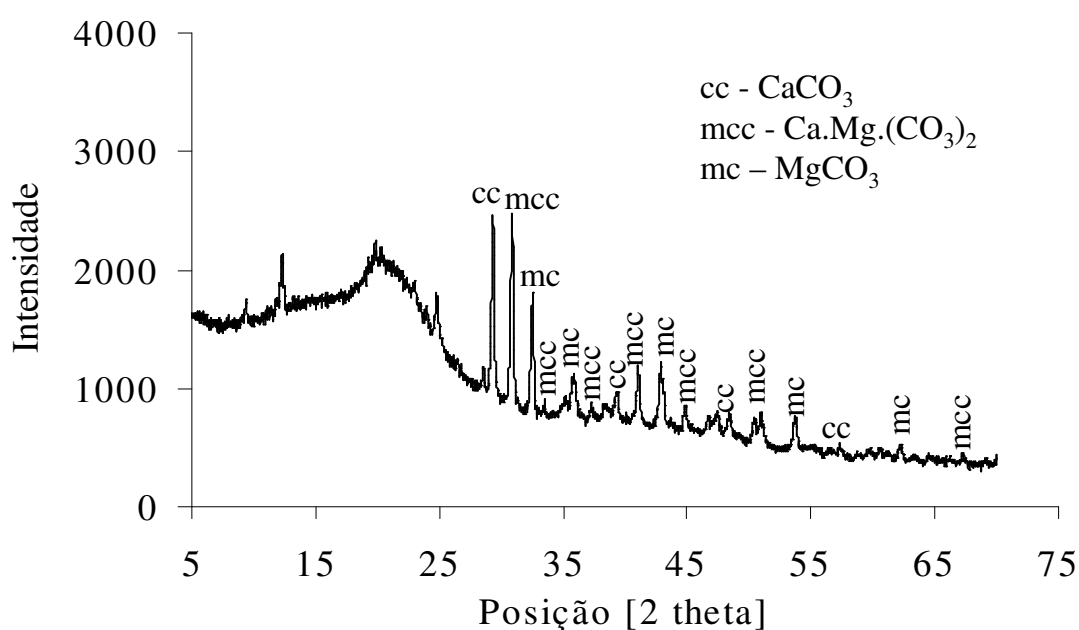


Figura 4 Espectro de difração de raios-X do EVA, com identificação das principais fases cristalinas.

Tabela 4 Fases identificadas no difratograma do EVA anidro.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
05-0586	Carbonato de cálcio	CaCO_3	Calcite - syn
36-0426	Carbonato de cálcio magnésio	$\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomite
03-0773	Carbonato de magnésio	MgCO_3	Magnesite

Tabela 5 Fichas cristalográficas utilizadas.

Código de referência	Fórmula química	mineral	Principais picos Intensidade-espacamento interplanar
36-0426	Ca.Mg.(CO ₃) ₂	Dolomite	100 - 2,888
			19 - 2,193
			13 - 1,787
			10 - 1,8049
03-0773	MgCO ₃	Magnesite	100 - 2,75
			65 - 2,10
			65 - 1,70
			20 - 1,93

Os polímeros foram, também, caracterizados quanto à perda de massa com aumento de temperatura. Na Figura 5, o polímero EVA apresenta os dois picos principais: em temperatura próxima de 340°C, devido à degradação do copolímero com liberação do ácido acético (CH₃COOH) e, em 460°C devido à decomposição da cadeia principal (ligações C-C e C-H) (WENDLANT, 1986). O pico em 697°C corresponde à temperatura de decomposição dos carbonatos identificados na difração de raios X, Figura 4.

