

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DOSAGEM DE ARGAMASSA POLIMÉRICA COM UTILIZAÇÃO DE REGRAS DE
MISTURAS POR MÉTODOS ESTATÍSTICOS.

Luciano Renato Conceição Ferreira

Salvador
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DOSAGEM DE ARGAMASSA POLIMÉRICA COM UTILIZAÇÃO DE REGRAS DE
MISTURAS POR MÉTODOS ESTATÍSTICOS.

Luciano Renato Conceição Ferreira

Dissertação apresentada ao **PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**
como requisito à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Co-orientador: Prof. Dra. Vanessa Silveira

Agência Financiadora: CAPES

Salvador - BA

2017

F383 FERREIRA, LUCIANO RENATO CONCEIÇÃO
DOSAGEM DE ARGAMASSA POLIMÉRICA COM UTILIZAÇÃO DE REGRAS DE
MISTURAS POR MÉTODOS ESTATÍSTICOS / LUCIANO RENATO CONCEIÇÃO
FERREIRA. -- SALVADOR, 2017.
153 f.

Orientador: Daniel Ribeiro.

Coorientadora: Vanessa Silveira.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil (PPEC)) -- Universidade Federal da Bahia,
Universidade Federal da Bahia, 2017.

1. Reologia. 2. Polímeros. 3. Argamassa. 4. Regras de
misturas. 5. Empacotamentos de partículas. I. Ribeiro, Daniel.
II. Silveira, Vanessa. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a família, amigos e todos aqueles que contribuíram para alcançar este objetivo em minha vida.

FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Engenheiro Civil, formado pela Universidade Federal da Bahia. (UFBA), 2015.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LUCIANO RENATO CONCEIÇÃO FERREIRA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL,
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 17 DE MARÇO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof.(a) Dr.(a) Daniel Vêras Ribeiro
Orientador
PPEC - UFBA

Prof.(a) Dr.(a) Vanessa Silveira Silva
Co-Orientadora
PPEC - UFBA

Prof.(a) Dr.(a) Bernardo Fonseca Tutikian
PPGEC - UNISINOS

Prof.(a) Dr.(a) Cléber Marcos Ribeiro Dias
PPEC – UFBA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao grandioso criador, Jeová, pela dádiva da vida e por ter concedido força e discernimento para enfrentar todos desafios e dificuldades;

Ao professor Dr. Daniel Vêras Ribeiro, pelo apoio, a oportunidade de fazer parte deste renomado grupo de pesquisa, constante presença, conselhos e instruções valiosas que contribuíram na minha formação acadêmica;

Gostaria de registrar meu profundo agradecimento ao professor Cléber Dias pela ajuda, sugestões valiosas, paciência e aos minutos dedicados para esclarecer dúvidas que contribuíram para o avanço desta pesquisa.

Aos colegas do LEDMa Elisama, Daniel Mota, Silas, Maria, Bruna Mariani, Bruna Silva, Débhora, Rafael Rey, Adriana Santos, Mavisson, Diana, José, Vítor Santos e um agradecimento especial para os amigos Raphael Mariano, Guilherme Oliveira e Tiago Assunção (“a coligação”) onde juntos podemos compartilhar todas as dificuldades e vitórias neste período de dois anos.

Aos meus pais que sempre me incentivaram e apoiaram no máximo em que podiam para que sempre obtivesse a melhor educação e inculcaram a importância do estudo, conselhos e apoios que nunca esquecerei.

À minha querida noiva, Carla, pelo carinho, compreensão, atenção e apoio nos momentos difíceis e por ser minha companheira em todas horas.

À Contimassa, na figura do engenheiro Márcio Tourinho, pelo auxílio financeiro para concretização do projeto.

A Concremassa, na figura do engenheiro André Cardoso, pela prestimosa ajuda em doar os polímeros para execução desta pesquisa;

A Mister Cimento, na figura de Rafael e Tadeu pela doação de Cimentos.

RESUMO

Diversas pesquisas buscam o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias aplicadas às argamassas, com o objetivo de potencializar suas propriedades físicas, mecânicas, reológicas e de durabilidade. Dentre estes novos materiais, destacam-se os polímeros, cuja utilização cresce rapidamente na construção civil, seja em aditivos ou peças acabadas (portas, esquadrias, etc.). Associado ao uso de aditivos poliméricos, os conceitos de reologia e distribuição granulométrica na formulação de argamassas têm auxiliado no desenvolvimento de materiais com excelente desempenho em seus diversos usos e aplicações. Nesse contexto, o presente estudo visa avaliar a potencialidade de uma ferramenta estatística de análises de mistura, isto é, um conceito de regras de misturas, em que as propriedades relevantes das argamassas ou pastas poliméricas são relacionadas com a proporção de matérias-primas, levando-se em consideração conceitos reológicos e de empacotamento de partículas. Após a caracterização física, química e mineralógica das matérias-primas, foi determinada a matriz cimentícia da argamassa polimérica, bem como a distribuição de agregados com a menor porosidade. Em seguida, foram realizadas avaliações das propriedades da argamassa polimérica no estado fresco, como a densidade de massa e o teor de ar incorporado, bem como as propriedades reológicas (viscosidade e tensão de escoamento) e no estado endurecido (resistências à tração na flexão e compressão axial, porosidade e densidade aparentes, absorção de água por capilaridade). Os resultados mostraram que os modelos conseguiram prever propriedades semelhantes às aquelas obtidas experimentalmente, como, por exemplo, a viscosidade, tensão de escoamento e resistência à compressão axial, além de ratificar a influência dos polímeros nas propriedades das matrizes cimentícias.

Palavras chave: reologia; polímeros; empacotamento de partículas; argamassa.

DOSAGE OF POLYMERIC MORTAR WITH USE OF MIXING RULES BY STATISTICAL METHODS.

ABSTRACT

Several researches seek the development of new materials and technologies applied to mortars, with the aim of enhancing their physical, mechanical, rheological and durability properties. Among these new materials, the most important are polymers, which use grows rapidly in civil construction, whether in admixtures or finished parts (doors, frames, etc.). Associated with the use of polymer admixtures, the concepts of rheology and granulometric distribution in the formulation of mortars have aided the development of materials with excellent performance in its various uses and applications. In this context, the present study aims to evaluate the potentiality of a statistical tool of mixing analyzes, that is, a concept of mixing rules, in which the relevant properties of the mortars or polymeric pastes are related to the proportion of raw materials, leading to rheological concepts and packaging of particles. After the physical, chemical and mineralogical characterization of the raw materials, the cement matrix of the polymer mortar was determined, as well as the distribution of aggregates with the lowest porosity, and then the properties of the polymer mortar in the fresh state, as the mass density and incorporated air content, water retention and property rheology (Viscosity and yield stress) and in the hardened state (flexural strenght and axial compression, apparent porosity and density, water absorption by capillarity). The results showed that the models were able to predict properties similar to those obtained experimentally, such as viscosity, yield stress and axial compressive strength, besides ratifying the influence of the polymers on the properties of the cementitious matrix.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	vii
AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT.....	xiii
SUMÁRIO	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Uso de Adições Poliméricas em Matrizes Cimentíceas	3
2.1.1 Polímeros Celulósicos.....	4
2.1.2 Látice Polimérica.....	7
2.1.2.1 Efeitos de látices poliméricas em matrizes cimentícias	8
2.1.2.2 Processo de formação do filme polimérico.....	8
2.2 Empacotamento de partículas	10
2.2.1 Fatores que afetam o empacotamento de partículas.....	15
2.3 Reologia	18
2.3.1 Parâmetros reológicos	19
2.3.1.1 Viscosidade	19
2.3.1.2 Tensão de escoamento.....	22
2.3.2 Modelos reológicos	23
2.3.2.1 Modelo Newtoniano	23
2.3.2.2 Modelos não Newtonianos.....	24
a) Comportamentos independentes do tempo.....	25
b) Comportamentos Dependentes do Tempo.....	29
2.4 Argamassa de Reparo.....	31
2.5 Regras de Mistura por Métodos Estatísticos.....	34
2.5.1 Screening.....	36
2.5.2 Otimização das formulações	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41

3.1	Materiais	41
3.1.1	Cimento Portland.....	41
3.1.2	Areia.....	41
3.1.3	Polímero	41
3.1.4	Dispersante	41
3.2	Métodos.....	42
3.2.1	Caracterização das matérias primas.....	42
3.2.1.1	Massa específica	42
3.2.1.2	Distribuição granulométrica	42
3.2.1.3	Área superficial específica.....	43
3.2.1.4	Composição química.....	43
3.2.1.5	Composição mineralógica	44
3.2.2	Formulação e preparo das argamassas	45
3.2.2.1	Desenvolvimento da matriz cimentícia	45
3.2.2.2	Determinação da mínima porosidade teórica para o agregado.....	50
3.2.2.3	Determinação dos limites utilizáveis de dispersante	52
3.2.3	Caracterização das argamassas no estado fresco	53
3.2.3.1	Densidade de massa e teor de ar incorporado	53
3.2.3.2	Índice de retenção de água	53
3.2.3.3	Avaliação reológica por meio do reômetro	54
3.2.3.4	Avaliação reológica por meio do squeeze-flow.....	57
3.2.4	Caracterização das argamassas no estado endurecido.....	60
3.2.4.1	Porosidade e densidade aparentes	60
3.2.4.2	Absorção de água por capilaridade	61
3.2.4.3	Resistência Mecânica	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	Caracterização das matérias-primas.....	63
4.1.1	Cimento Portland.....	63
4.1.2	Polímero	65
4.1.3	Areia.....	66
4.1.4	Sílica Ativa.....	68
4.1.5	Dispersante	69
4.2	Determinação do teor ótimo de dispersante.....	69