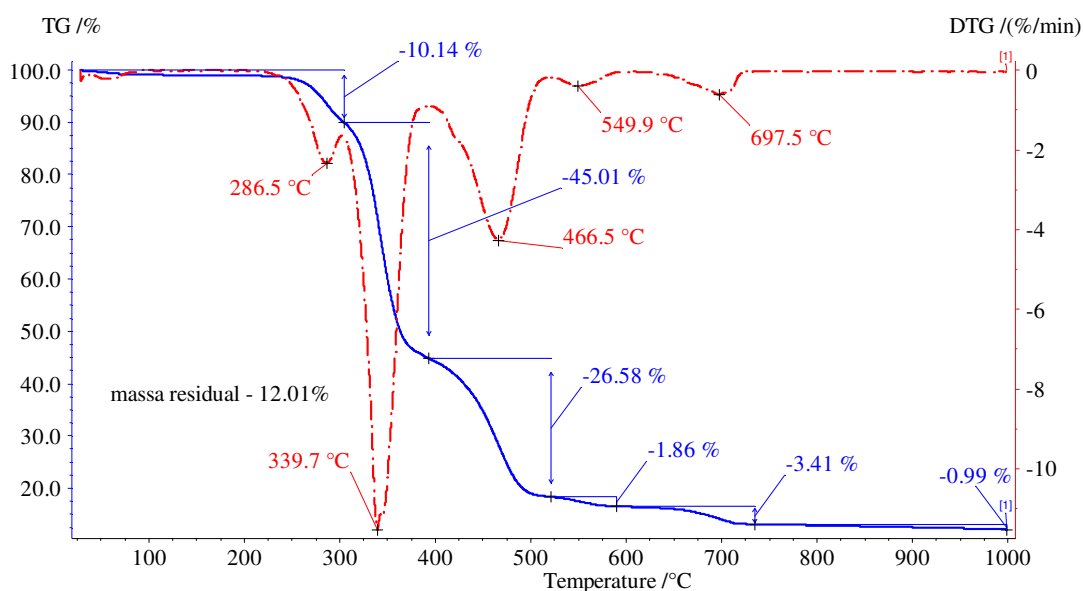


Figura 5 Curvas TG e DTG do pó de EVA (em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C).

A composição do polímero EVA pode ser calculada através da metodologia proposta por Wendlandt (1986). O teor de acetato de vinila pode ser calculado a partir do percentual de perda de massa da primeira etapa de degradação (degradação do acetato de vinila com formação do ácido acético), conforme Equação 1.

$$\text{Equação 1 } AC(\%) = \frac{MAAc(\%) \times MMAV}{MMAAc}$$

onde: $AC(\%)$ = teor de acetato de vinila.

$MAAc(\%)$ = % de massa de ácido acético perdida no ensaio de termogravimetria.

$MMAV$ = massa molar de acetato de vinila (86,1 g/mol).

$MMAAc$ = massa molar de ácido acético (60,1 g/mol).

A partir da perda de massa por liberação do ácido acético (pico mais intenso da Figura 5) que foi de 67% (da parcela orgânica) e da Equação 1, pôde-se determinar o teor de acetato que foi de 96%. Isso significa que o copolímero EVA tem, aproximadamente, 8 meros de acetato de vinila por mero de etileno¹¹.

Metil hidroxietil celulose (MHEC)

A Figura 6 mostra a estrutura molecular e a Tabela 6 apresenta as características físicas do MHEC utilizado nesta pesquisa.

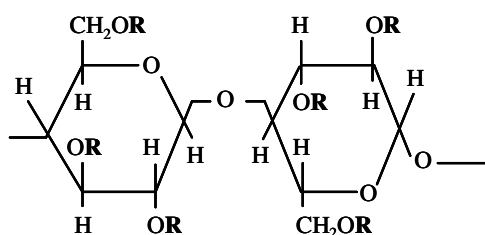


Figura 6 Estrutura molecular de derivados da celulose. No caso do MHEC o radical R pode ser um metil (-CH₃), etil (-CH₂CH₂OH) ou H.

¹¹ Seqüência para cálculo do número de meros acetato de vinila (AV) e etileno (E) no EVA:

- Massa molecular do AV = 86 u.m.a. por mero (C⁴ H⁶ O²)

- Massa molecular do E = 28 u.m.a. por mero (C² H⁴)

- A proporção em massa é 96:4 (AV:E)

Etileno: $4/28 = 0,14$ mero; Acetato de vinila: $96/86 = 1,12$ mero; Total = 1,26

Etileno: $0,14 / 1,26 = 0,11$; Acetato de Vinila: $1,12 / 1,26 = 0,89$; então $0,89 / 0,11 = 8$

Logo, tem-se 8 meros de acetato de vinila para cada mero de etileno na estrutura do EVA.

Tabela 6 Características do MHEC.

Colóide protetor [*]	Glioxal
Grau de substituição [*]	1,40-1,70
Massa molecular média [*]	300 000 a 400 000 (g/mol)
Tamanho máximo de partícula [*]	0,25 mm
Massa específica do pó ^(a)	1,28 g/cm ³
Viscosidade ^(b)	40 000 mPa.s

Glioxal: Composto da família do aldeído de caráter ácido, higroscópico e solúvel em água (pH = 2 em meio aquoso).

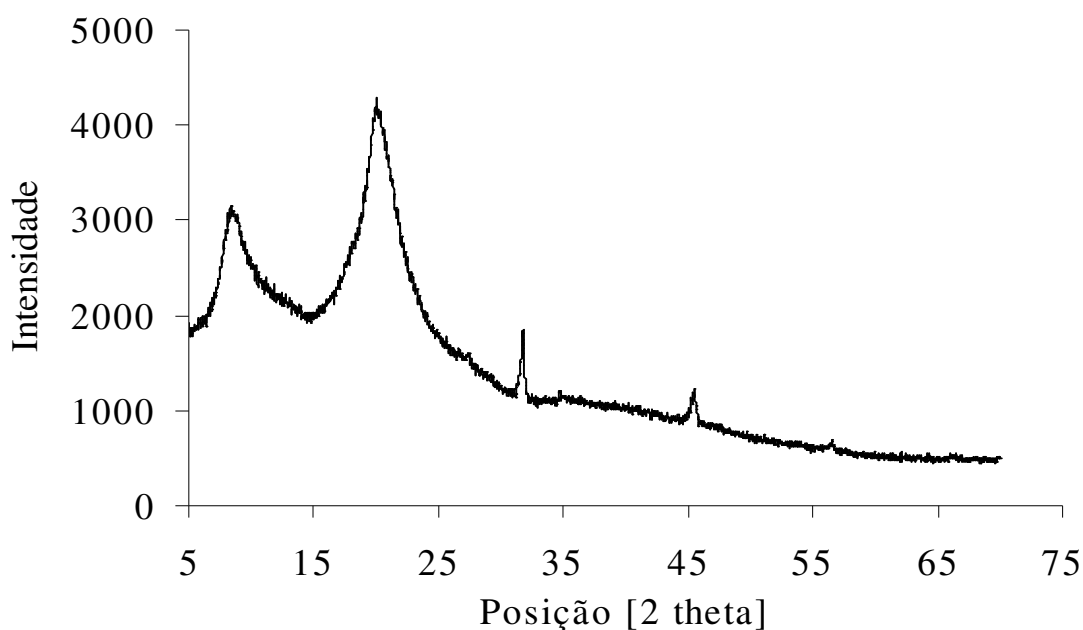
(*) Informadas pelo fabricante.

(a) determinada por um picnômetro a gás hélio da Quantachrome modelo MVP-5DC.

(b) solução a 2%, a 20°C com taxa de cisalhamento de 2.55s⁻¹, informada pelo fabricante.

O teor de resíduos de 7,36% foi determinado em termobalança analítica, modelo STA 409 PG da Netzsch, em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

Assim como observado para o EVA, o MHEC apresenta um halo amorfo entre 5 e 30°, conforme a Figura 7.

**Figura 7 Espectro de difração de raios X do MHEC.**

A Figura 8 mostra as curvas de TG e DTG do polímero MHEC. A curva DTG apresentou um pico principal em aproximadamente 350° devido à decomposição da celulose, com uma perda de massa de 75% e, o pico em torno de 80°C, referente à presença de um aditivo dispersante o glioxal (NISHTAR *et al.*, 2004), com perda de 5%.

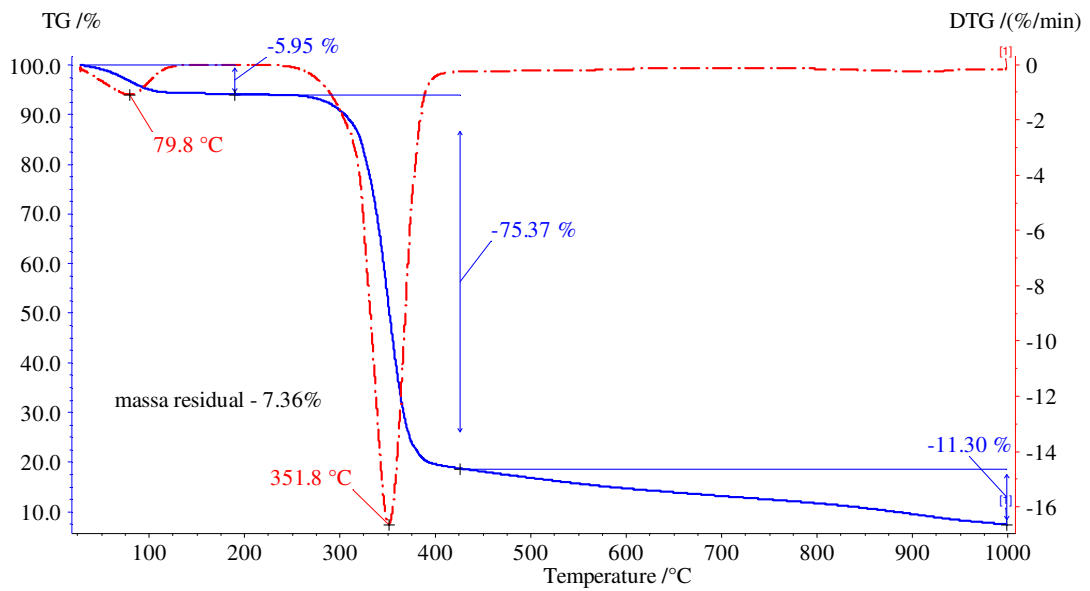


Figura 8 TG e DTG do pó de MHEC (em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C).