4.3	Propriedades Reológicas.....	72
4.4	Análise <i>screening</i> para as propriedades reológicas.....	79
4.5	Propriedades Mecânicas	83
4.5.1	Resistência à compressão axial	83
4.5.2	Absorção Capilar.....	87
4.6	Análise <i>screening</i> para as propriedades mecânicas	89
4.7	Otimização das formulações	95
4.7.1	Determinação da menor porosidade teórica possível.....	96
4.7.2	Validação do modelo para a matriz otimizada	97
4.7.2.1	Propriedades Reológicas	97
4.7.2.2	Propriedades Mecânicas.....	100
4.7.3	Resultados obtidos para a argamassa otimizada	101
4.7.3.1	Propriedades Reológicas	101
4.7.3.2	Propriedades no Estado Fresco.....	107
4.7.3.3	Propriedades Mecânicas.....	107
5	CONCLUSÕES.....	111
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
7	REFERÊNCIAS	115
	ANEXO A.....	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades mecânicas dos materiais de reparo.	33
Tabela 2 Variáveis e intervalos escolhidos para o projeto de misturas.	46
Tabela 3 Formulações geradas no software Design Expert.	47
Tabela 4 Formulações expressas em traço unitário.	48
Tabela 5 Faixas granulométricas da areia utilizada no trabalho.	50
Tabela 6. Características físicas do cimento CP V ARI.	63
Tabela 7 Composição química do cimento CP V ARI utilizado e limites da NBR 5733/1991.	64
Tabela 8 Características físicas do copolímero acetato de vinila/etileno (EVA), fornecidas pelo fabricante (Wacker Chemie).	65
Tabela 9 Características do polímero Metilhidroxietil celulose (MHEC), fornecidas pelo fabricante (Bandeirante Brazmo).	66
Tabela 10. Características físicas da areia utilizada.	67
Tabela 11. Características físicas da sílica ativa.	68
Tabela 12 Composição química da sílica ativa, obtida por FRX, e os limites estabelecidos pela Norma NBR 13956-1/2012.	68
Tabela 13. Traço unitário das misturas que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m).	73
Tabela 14 Traço unitário das misturas que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m).	74
Tabela 15 Traço unitário das misturas das misturas que apresentaram os níveis mais elevados de torque dentre as pastas estudadas (superiores a 80 mN.m).	76
Tabela 16. Parâmetros reológicos das pastas que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m), obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley.	78
Tabela 17 Parâmetros reológicos das pastas que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m), obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley.	78

Tabela 18 Parâmetros reológicos das pastas que apresentaram níveis elevados de torque dentre as pastas estudadas (superior a 80 mN.m), obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley.....	79
Tabela 19. Comparação entre os resultados de viscosidade e tensão de escoamento obtidos experimentalmente e por meio da equação de Scheffé (teórico).....	80
Tabela 20. Análise de variância dos dados experimentais para modelos lineares e quadráticos quanto à tensão de escoamento e à viscosidade.	81
Tabela 21. Coeficientes do modelo quadrático para tensão de escoamento e viscosidade.	82
Tabela 22. Análise de variância dos dados experimentais para modelos lineares e quadráticos quanto à tensão de escoamento e à viscosidade.	82
Tabela 23. Valores de resistência à compressão (R_c) obtidos experimentalmente e por meio do modelo (Equação de Scheffé).....	90
Tabela 24. Valores de resistência à tração na flexão obtidos experimentalmente e por meio do modelo (Equação de Scheffé).....	91
Tabela 25 Valores de absorção capilar (A_b) obtidos experimentalmente e por meio do modelo (Equação de Scheffé).	93
Tabela 26. Análise de variância para os valores de resistências à compressão e à tração na flexão, além de absorção de água por capilaridade.	94
Tabela 27. Coeficientes obtidos para o modelo quadrático quanto aos valores de resistência à compressão e à tração na flexão	95
Tabela 28. Combinações granulométricas obtidas por meio do software MINITAB®.	97
Tabela 29 Parâmetros reológico da matriz obtido pelo modelo de Herschel-Bulkley.	99
Tabela 30. Parâmetros reológicos da argamassa polimérica otimizada com combinação granulométrica, obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	103
Tabela 31. Propriedades das argamassas otimizadas, no estado fresco.	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Latexes poliméricas usualmente comercializadas em materiais de base cimentíceas.....	4
Figura 2 Estrutura química de éteres de celulose: (a) MC, (b) HEC, (c) MHEC, (d) MHPC.....	5
Figura 3 Modelo simplificado da formação da co-matriz de cimento e polímero, proposto por Ohama (1998).....	9
Figura 4 Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiências de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas	11
Figura 5 Distribuições granulométricas contínuas, segundo o modelo de Andreasen, para diferentes valores de q.....	14
Figura 6 Representação esquemática das três formas de poros que podem ocorrer nas partículas: (a) partícula densa (isenta de poros); (b) poros internos fechados; (c) poros abertos.....	16
Figura 7 Esquema ilustrativo do efeito parede.	17
Figura 8 Relação entre diâmetros e densidade volumétrica.....	18
Figura 9 Modelo de Newton para definir a viscosidade.....	20
Figura 10 Representação gráfica da equação 10.....	21
Figura 11 Representação gráfica do comportamento reológico dos fluidos de Bingham.....	23
Figura 12 Representação esquemática do comportamento reológico Newtoniano. .	24
Figura 13 Exemplo esquemático de comportamentos reológicos independentes do tempo: (i) dilatante; (ii) Newtoniano; (iii) pseudoplástico; (iv) dilatante com tensão de escoamento; (v) Bingham; (vi) pseudoplástico com tensão de escoamento.	25
Figura 14 Curva de fluxo do modelo proposto por Herschel–Bulkley ($n \neq 1$) e Bingham ($n = 1$).	28
Figura 15 Comportamento reológico de fluidos dependentes do tempo, em função do tempo, para taxa de cisalhamento: i) comportamento de um fluido independente do tempo; ii) fluidos reopéxicos (aumento da tensão de cisalhamento); iii) fluidos tixotrópicos, com diminuição da tensão de cisalhamento.....	30

Figura 16 Esquema de área reparada	31
Figura 17 Região do simplex que abrange todos os pontos cuja somas das frações das matérias-primas é igual a 1.....	35
Figura 18. Desejabilidade em relação à resposta estimada para a resistência à compressão.....	38
Figura 19 Viscosidade aparente da pasta de cimento em função do teor de dispersante em ensaios realizados por Damineli (2013).....	52
Figura 20 (A) Componentes do reômetro; (B) Vista superior do reômetro com argamassa; (C) Detalhe da pá utilizada para rotacionar a argamassa.....	55
Figura 21 . Rotina de ensaio de reometria, com base na frequência de rotação em função do tempo.....	56
Figura 22 Curvas de aceleração e desaceleração do reômetro.....	57
Figura 23 Representação esquemática do ensaio reológico de squeeze-flow identificando a condição de início e final do ensaio. (D = diâmetro da punção (placa superior) = diâmetro da amostra; h ₀ = distância inicial entre a punção e a base (placa inferior) = altura inicial da amostra; h = altura da amostra variável em função do deslocamento da punção superior	58
Figura 24 Ilustração esquemática das linhas de fluxo geradas para as duas condições de contorno básicas de ensaio de <i>squeeze-flow</i> : (A) escorregamento nulo (atrito infinito) e (B) escorregamento livre (atrito livre).	59
Figura 25 Curva típica obtida pelo ensaio do squeeze flow com deslocamento controlado.	59
Figura 26 Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779:2012, para a determinação do coeficiente de absorção capilar.	61
Figura 27 Distribuição granulométrica do cimento.	63
Figura 28 Difratograma de raios X do cimento CPV ARI.	65
Figura 29. Distribuição granulométrica da areia utilizada e os limites definidos pela NBR 7211:2009.....	67
Figura 30. Distribuição granulométrica dos materiais utilizados.....	69
Figura 31. Comportamento reológico da pasta de referência e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	70

- Figura 32. Comportamento reológico da pasta contendo aditivo Glenium em teor de 0,4%, em relação à massa de cimento, e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley..... 70
- Figura 33. Comportamento reológico da pasta contendo aditivo Glenium em teor de 0,8%, em relação à massa de cimento, e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley..... 71
- Figura 34. Comportamento reológico da pasta contendo aditivo Glenium em teor de 1,2%, em relação à massa de cimento, e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley..... 71
- Figura 35. Viscosidade das pastas de cimento contendo diversos teores de dispersante. 72
- Figura 36. Comportamentos reológicos das pastas que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m), avaliados por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo. 73
- Figura 37. Comportamentos reológicos das pastas que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m), avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo. 75
- Figura 38. Comportamentos reológicos das pastas que apresentaram níveis elevados de torque dentre as pastas estudadas (superior a 80 mN.m), avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo. 76
- Figura 39 Exemplo de obtenção de parâmetros reológicos a partir do modelo matemático de Herschel-Bulkley..... 77
- Figura 40. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão de pastas de cimento contendo adição mineral polimérica e dispersante, que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m), em função da idade dos corpos de prova. 83
- Figura 41. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão de pastas de cimento contendo adição mineral e polimérica e dispersante, que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m), em função da idade dos corpos de prova. 85
- Figura 42. (A) Resistência à compressão axial e (B) à tração na flexão de pastas de cimento contendo adição mineral, polimérica e dispersante, que apresentaram

níveis elevados de torque dentre as pastas estudadas (superior a 80 mN.m), em função da idade dos corpos de prova.....	86
Figura 43 Coeficientes de absorção capilar das pastas sem a presença de éter de celulose, aos 28 dias.....	88
Figura 44 Coeficientes de absorção capilar de pastas com traços semelhantes, aos 28 dias.	88
Figura 45 Coeficientes de absorção capilar de pastas contendo elevados teores de sílica ativa, aos 28 dias.	89
Figura 47. Reologia da matriz otimizada, avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.	98
Figura 48. Exemplo de obtenção de parâmetros reológicos a partir do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	98
Figura 49. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão da matriz otimizada.....	100
Figura 50. Reologia da argamassa polimérica e matriz otimizada, avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.	101
Figura 51. Efeito parede em: (a) relação $dl/ds^{**} = 3,5$ (pequena), gerando poros maiores na interface (em azul); (b) relação $dl/ds = 10$ (grande), diminuindo porosidade na interface (em azul).	102
Figura 52. Resultados das argamassas obtidos pelo <i>squeeze flow</i> à velocidade de deslocamento de 0,1 mm/s: (a) 15 minutos após a mistura; (b) 60 minutos após a mistura.	104
Figura 53. Resultados das argamassas obtidos pelo <i>squeeze flow</i> à velocidade de deslocamento de 3 mm/s: (a) 15 minutos após a mistura; (b) 60 minutos após a mistura.	106
Figura 54. Resistência à compressão (A) axial e (B) à tração na flexão da matriz e argamassas otimizadas.....	108
Figura 55 Resultados de absorção capilar para as argamassas e matriz otimizadas.	110

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a/c	Relação água/cimento
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CPFT	Porcentagem acumulada de partículas menores que D_p
d_g	Diâmetro das partículas Grandes
D_L	Diâmetro da maior partícula da distribuição
d_p	Diâmetro da partícula pequena
D_p	Diâmetro da Partícula
D_s	Diâmetro da menor da partícula da distribuição
DRX	Difração de Raios X
EC	Etil Celulose
EVA	Poli(acetato de vinila-etileno)
HEC	Hidroxietil Celulose
FRX	Fluorescência de Raios X
MC	Metilcelulose
MHEC	Metil hidroexietil celulose
MHPC	Metil Hidroxipropil celulose
MPa	Megapascal
NBR	Norma Brasileira
N	Número de resultados experimentais
NM	Norma Mercosul
PF	Perda ao fogo
\bar{r}	Quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume na malha imediatamente inferior.
SSE	É a soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo
SST	A soma total dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação à média experimental
SSR	É a soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo e R^2 é o coeficiente de correlação
η	Viscosidade
$\dot{\gamma}$	Taxa de Cisalhamento

τ	Tensão aplicada
τ_0	Tensão de escoamento
\hat{y}	Valor estimado da propriedade de interesse
y_i	É o i-ésimo valor experimental
\bar{y}	É a média dos valores experimentais

1 INTRODUÇÃO

Na Indústria da Construção Civil, argamassas e concretos sempre despertaram o interesse de pesquisadores, técnicos e profissionais da área em desenvolver estudos e pesquisas com o objetivo de melhorar suas propriedades finais, além de otimizar seu uso e aplicação. O resultado disso é um número cada vez maior de pesquisas que avaliam a viabilidade de vários tipos de adições às matrizes cimentícias, bem como a correta seleção de materiais, com o intuito de obter os melhores desempenhos finais possíveis, além de aumentar a vida útil destes produtos.