ANEXO 2

Termogravimetria

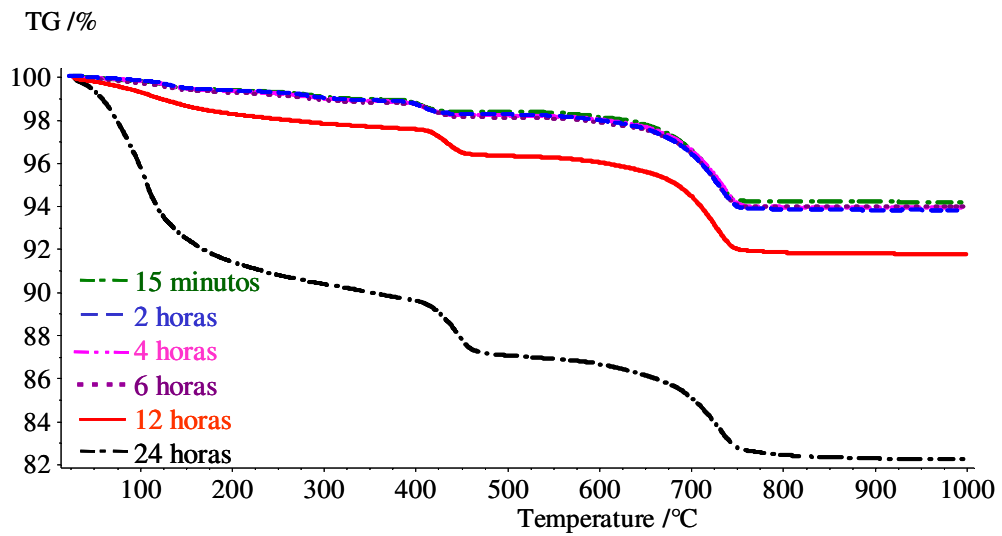


Figura 1 Curvas de TG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com adição de 0,50% de MHEC.

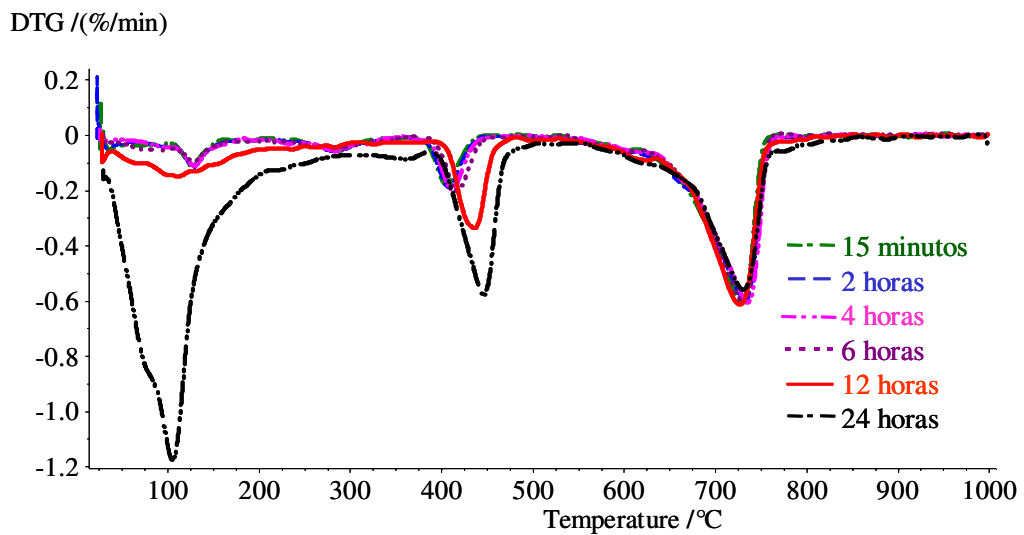


Figura 2 Curvas DTG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com 0,50% de MHEC.

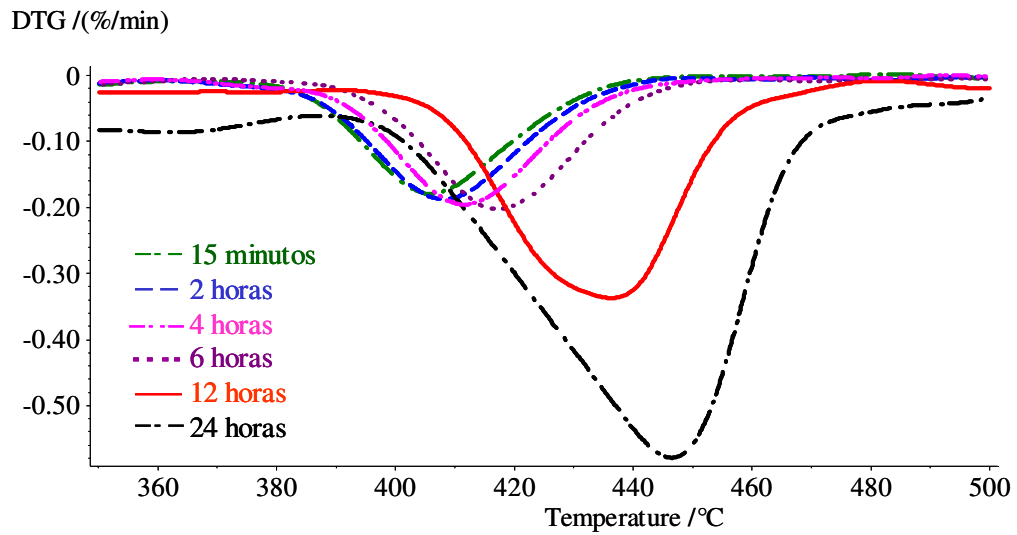


Figura 3 Detalhe do deslocamento da temperatura de decomposição do CH, da curva DTG, com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 0,50% de MHEC.

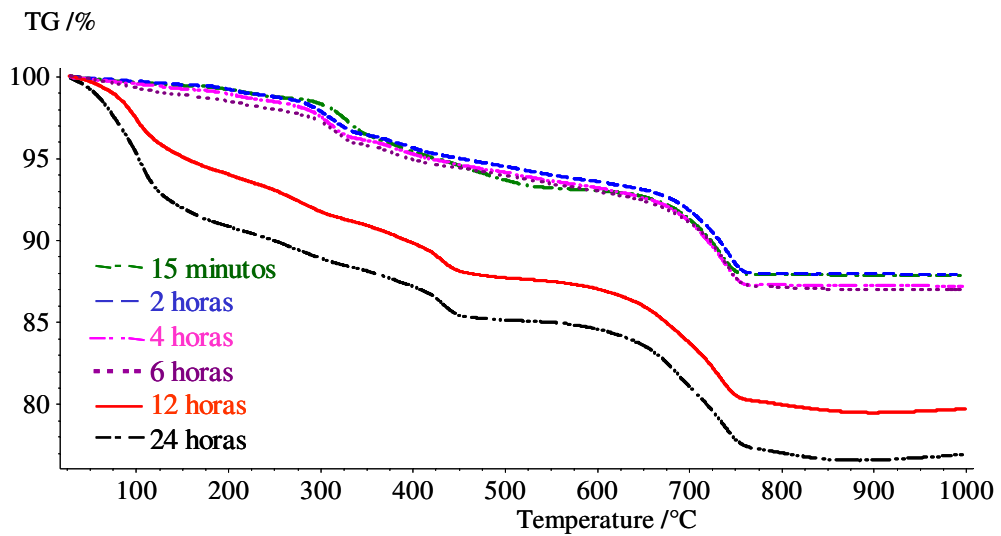


Figura 4 Curvas de TG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com adição de 10% de EVA.

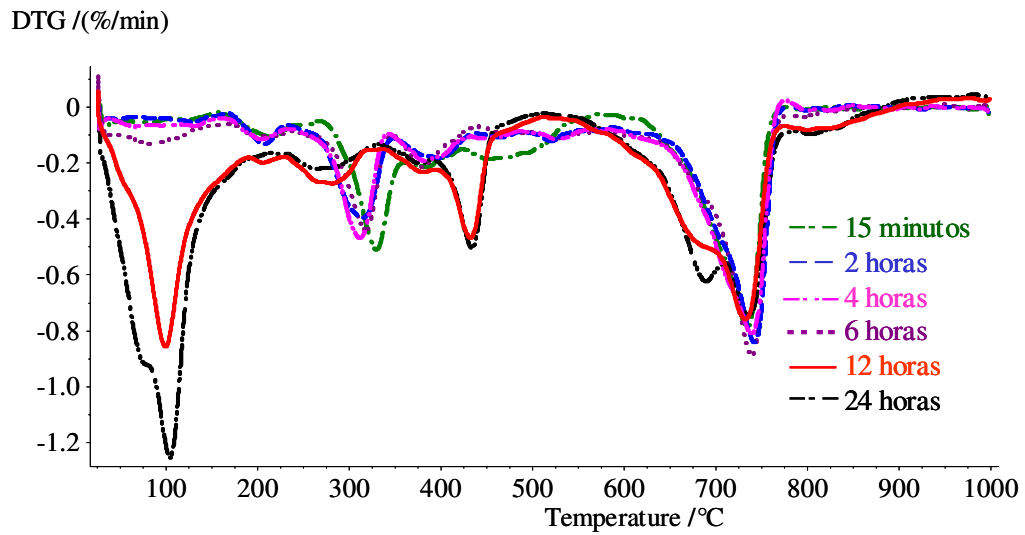


Figura 5 Curvas DTG em função do tempo de hidratação da pasta de cimento com 10% de EVA.