Dentre as matrizes cimentícias, os concretos contam com inúmeros métodos racionais de dosagem bem estabelecidos no meio técnico nacional. Em contrapartida, as argamassas ainda não dispõem de um método científico, consensualmente reconhecido no meio técnico nacional, embora várias contribuições tenham sido oferecidas nesse âmbito por diversos pesquisadores.

As muitas aplicações e ambientes aos quais as argamassas são submetidas, requerem requisitos específicos de durabilidade, resistência mecânica, aderência e propriedades reológicas. Esses requisitos estão diretamente relacionados aos materiais constituintes e a proporção adequada entre eles, de forma a garantir a máxima de suas potencialidades, por isso, se faz necessário que se tenha um método de dosagem para a argamassa que seja capaz de analisar e prever com certo nível de confiança as propriedades requeridas.

Diante dessa problemática, muitos pesquisadores (SANTOS, 2014; BAHIANSE *et al.*, 2008; GOMES; NEVES, 2002; CAMPITELI; MASSARETTO; RODRIGUES, 1995; DESTEFANI; HOLANDA, 2011) têm se debruçado na busca por uma metodologia de dosagem de caráter técnico e científico. Porém, é notório que as pesquisas nacionais, atualmente, são ainda bem divergentes (processo de dosagem, interferências dos constituintes, aspectos válidos para regionalidades específicas, condições ambientais, entre outros) como pode ser observado após análise dos trabalhos de Gomes (2000), Santos (2014), Selmo (1989), Campiteli, Massaretto e Rodrigues (1995), Lara *et al.* (1995), entre outros.

Diante disso, este trabalho propõe um método de dosagem através do uso do método estatístico de experimento de misturas para a formulação de composição de

argamassas e, a fim de atestar o método proposto, foi confeccionada uma argamassa com adições poliméricas para fins de reparo, levando em consideração conceitos reológicos e de empacotamento de partículas. De forma específica, este trabalho identificou a influência da adição de polímeros na reologia das argamassas e no desempenho da matriz cimentícia, além de validar o método de formulação proposto, teoricamente e experimentalmente.

A escolha pela argamassa com adição de polímero é devida à ampla utilização que a construção civil vem fazendo desse material, desde a segunda metade do século XX, pois, tais adições proporcionam melhorias nas propriedades mecânicas e reológicas das matrizes cimentícias (RAMLI; TABASSI, 2012). Contudo, essas melhorias podem ser maximizadas se, na formulação da argamassa, forem levados em consideração conceitos importantes, como os reológicos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Uso de Adições Poliméricas em Matrizes Cimentícias

Os primeiros registros de utilização de polímeros como aditivos em matrizes cimentícias datam do século XX. Em 1923, nos Estados Unidos, foi registrada a primeira patente relacionada a materiais cimentícios com adição de polímeros, que se referia a materiais para pavimentação com borracha natural ou látex, e o cimento era usado como fíler. A partir de 1933, passaram a ser registradas patentes de materiais cimentícios com adição de látices de resinas sintéticas, como poliacetato de vinila (PVAc), neoprene e poliésteres acrílicos, dentre outros (OHAMA, 1998; SILVA, 2001).

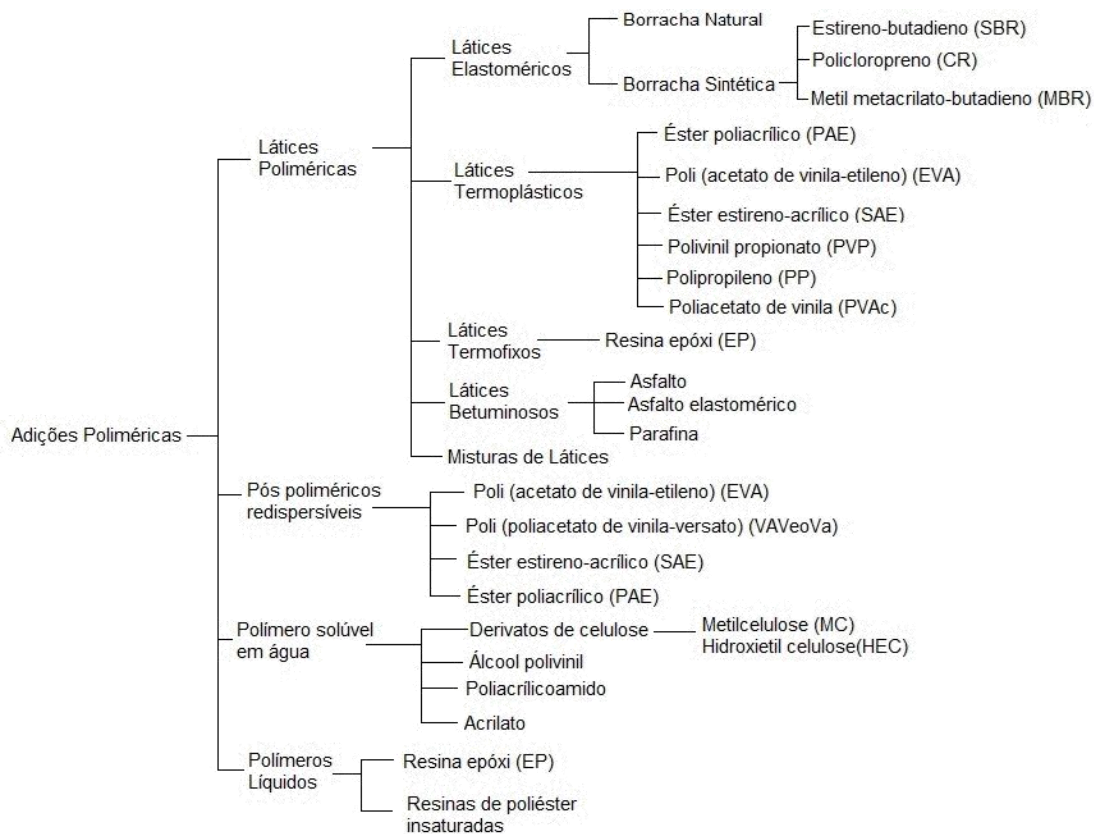
Adições de compostos poliméricos em argamassas e concretos são consideradas adições eficazes em melhorar propriedades tais como: resistência, deformabilidade, trabalhabilidade, aderência, refinamento de poros e a durabilidade. Tais efeitos ocorrem devido às interações desenvolvidas com o cimento durante o processo de hidratação (KNAPEN; GEMERT, 2009).

Os tipos de compostos poliméricos mais empregados em materiais cimentícios são: pós-poliméricos redispersíveis, látices poliméricos (dispersões), polímeros líquidos ou polímeros solúveis em água. Em geral, o que governa a mudança das propriedades das matrizes cimentícias com adição de polímeros é a relação entre polímero e cimento (OHAMA, 1998; SILVA, 2001).

O polímero HEC (hidroxietil celulose) e o copolímero EVA (acetato de vinila/etileno) são os mais empregados no Brasil e são usados na confecção de argamassas e de concretos para reparo estrutural, em pavimentação e em concretagem submersa, além de grande parte das argamassas colantes produzidas no Brasil (SILVA, 2001).

A Figura 1 mostra as adições poliméricas usadas em materiais cimentícios, em geral. Estas são classificadas como: polímeros látex ou polímeros dispersantes, pós-poliméricos redispersíveis, polímeros solúveis em água ou polímeros líquidos. Suas subclassificações também são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 Latexes poliméricas usualmente comercializadas em materiais de base cimentíceas.



Fonte (OHAMA, 1998).

Conforme exemplificado pela Figura 1, vários tipos de polímeros podem ser adicionados às matrizes cimentíceas. Usualmente eles são adicionados em relação à massa do cimento e, tanto o tipo quanto o teor de polímero que é adicionado às argamassas e concretos podem resultar em diferentes microestruturas (OHAMA; RAMACHANDRAN, 1996).

2.1.1 Polímeros Celulósicos

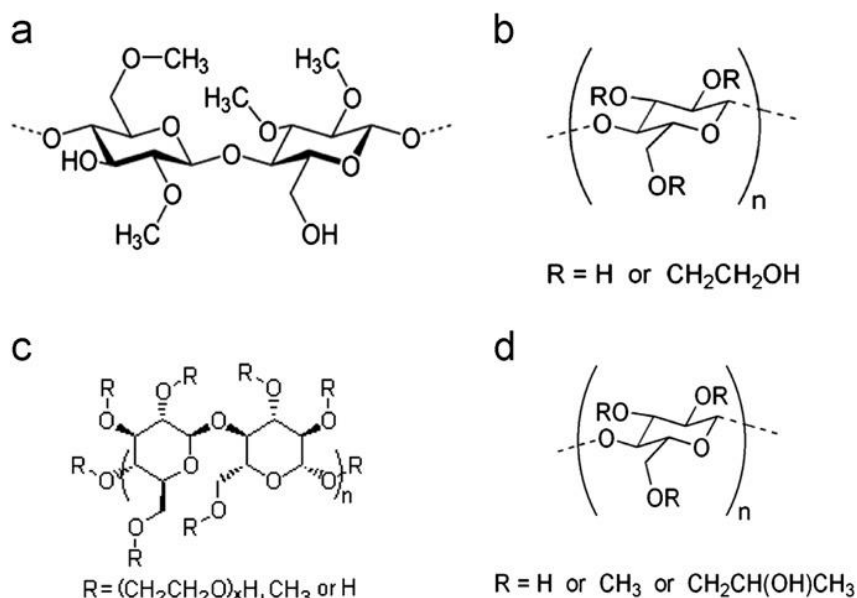
Os éteres de celulose são polímeros semissintéticos com muitos grupos hidrofílicos que se ligam uns aos outros e aos quais as moléculas de água são adsorvidas por pontes de hidrogênio. O éter celulose é um polímero termoplástico formado por reações de eterificação, modificando sua estrutura pela substituição de um ou mais dos três grupos hidroxila por grupos hidroxietil, por meio de reação entre álcali-celulose e óxido de etileno (KOTOVIEZY, 2014).