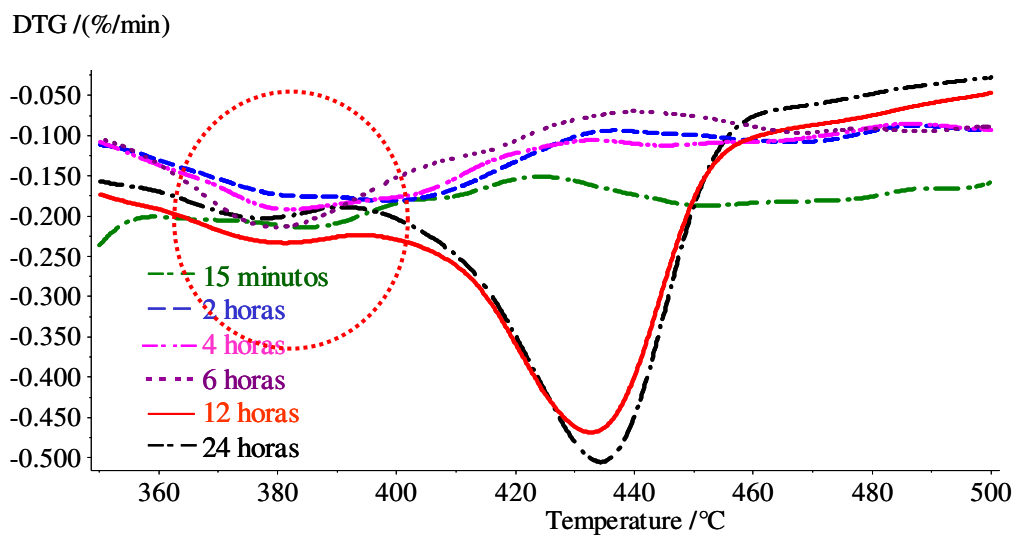


Figura 6 Detalhe do deslocamento da temperatura de decomposição do CH da curva DTG, com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 10% de EVA. O círculo tracejado indica a região onde o acetato de cálcio se decompõe.

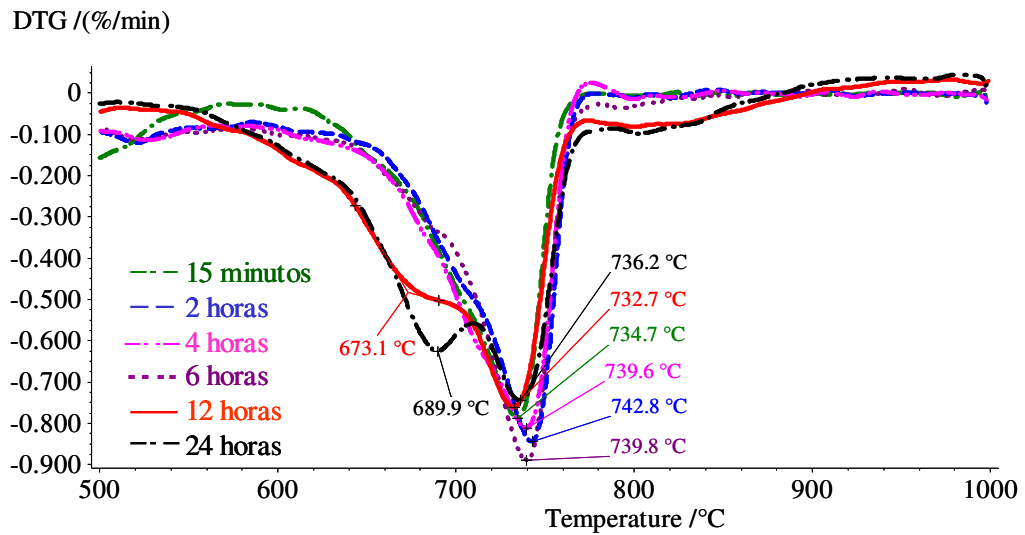


Figura 7 Detalhe do deslocamento da temperatura de decomposição do CaCO_3 , da curva DTG, com a evolução da hidratação da pasta de cimento modificada com 10% de EVA.

Difração Raios X

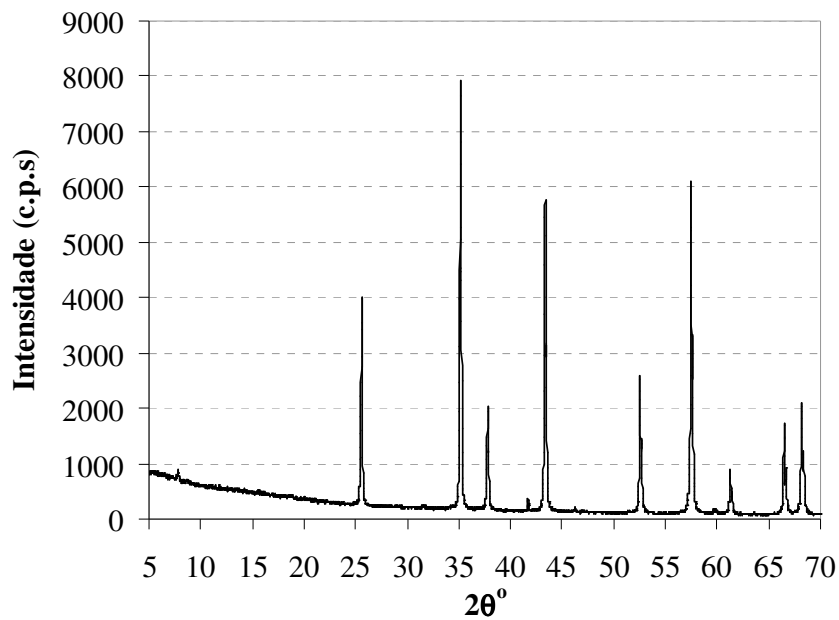


Figura 8 Espectro de difração raios X da alumina adicionada às pastas de cimento como padrão interno.

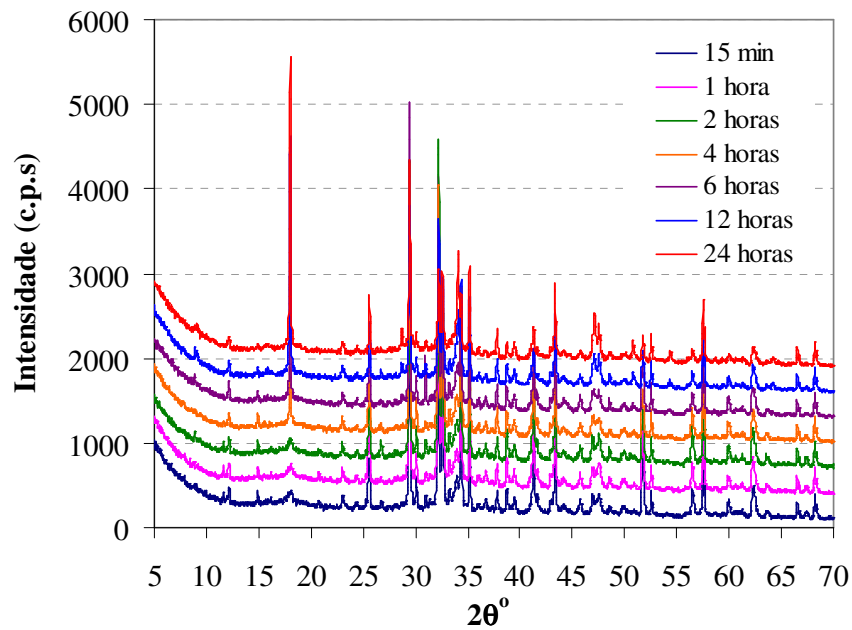


Figura 9 Espectro de difração raios X da pasta de referência em função de tempo de hidratação.

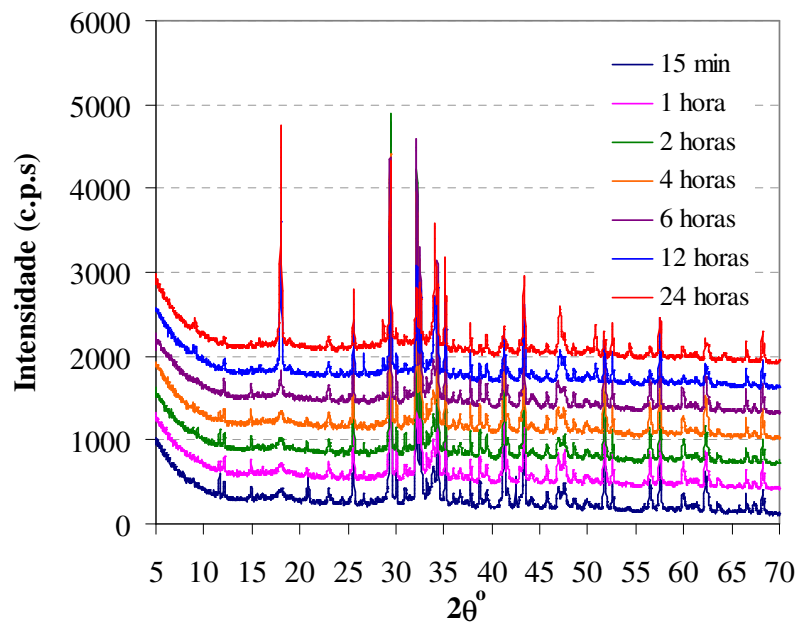


Figura 10 Espectro de difração raios X da pasta com 0,25% de MHEC em função de tempo de hidratação.