Éteres de celulose são comumente adicionados às argamassas com objetivo de modificar suas propriedades no estado fresco. Estes derivados de celulose são moléculas que promovem a melhora na retenção de água e na trabalhabilidade, pelo processo de aprisionamento de ar, além de melhorar a aderência das argamassas ao substrato. Outros polímeros solúveis em água, mas, sintéticos, como o álcool polivinílico (PVA), o óxido de polietileno e o poliácridamida são, também, empregados com o mesmo objetivo. Os éteres de celulose são, geralmente, adicionados às misturas cimentícias em teores de até 0,70%, em relação à massa de cimento (PETIT; WIRQUIM, 2013; SILVA, 2001; KOTOVIEZY, 2014).

Entre a ampla variedade de éteres existentes, quatro tipos são geralmente usados em argamassas industrializadas: metilcelulose (MC), metil hidroxipropil celulose (MHPC), metil hidroxietil celulose (MHEC) e hidroxietil celulose (HEC).

O composto químico natural do hidroxietil celulose é determinado principalmente por dois parâmetros: o peso molecular e o teor de hidroxietil (%OC₂H₄OH). Em contrapartida, O MHPC e o MHEC são caracterizados por três parâmetros estruturais: peso molecular e os teores de metoxi (%OCH₃) e hidroxipropil no MHPC (%OC₃H₆OH), ou o hidroxietil no MHEC (%OC₂H₄OH). Na Figura 2 podem-se observar unidades repetidas de anidro-glicose (KOTOVIEZY, 2014; PETIT; WIRQUIM, 2013; SILVA, 2001).

Figura 2 Estrutura química de éteres de celulose: (a) MC, (b) HEC, (c) MHEC, (d) MHPC.



Fonte (PETIT & WIRQUIM, 2013).

Geralmente as propriedades dos éteres de celulose dependem tanto do peso molecular do polímero quanto do grau ou nível de eterificação. As propriedades mecânicas do etil celulose (EC) são mais influenciadas pelo peso molecular, enquanto que as outras propriedades físicas tais como: solubilidade e absorção de água são mais influenciadas pelo grau de eterificação. Estas informações geralmente não são fornecidas pelos fabricantes de EC, pois, são consideradas confidenciais, contudo, tem se demonstrado que o peso molecular médio dos ECs está relacionado com a viscosidade, quando são adicionados na água a uma concentração e temperatura de referência (PETIT e WIRQUIM, 2013).

Vários pesquisadores concluíram que, ao adicionar as macromoléculas de éteres de celulose em argamassas e concretos, retarda-se a hidratação do cimento (PETIT; WIRQUIM, 2013; POURCHEZ *et al.*, 2006; SILVA, 2001; KNAPEN; GEMERT, 2009). Este retardo é ocasionado, principalmente, pela estrutura química molecular do éter de celulose e pelo teor de substituição. Foi demonstrado que a adsorção do polímero nas fases do clínquer de cimento inibe a formação da portlandita. Assumiu-se que o éter de celulose tem grande influência na precipitação do silicato de cálcio hidratado, levando a um decréscimo na quantidade inicial de núcleos de silicato de cálcio hidratado, retardando a formação contínua de um esqueleto em torno do grão do silicato tricálcio e, finalmente, o retardo na formação de uma camada mais espessa e permeável de silicato de cálcio hidratado (PETTI, 2013).

Quando o éter de celulose é adicionado à matriz cimentícia, observa-se uma redução gradual da taxa de dissolução de aluminato tricálcio, o que está associado à precipitação da etringita e do hidroaluminato de cálcio. A adsorção do hidroxietil celulose no hidroaluminato de cálcio e, conseqüentemente, o retardo na hidratação do aluminato tricálcio é mais pronunciada do que a reação com o metil hidroxipropil celulose. Quanto mais baixo for o teor de grupo metoxi, maior será o retardo do tempo de pega do cimento (PETTI, 2013).

Silva (2001) concluiu, por meio dos ensaios de difratometria de raios-X, que há sinais de que o HEC acelera a dissolução das fases anidras intersticiais e do gesso do cimento nos momentos iniciais da mistura do cimento com água, acelerando a formação de etringita, contudo, a ação de retardo logo se torna predominante.

Resultados obtidos por Kanpen e Van Germet (2015) mostram que, em argamassas sem adição de polímeros, os cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são fracos e incapazes de resistir às tensões que são geradas durante o início da hidratação, quando o rearranjo dos hidratos ocorre num espaço limitado. No entanto, na presença de MC, o hidróxido de cálcio precipita sob a forma de cristais, com uma morfologia em camadas não distorcidas. A estrutura cristalina formada é reforçada devido à presença de MC, que forma pontes poliméricas entre as camadas dos cristais de hidróxido de cálcio.

2.1.2 *Látice Polimérica*

Látices de polímeros (ou dispersões) consistem em polímeros na forma de partículas muito pequenas (de $0,5\mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$) dispersos em água e são usualmente produzidos por processos de polimerização em emulsão ou polimerização em que o(s) monômero(s), iniciador, meio de dispersão e agentes de estabilização coloidal constituem, inicialmente, um sistema não homogêneo, no qual se formam partículas coloidais do polímero (SHAH, 2012; OHAMA, 1998).

Comumente as látices poliméricas são sistemas copoliméricos de dois ou mais monômeros diferentes, sendo este composto de um teor total de sólidos em torno de 40% a 50%, em massa, que incluem estabilizantes e emulsificadores, entre outros. Os látices termoplásticos ou elastoméricos são os mais disponíveis comercialmente e formam filmes poliméricos contínuos quando secos (OHAMA, 1998; GALVÃO, 2010).

Para os látices serem adicionados em matrizes cimentícias é necessário que sejam cumpridos alguns requisitos, tais como: i) alta estabilidade química na presença de cátions extremamente ativos, como são os íons Ca^{+2} e Al^{+3} , liberados durante a hidratação do cimento; ii) alta estabilidade mecânica sob severas ações, especialmente em altas solicitações cisalhantes provenientes do processo de mistura e nas formas de aplicação como, por exemplo, projeção e bombeamento e; iii) a temperatura mínima de formação de filme (TMF) deve ser adequada às condições de exposição do material. Se for superior à temperatura do sistema durante seu endurecimento, as partículas dos polímeros não terão mobilidade suficiente, não coalescerão e não haverá formação de filme (OHAMA, 1998).

2.1.2.1 Efeitos de látices poliméricas em matrizes cimentícias

Existem duas teorias sobre a forma de interação entre látices ou dispersões poliméricas e o cimento. A primeira afirma que não ocorre interação química dos polímeros com os constituintes do cimento e, de acordo com esta teoria, o polímero e o cimento formam uma co-matriz que une os agregados. Esta co-matriz apresenta maior eficiência no preenchimento de microfissuras em relação às misturas que não possuem adição de polímeros, resultando na maior resistência à percolação de fluidos na matriz cimentícia e em melhor desempenho mecânico. A segunda teoria estabelece que existe uma interação física e química entre os polímeros adicionados e o cimento em hidratação (SILVA, 2001).

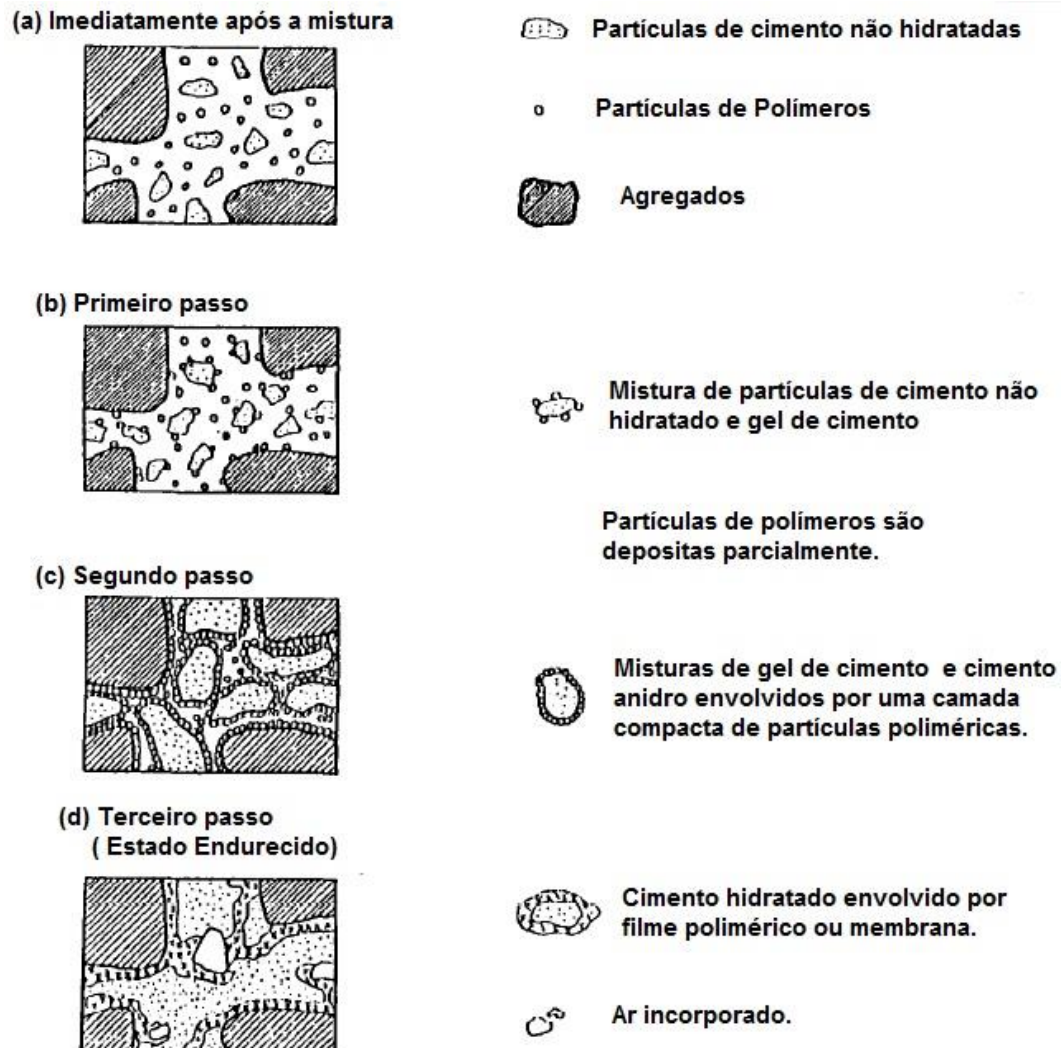
O mecanismo de interação química entre os látices poliméricos e cimento ainda não foi totalmente compreendido, havendo muitas discrepâncias entre as conclusões das diversas pesquisas. Entretanto, há consenso de que os polímeros causam variações microestruturais significativas (morfologia e composição de diversas fases) a partir de interações entre seus grupos reativos e alguns íons presentes na fase aquosa da mistura com cimento (SILVA, 2001).

2.1.2.2 Processo de formação do filme polimérico

A evolução da microestrutura das argamassas com adições de polímeros é descrita por vários pesquisadores (SILVA, 2001; OHAMA & RAMACHANDRAN, 1996; BEELDENS *et al.*, 2005; POURCHEZ *et al.*, 2006) e o processo de formação do filme coincide com a hidratação do cimento, sendo descrito por vários modelos qualitativos. Ohama (1998) sugere um modelo simplificado em que geralmente é formado uma co-matriz monolítica, constituída pelas matrizes polimérica e do cimento hidratado, de acordo com a Figura 3.

Conforme ilustrado na Figura 3a e de acordo com os resultados de microscopia eletrônica de varredura observados por Sagai e Sugita (1995), quando adicionadas em suspensões cimentícias, as partículas poliméricas são uniformemente dispersas, independente da forma como são adicionadas, além de preencherem os espaços entre os grãos de cimento.

Figura 3 Modelo simplificado da formação da co-matriz de cimento e polímero, proposto por Ohama (1998).



A figura 3b ilustra a etapa em que uma parte das partículas poliméricas vai sendo confinada nos vazios capilares. A relação polímero/cimento determina a quantidade de polímeros que estará presente nos poros e na superfície do agregado e uma parte das partículas poliméricas pode coagular, formando uma camada de partículas empacotadas sobre o gel hidratado e sobre os grãos anidros de cimento, o que pode resultar no retardo no processo de hidratação do cimento (BEELDENS *et al.*, 2005).

Sagai e Sugita (1995) observaram, também, que, próximo à superfície dos agregados, há uma camada de produtos hidratados envoltos por polímeros, sendo que a espessura dessa camada depende do teor de polímero adicionado.

Devido à cobertura polimérica formada sobre os grãos de cimento em hidratação, a taxa de dissolução das fases anidras é reduzida, o que justifica a menor quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas poliméricas (SILVA, 2001).

Na última etapa, ilustrada na Figura 3c, ocorre o coalescimento e formação do filme por ocasião da saída de água do sistema, formando-se um filme contínuo em toda a matriz cimentícia, o que resulta em uma rede monolítica tridimensional que agrupa os agregados em argamassas e concretos. As análises feitas por EashShafer *apud* Silva (2001) demonstram que as partículas de polímeros não penetram nos produtos de hidratação e que não há formação de produtos hidratados em torno das mesmas. Já Ollitrault-Fichet *et al.* (1998) *apud* Silva (2001), observaram que uma fração de polímero é aprisionada dentro dos produtos de hidratação, obstruindo a fina rede de poros no interior das fases hidratadas.

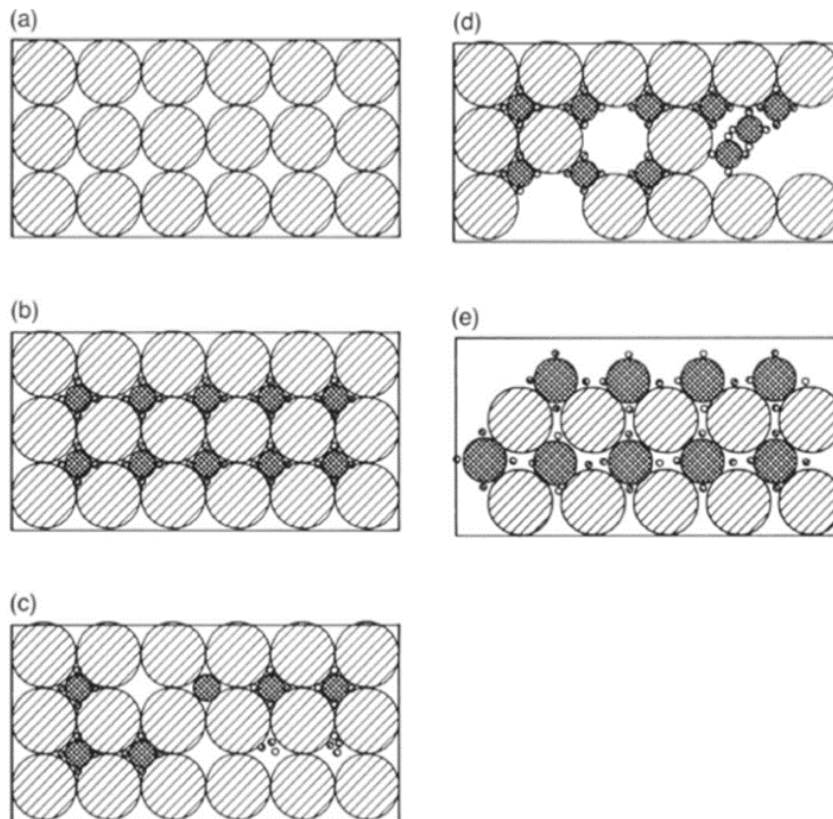
Portanto, o filme polimérico pode se formar no interior de poros capilares em torno dos grãos de cimento e envolvendo os agregados. Justnes e Oye (1990) observaram que, em pastas de cimento com relação água/cimento igual a 0,55, a fase polimérica forma uma rede contínua a partir de teores de polímeros entre 5 e 10%, em relação à massa de cimento.

2.2 Empacotamento de partículas

A distribuição do tamanho de partículas exerce um papel fundamental no processamento de produtos cerâmicos, influenciando as propriedades finais do produto, tais como porosidade, densidade, resistência mecânica, durabilidade e permeabilidade bem como nas propriedades que antecedem ao estado endurecido, como comportamento reológico e taxa de secagem (FUNK; DINGER, 1994).

Segundo McGeary (1961), a ciência do empacotamento de partículas pode ser definida como a seleção adequada do tamanho e proporção do material particulado de modo a preencher os vazios maiores com partículas menores, e os espaços vazios gerados são, por sua vez, preenchidos com partículas ainda menores e, assim, sucessivamente. Esta premissa é a base dos modelos de empacotamentos, conforme demonstrado na Figura 4.

Figura 4 Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiências de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas



Fonte (ROY; SCHEETZ; SILSBEE, 1993).

De acordo com Pileggi (1996), a eficiência do empacotamento das partículas vai influenciar desde as condições de processamento até as propriedades dos produtos nos seus diversos estágios, como por exemplo: comportamento reológico, retração plástica, resistência mecânica do produto, permeabilidade, durabilidade etc. Ao selecionar adequadamente a proporção e o diâmetro dos materiais utilizados, podem-se reduzir os vazios resultantes do arranjo granulométrico espacial, controlando o seu grau de empacotamento.

Os trabalhos de Andreasen e Furnas *apud* Funk e Ding (1994) são considerados os pilares básicos para os projetos de empacotamentos de partículas. Uma vertente se baseia na variável discreta que considera as partículas,

individualmente (Furnas *apud* Funk e Ding, 1994; Westman e Hugill *apud* Vogt, 2010) e a outra proposta por Andreasen, trata as partículas como distribuições contínuas.

Furnas *apud* Funk e Ding (1994) apresentou a metodologia de cálculo para o volume específico de misturas binárias e de misturas mais complexas de partículas. Em trabalhos posteriores, expandiu sua teoria inicial e desenvolveu técnicas para trabalhar com sistemas multicomponentes. Para o tratamento de dados das distribuições de partículas, adotou como padrão a distribuição discreta, em que o melhor empacotamento de partículas ocorre quando as partículas de menor tamanho ocupam os vazios deixados livres pelo empacotamento de partículas de tamanho superior, o que leva a uma maior densidade do sistema (ROY; SCHEETZ; SILSBEE, 1993; PILEGGI, 1996; SILVA; SEGADÃES; DEVEZAS, 2004).

Furnas *apud* Pileggi (1996) demonstrou que as quantidades de vários tamanhos de partículas que constituem uma distribuição de máxima densidade de empacotamento formam uma progressão geométrica. E, em termos de séries de peneiras padrão, a relação entre a massa ou o volume entre duas malhas consecutivas das partículas deve ser constante. Com base nas considerações supracitadas, generalizou sua teoria para qualquer mistura polimodal (infinitos diâmetros discretos), isto é, distribuição contínua, que satisfaz a seguinte equação:

$$\text{CPFT} = \left(\frac{D_P^{\log \bar{r}} - D_S^{\log \bar{r}}}{D_L^{\log \bar{r}} - D_S^{\log \bar{r}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

, em que:

CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ;

D_p = o diâmetro da partícula;

D_S = o diâmetro da menor partícula da distribuição;

D_L = o diâmetro da maior partícula da distribuição;

\bar{r} = o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume na malha imediatamente inferior, definida por:

$$\bar{r}^{\left(\frac{m}{n_c}\right)} = \frac{1}{V_g} \quad (2)$$

, sendo:

n_c = número de componentes (tamanhos), na distribuição granulométrica de densidade, definido por malhas sucessivas, menos um;

m = número de intervalos de malhas de peneira, com relação de $\sqrt{2}$ entre si, contidas em D_L e D_S ;

V_g = fração de vazios em um leito que contenha o material granulado.

Andreasen *apud* Funk e Dinger (1994) publicou seu primeiro trabalho sobre empacotamento de partículas em 1930, em que foram avaliados os métodos existentes para empacotamento de partículas, mencionando os trabalhos de Furnas e de Fuller e Thompson *apud* Funk e Dinger (1994), baseados no empacotamento discreto de partículas em polidispersões.

Fuller e Thompson *apud* Funk e Dinger (1994) tentaram obter sistemas densos de empacotamento para concretos, enquanto os trabalhos de Furnas *apud* Funk e Dinger foram direcionados para qualquer sistema. Andreasen *apud* Oliveira *et al.* (2000) concluiu, contudo, que todos os tamanhos de partículas (diâmetros) devem ser representativos em distribuições de partículas reais e uma teoria apropriada para empacotamento de partículas deveria ser desenvolvida, considerando as distribuições como contínuas.

A abordagem de Andreasen *apud* Funk e Dinger (1994) era sustentada em estudos empíricos, onde ele mesmo descreveu as principais considerações teóricas a partir das análises dimensional e geométrica de sua equação. O autor descreveu um método de empacotamento de partículas ideal, em que tal empacotamento ocorreria quando, em torno de duas partículas específicas com tamanhos muito diferentes, os ambientes em sua volta fossem iguais. A esta condição de similaridade foi atribuída a expressão “*granulation image*” ou “imagem de granulação”, representando a situação em que fotografias das vizinhanças de cada uma das partículas, quando devidamente ampliadas, fossem as mesmas em todo o sistema de partículas. Essa condição de igualdade define a distribuição de partículas em termos de uma lei de potências, conforme a equação 3 (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

$$CPFT = \left(\frac{D_p}{D_L} \right)^q \times 100 \quad (3)$$

Sendo,

q = módulo ou coeficiente da distribuição.