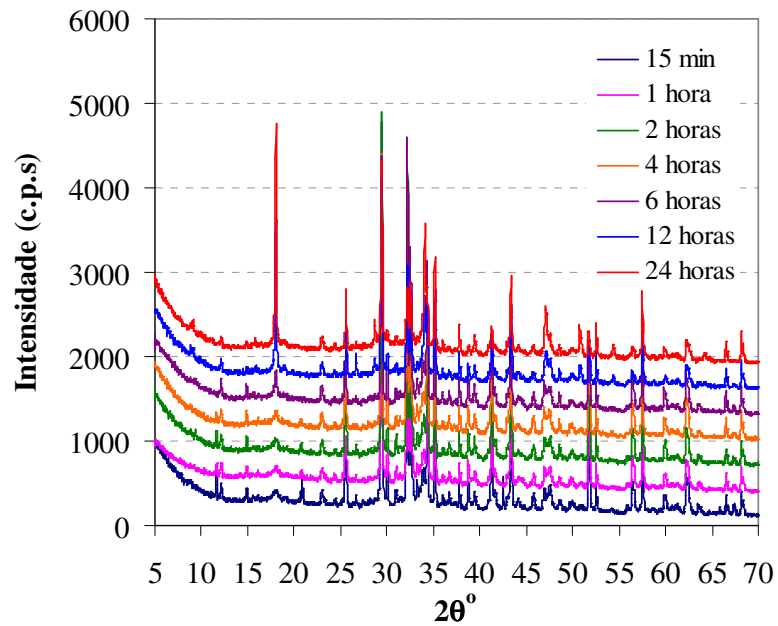


Figura 11 Espectro de difração raios X da pasta com 0,50% de MHEC em função de tempo de hidratação.

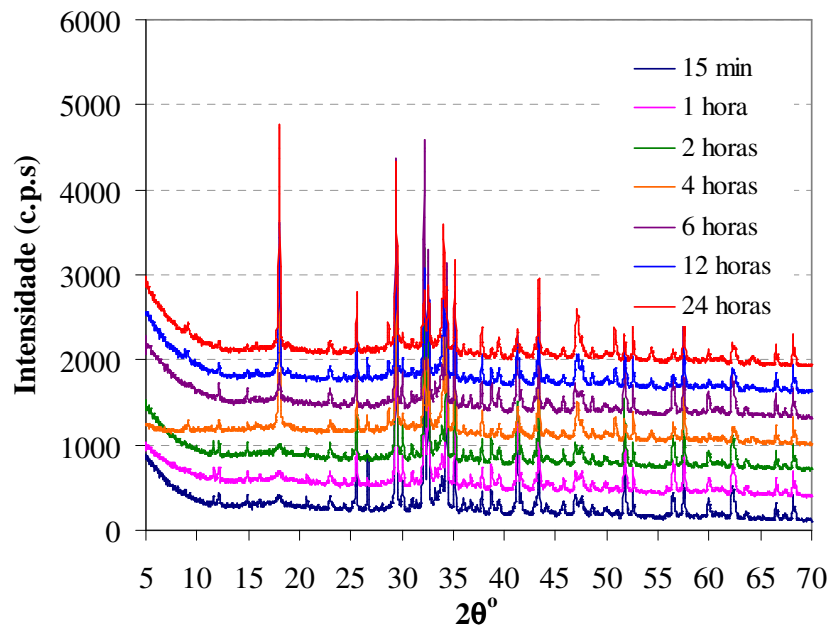


Figura 12 Espectro de difração raios X da pasta com 5% de EVA em função de tempo de hidratação.

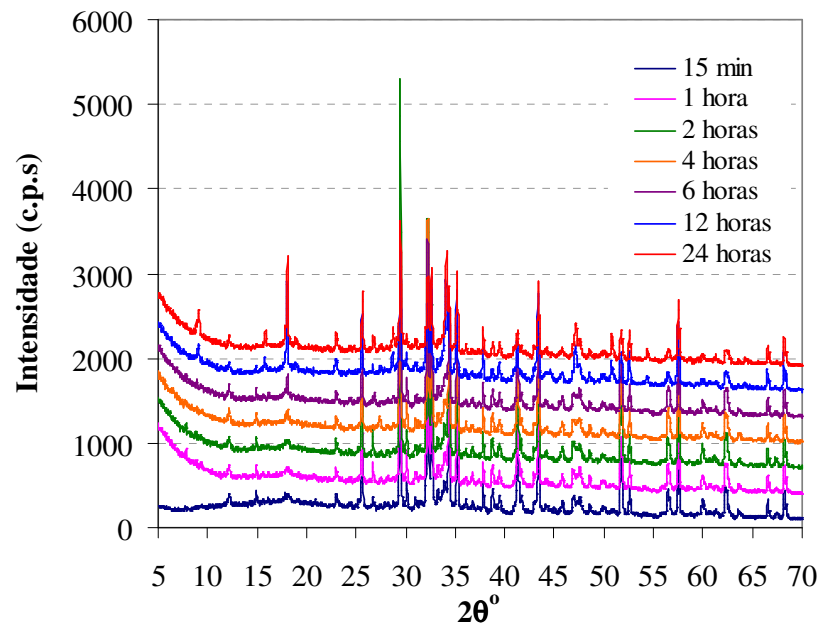


Figura 13 Espectro de difração raios X da pasta com 10% de EVA em função de tempo de hidratação.