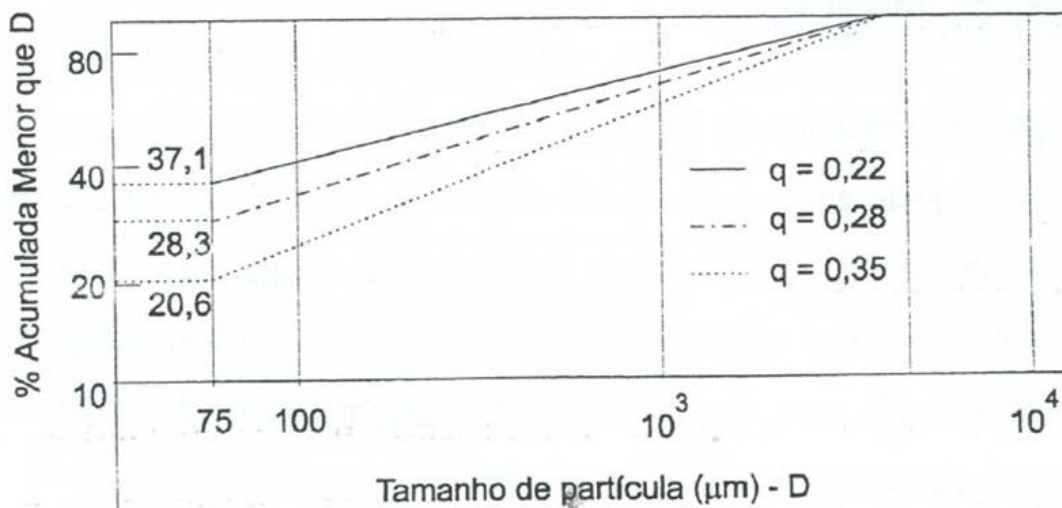
CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ;

D_p = o diâmetro da partícula;

D_L = o diâmetro da maior partícula da distribuição.

Na equação 3 a relação entre D_p e CPFT produz uma reta, ao ser representada em um gráfico em escala log-log (Figura 5), satisfazendo a condição similaridade, sendo descrita como empacotamento ideal de partículas. Andreasen *apud* Funk e Dinger (1994) determinou que, para maximizar o empacotamento, o expoente " q " de sua equação deveria estar entre 0,33 (1/3) e 0,50 (1/2). Estudos posteriores, realizados por Funk e Dinger (1994) mostraram, através de simulações computacionais, que o expoente que realmente propicia a máxima densidade de empacotamento é 0,37, para esferas perfeitas (DAMINELI, 2013).

Figura 5 Distribuições granulométricas contínuas, segundo o modelo de Andreasen, para diferentes valores de q .



Fonte (PILEGGI, 1996).

Funk e Dinger (1994) fizeram uma análise comparativa entre os modelos de Furnas e Andreasen, provando que ambos convergem matematicamente para a equação 4 e tal equação considera a condição de similaridade mencionada por

Andreasen, que inclui o conceito de "tamanho finito da menor partícula", D_S . Ao empacotar partículas entre D_S e D_L , esta equação produz relações constantes entre as quantidades de materiais presentes entre duas malhas consecutivas. Com isso, pode-se afirmar que esta equação pode ser equivalente à equação 4, de Furnas (PILEGGI, 1996).

$$CPFT = \left(\frac{D_P^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \times 100 \quad (4)$$

A equação 4, usualmente conhecida como modelo de Alfred ou modelo de Andreasen modificado, é um aperfeiçoamento das equações de Furnas e Andreasen *apud* Pileggi (1996), em que há a introdução do tamanho mínimo de partículas com relação ao modelo original de Andreasen, sendo que o módulo de distribuição "q" indica a inclinação da curva granulométrica acumulada (DAMINELI, 2013).

Para realização de um bom projeto de empacotamento de partículas se faz necessário ter conhecimento sobre a porosidade do sistema, ou seja, calcular o volume de vazios existentes entre as partículas. Estes vazios podem ser calculados através da distribuição do tamanho de partículas como a mínima porosidade esperada, que pode ser entendida como a mínima quantidade de fluido necessária e que, ao ser adicionado ao sistema de partículas, preenche os vazios, permitindo o movimento das partículas através do seu afastamento. Assim, esta porosidade indica o menor teor de fluido necessário para permitir o movimento entre as partículas (VOGT, 2010)

Neste trabalho, foram aplicados modelos de empacotamento sobre a distribuição granulométrica para o cálculo da porosidade do sistema.

2.2.1 Fatores que afetam o empacotamento de partículas

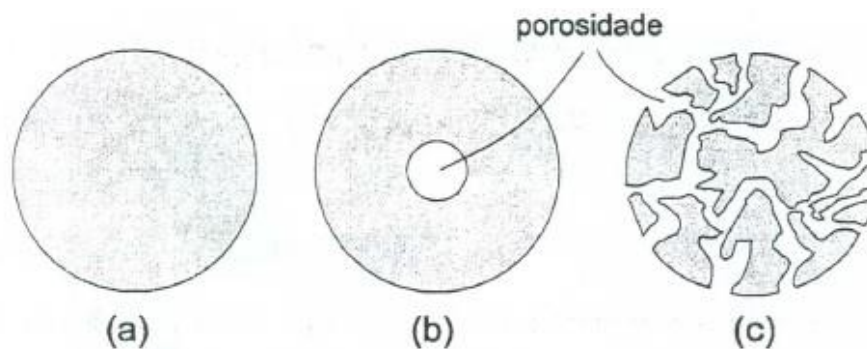
Uma série de fatores podem alterar a densidade de empacotamento. O primeiro a considerar é a existência de partículas com distribuições granulométricas diversas, alterando a condição de monodispersão original. Isso pode gerar desde misturas com maior densidade de empacotamentos, até misturas com menor densidade de empacotamento que as monodispersões originais das partículas (PILEGGI, 1996).

É possível aumentar a densidade de empacotamento de partículas em sistemas que contêm partículas não esféricas, elevando-se o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e os das menores (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Outro fator que pode alterar a condição de empacotamento de partículas é a morfologia das mesmas. Quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor será a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha. Isso ocorre devido ao atrito interpartículas, que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

A porosidade interna das partículas é outro fator que influencia a densidade de empacotamento de alta densidade relativa. As partículas podem ser densas, ou possuírem porosidade interna fechada, ou, ainda, porosidade aberta, conforme pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 Representação esquemática das três formas de poros que podem ocorrer nas partículas: (a) partícula densa (isenta de poros); (b) poros internos fechados; (c) poros abertos.



Fonte (PILEGGI, 1996).

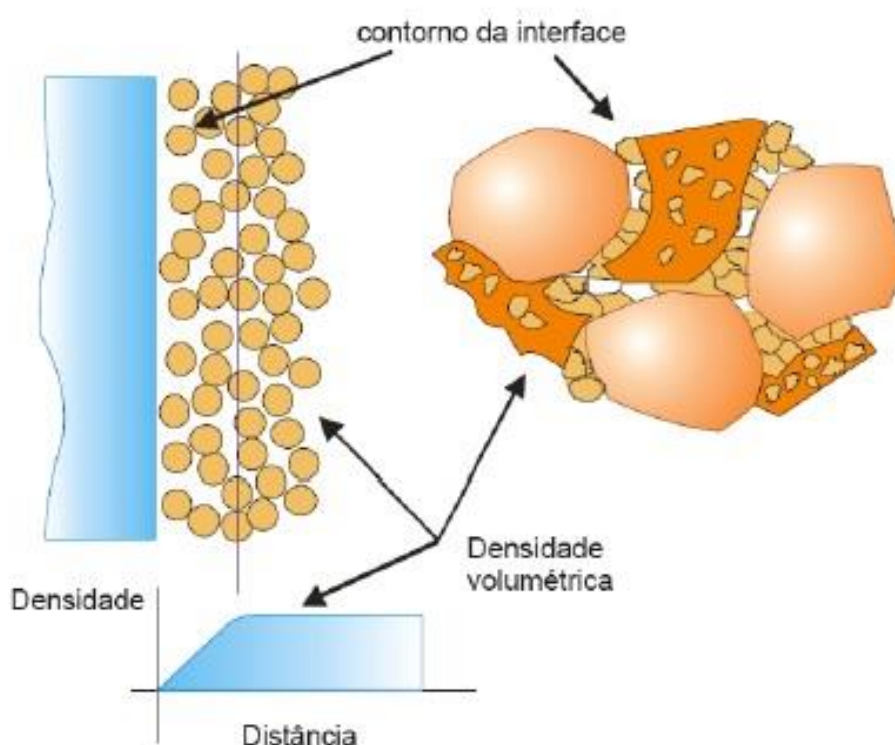
Segundo Pileggi (1996), para se obter um empacotamento com densidade máxima, considerando uma determinada distribuição granulométrica, é necessário que se utilizem partículas não porosas ou de baixa porosidade, contudo, essas partículas não são comuns.

Assim, para se obter uma máxima densidade de empacotamento para uma determinada distribuição granulométrica, é necessário que se utilizem partículas densas e como menor porosidade possível, resultando em misturas com densidade superior. No entanto, as partículas com porosidade aberta perturbam o

empacotamento devido ao seu formato irregular e também resultam em misturas com menores densidades de empacotamento (OLIVEIRA *et al.*, 2000; PILEGGI, 1996).

O efeito de parede é um fator importante e que deve ser considerado na obtenção de misturas com elevadas densidades de empacotamento conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 Esquema ilustrativo do efeito parede.

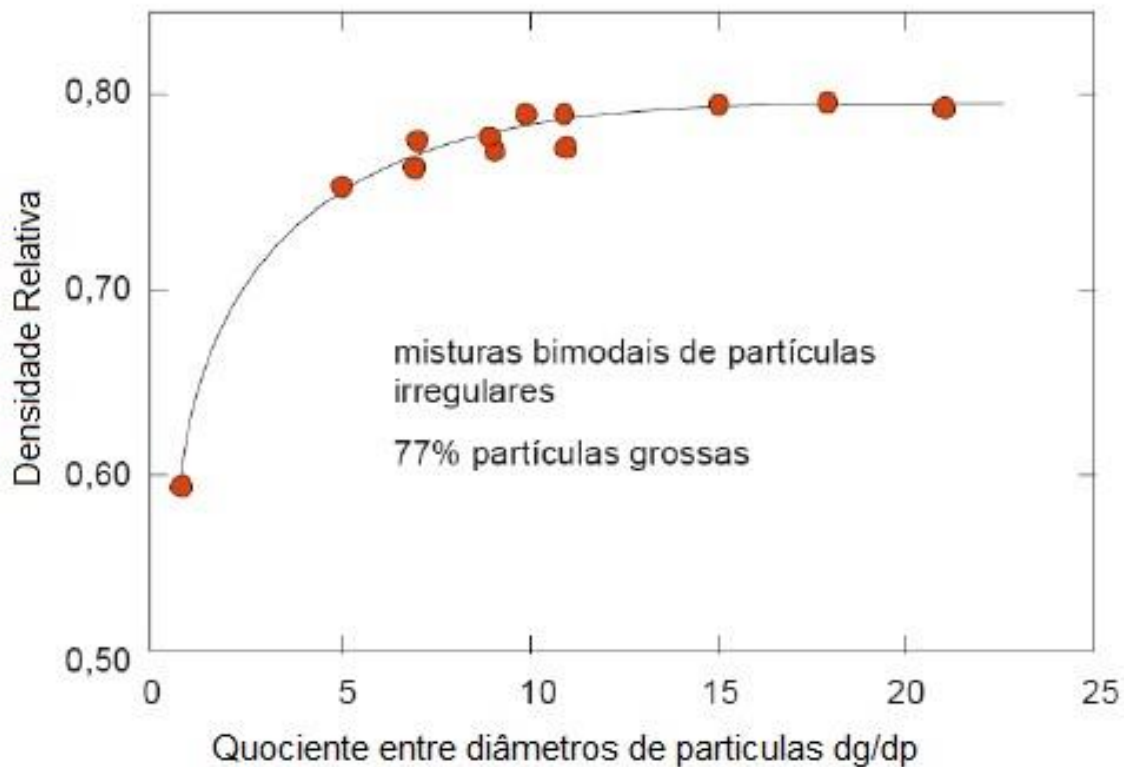


Fonte (DAMINELI, 2013).

Efeito parede é o modo pelo qual as partículas maiores interagem com as menores em suas superfícies. De acordo com este efeito, partículas pequenas (finas) na superfície de partículas maiores (grossas), onde a relação entre os diâmetros efetivos das partículas seja tal que permita a uma partícula considerar a superfície da partícula grossa, que está limitada à região de contato como praticamente plana (parede). O efeito parede é maior quanto menor for a diferença entre os diâmetros das partículas grandes (d_g) e pequenas (d_p), começando a ocorrer quando a relação d_g/d_p é inferior a 10, pois, nesta condição, começa a haver interação entre elas (OLIVEIRA *et al.*, 2000; DAMINELI, 2013).

Segundo DAMNELI (2013), a diminuição da relação entre os diâmetros das partículas grandes e pequenas, gerada pelo aumento da continuidade da distribuição, aumenta o efeito parede e diminui a densidade da matriz, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 Relação entre diâmetros e densidade volumétrica.



Fonte (DAMINELI, 2013).

Desta forma, distribuições granulométricas contínuas aumentam o efeito de parede, uma vez que há partículas de diâmetros muito próximos entre si, o que faz com que a relação d_g/d_p seja menor que 10 para todas as faixas granulométricas. Assim, a granulometria contínua gera poros maiores na interface.

2.3 Reologia

Reologia é o campo na ciência que estuda as propriedades mecânicas dos materiais que determinam seu escoamento quando solicitados por forças externas. Esta ciência analisa os efeitos da deformação e o fluxo da matéria, enfatizando nas

relações existentes entre a tensão, deformação, taxa de deformação e tempo (BANFILL, 2003; REIS, 2008; TANNER, 2002).

O termo reologia foi criado pelo professor Bingham da Universidade Lafayette College, Easton, Estados Unidos, e aceito em 1929, quando foi formada a Sociedade Americana de Reologia. Contudo os estudos em reologia precedem a invenção do nome, e os primeiros pesquisadores a quantificar em relação entre o fluxo e a deformação foram Hooke (1678) e Newton (1687), que quantificaram a resistência de um fluido ideal ao fluxo e a denominaram de viscosidade (BARNES, HUTTON, WALTERS, 1989).

Na prática, a reologia está relacionada aos materiais cujas propriedades, quando em escoamento, são mais complexas do que as de um fluido simples (líquido ou gás) ou as de um sólido elástico ideal, embora possa ser observado que para um dado material, um comportamento considerado simples sob uma restrita variação da condição do ensaio, poderá exibir um comportamento muito mais complexo sob outras condições (TATTERSALL; BANFILL, 1983 *apud* REIS, 2008).

O comportamento reológico dos materiais é quantitativamente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação ou fluxo ($\dot{\gamma}$), além de suas variações em relação ao tempo e à influência de fatores, como a temperatura, sendo que o efeito da temperatura pode ter um efeito relevante sobre parâmetros reológicos, visto que podem mascarar efeitos não-newtonianos no escoamento (TANNER, 1988 *apud* CASTRO, 2007). Tais relações tornam-se cada vez mais abrangentes e complexas à medida que os comportamentos se desviam do modelo ideal (OLIVEIRA, 2000), sendo assim, a reologia se preocupa com a descrição do comportamento mecânico da matéria, ou seja, como o sólido se deforma, ou como um líquido escoar, quando submetido a forças externas.

2.3.1 *Parâmetros reológicos*

2.3.1.1 Viscosidade

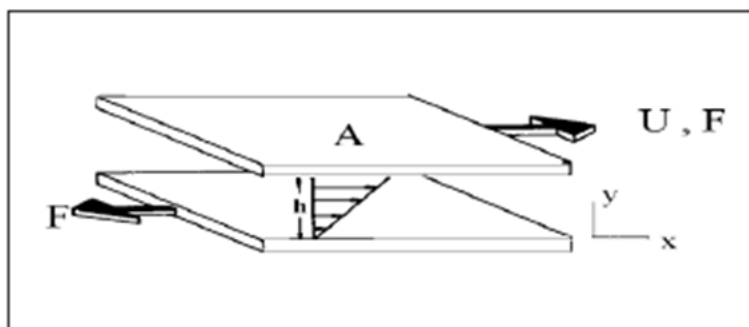
A viscosidade é um termo que pode ser usado qualitativamente, assim como o termo consistência, para se referir à propriedade do material em resistir à deformação, com o aumento da taxa de cisalhamento (CASTRO, LIBORIO, PANDOLFELLI, 2011).

Fisicamente, a viscosidade é a velocidade de deformação de um corpo, ou ainda, um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes de um fluido. Nas argamassas no estado fresco, a viscosidade está relacionada com as propriedades da pasta e, conseqüentemente, ao teor de água, à origem mineralógica, dimensão e forma dos agregados e ao efeito lubrificante das partículas finas (REIS, 2008).

Os fluidos, diferentemente dos sólidos, se deformam continuamente até se defrontarem com alguma barreira física que impeça o escoamento, e isso se dá por causa da ausência de ligações primárias entre as moléculas que o compõem. Em vista disso, a caracterização reológica dos fluidos envolve a determinação, não da deformação absoluta, mas, da taxa de deformação do material com o tempo (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Isaac Newton, em 1687, definiu a viscosidade de um fluido como a resistência ao deslizamento de suas moléculas devido à fricção interna, observando que, quanto maior o grau de fricção interna de um fluido, maior será sua viscosidade. Matematicamente, Newton utilizou o modelo de duas placas paralelas de áreas A , separadas por uma distância h , movimentadas pela aplicação de uma força F , conforme a Figura 9.

Figura 9 Modelo de Newton para definir a viscosidade.



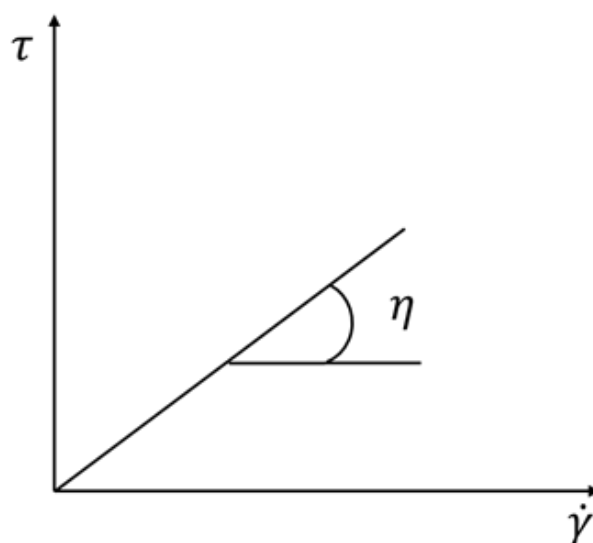
Fonte (BARNES, HUTTON, WALTERS, 1989).

De acordo com este modelo, a força requerida por unidade de área (F/A) para manter uma diferença de velocidade entre as placas (dv/dx) é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade do fluido. Assim, a constante de proporcionalidade é igual à viscosidade (" η "). A força aplicada em uma determinada área é conhecida como tensão de cisalhamento (" τ ") e o gradiente de velocidade é

conhecido como taxa de cisalhamento (" $\dot{\gamma}$ ") (BARNES *et al.*, 1989). Observa-se uma relação direta de proporcionalidade, para diversos fluidos, entre a taxa de cisalhamento (" $\dot{\gamma}$ ") e a tensão externa aplicada (" τ "), de acordo com a equação 5, representada graficamente pela Figura 10.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

Figura 10 Representação gráfica da equação 10.



Fonte (O autor)

A viscosidade é considerada a principal característica reológica de um fluido, pois, ela determina sua facilidade em escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. De acordo com a equação 10, quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante. Todos os fluidos que obedecem a esta relação são denominados fluidos newtonianos.

A viscosidade é dependente dos seguintes parâmetros: natureza físico-química do fluido, temperatura do fluido, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. Ao se definir viscosidade em função de um desses parâmetros, os outros cinco devem ser mantidos constantes e bem definidos (SCHRAMM, 2006 *apud* REIS, 2008).

2.3.1.2 Tensão de escoamento

Em alguns tipos de fluidos e suspensões, observa-se a exigência da imposição de uma tensão ou força mínima de cisalhamento para que seu escoamento se inicie.

Essa tensão mínima de cisalhamento é denominada de tensão de escoamento (τ_0) e existe apenas quando a concentração de sólidos na suspensão permite que se forme uma estrutura espacial rígida de partículas por toda a suspensão, cuja rigidez depende das forças atrativas das partículas menores e do atrito entre as partículas maiores. A tensão de escoamento das suspensões corresponde à tensão necessária para romper essa estrutura tridimensional de partículas, podendo ser o próprio peso da suspensão - causando tensões internas - ou uma ação externa, como vibração (OLIVEIRA *et al.*, 2000; PANDOLFELLI *et al.*, 2009 *apud* PEREIRA, 2010).

Os fluidos com tensão de escoamento mais simples são denominados “fluidos de Bingham”, ou seja, são aqueles fluidos que precisam da aplicação de uma tensão inicial mínima, para que o material comece a fluir. Como exemplos de materiais que apresentam este comportamento, podem-se citar sangue nos capilares (pequenos diâmetros), lamas de perfuração de poços de petróleo, graxa, massas para batom, argamassas de base cimentícia, pastas de dentes e borrachas naturais (REIS, 2008).

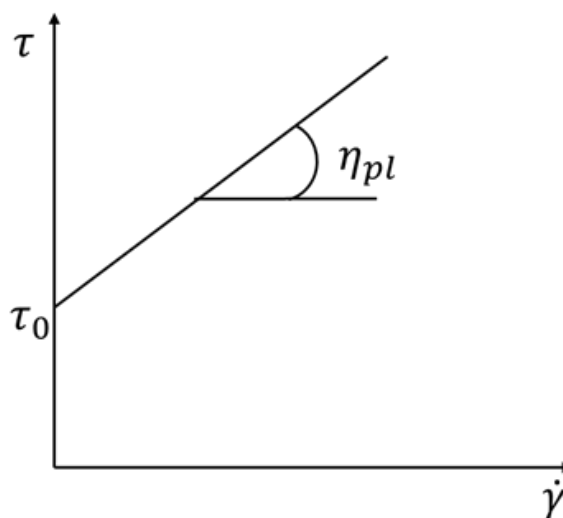
Os fluidos de Bingham obedecem à equação 6.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

, em que (τ_0) é a tensão de escoamento de um fluido Bingham e (η_{pl}) é a viscosidade plástica.

A tensão de escoamento dos fluidos de Bingham equivale à tensão de escoamento em condições muito próximas a taxas nulas de cisalhamento, conforme indicado na Figura 11.

Figura 11 Representação gráfica do comportamento reológico dos fluidos de Bingham.



Fonte (O autor)

2.3.2 Modelos reológicos

A descrição do comportamento reológico dos materiais é feita através de modelos que relacionam a dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação. Dentre os modelos matemáticos existentes, alguns dos mais aplicados para matrizes cimentícias são os de Bingham e o de Herschel-Bulkley.

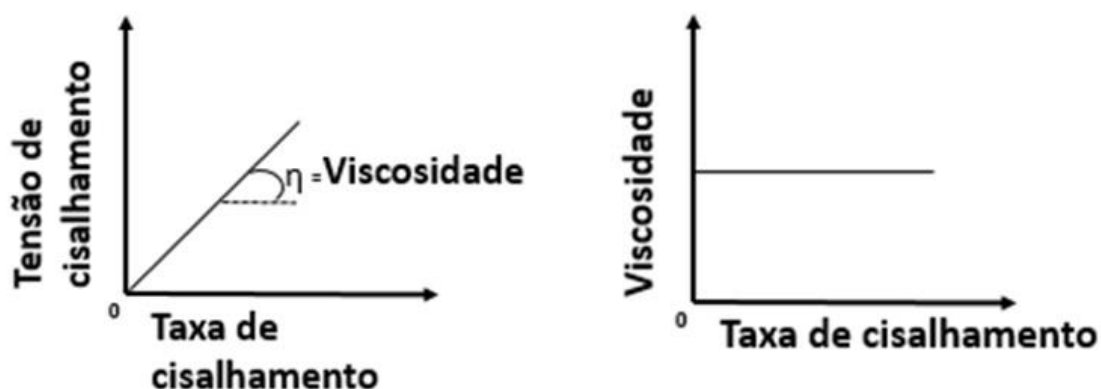
Os materiais, em sua grande maioria, não apresentam a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento descrita por Newton, sendo necessária, assim, a formulação de outras equações do estado reológico para descrever tais comportamentos. Estas equações de estado reológico, utilizadas para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos apresentam definições próprias de viscosidade. A complexidade associada à reologia aumenta nos casos das argamassas, concretos e pastas de cimento, onde o comportamento do fluido passa ser dependente da cinética da hidratação do cimento (PILEGGI *et al.*, 2003 *apud* COSTA, 2006). Nas seções seguintes, os modelos reológicos serão discutidos com maiores detalhes.

2.3.2.1 Modelo Newtoniano

Para os líquidos puros, soluções e dispersões em que a tensão e a taxa de cisalhamento apresentem relação linear, a viscosidade será constante e igual ao coeficiente angular da reta. Todos os fluidos que obedecem a este comportamento

são denominados fluidos newtonianos. Na figura 12 é apresentada uma representação gráfica do comportamento reológico característico de um fluido Newtoniano:

Figura 12 Representação esquemática do comportamento reológico Newtoniano.



Fonte (O autor)

O fluido newtoniano é caracterizado por apresentar tensão de cisalhamento diretamente proporcional à taxa de cisalhamento. De acordo com a lei de Newton da viscosidade, a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é dada pela equação 10.

Assim, o aumento da taxa de cisalhamento não altera a viscosidade dos fluidos ideais (BARBOSA, 2010). Dessa forma, para um fluido newtoniano, uma determinação experimental simples, isto é, um ensaio que mede apenas um dos parâmetros reológicos é suficiente para a caracterização do seu comportamento reológico (TATTERSAL; BANFILL, 1983 *apud* REIS, 2008). Isto se dá por que a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento são proporcionais, independentemente da deformação e do tempo. Como exemplos de fluidos newtonianos, podem-se citar: glicerina, água, ar, álcoois, óleos, etc. (REIS, 2008).

2.3.2.2 Modelos não Newtonianos

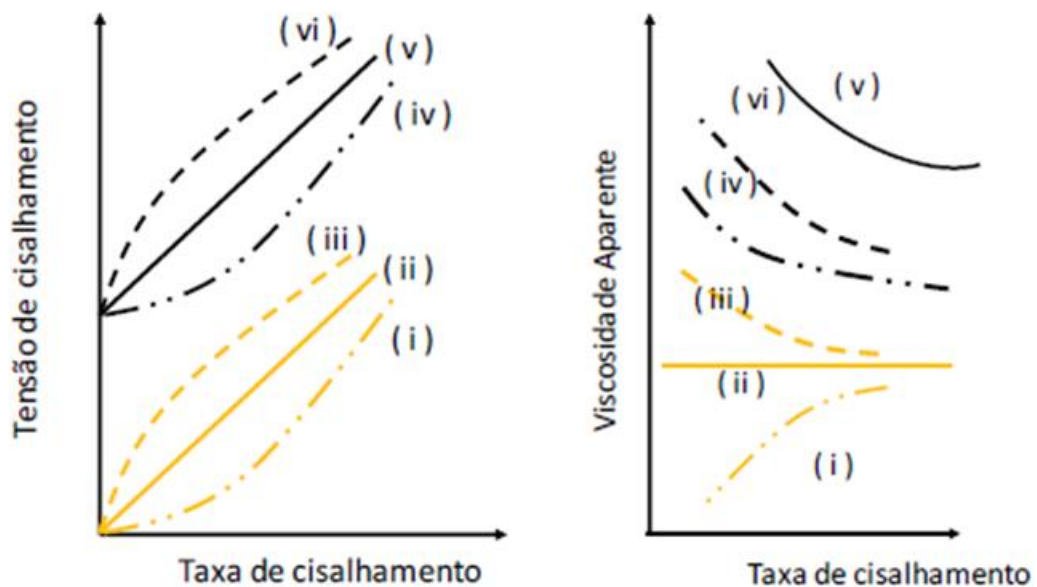
Materiais caracterizados por uma curva de escoamento em que se observam relações não lineares entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, são conhecidos como fluidos não-Newtonianos.

Os fluidos não newtonianos são divididos em três grupos e classificados de acordo com seu comportamento: fluidos com comportamentos independentes do tempo, fluidos com comportamentos dependentes do tempo e fluidos viscoelásticos.

a) Comportamentos independentes do tempo

A Figura 13 retrata esquematicamente os diversos comportamentos reológicos independentes do tempo.

Figura 13 Exemplo esquemático de comportamentos reológicos independentes do tempo: (i) dilatante; (ii) Newtoniano; (iii) pseudoplástico; (iv) dilatante com tensão de escoamento; (v) Bingham; (vi) pseudoplástico com tensão de escoamento.



Fonte (BARBOSA, 2010).

Além do comportamento Newtoniano, existem dois comportamentos básicos independentes do tempo: pseudoplástico e dilatante.

Algumas variações destes comportamentos básicos podem dar origem a outros tipos de comportamentos, onde o fluido requer uma tensão mínima de cisalhamento para iniciar o escoamento, tais como: Newtoniano com tensão de escoamento (fluido de Bingham); pseudoplástico com tensão de escoamento e dilatante com tensão de escoamento (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

- Flúido de Bingham

As argamassas e concretos, no estado fresco, se comportam como um fluido binghamiano, assim, a tensão necessária ao escoamento do material (tensão de cisalhamento, τ), é igual à soma da tensão de escoamento (τ_0) e de outro termo proporcional à taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), denominado viscosidade plástica (η_{pl}), segundo a equação 11, apresentada anteriormente.

Os fluidos que possuem tal comportamento em repouso contêm uma estrutura tridimensional com rigidez suficiente para resistir a qualquer tensão inferior à tensão de escoamento e se comportam como um sólido elástico rígido. Caso seja aplicada uma tensão superior à tensão de escoamento, a estrutura se desintegra e o sistema se comporta como fluido newtoniano. Quando a tensão de cisalhamento aplicada for reduzida e atingir valores inferiores à tensão de escoamento, a estrutura tridimensional é recuperada (TANNER, 2002).

Observa-se que as matrizes cimentíceas (concretos e argamassas), precisam de uma tensão ou força mínima para iniciar seu escoamento e, conforme uma vasta evidência experimental das propriedades de escoamento das argamassas e concretos, conclui-se que o material se comporta como um fluido Binghamiano (BANFILL, 2003).

Segundo Tattersal e Banfill (1983) *apud* BARBOSA (2010), não se deve esquecer que o modelo Binghamiano é de fato um modelo e há a possibilidade de o comportamento real de um material não se ajustar adequadamente a ele.

- Flúido Pseudoplástico

O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento. Este comportamento é causado por diversos fatores, tais como: características físicas das partículas, sua área superficial, formato e dimensões; o tipo de interação entre as partículas e a concentração, peso molecular e conformação de moléculas dispersantes presentes no meio líquido (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Esses fluidos, em repouso, têm a característica de apresentarem um estado desordenado e, quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Assim, quanto maior a tensão

aplicada, maior será a ordenação e, conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971 *apud* REIS, 2008).

No caso das argamassas, o aumento na taxa de cisalhamento pode propiciar a quebra de partículas aglomeradas, diminuindo a turbulência das linhas de fluxo, devido à redução do diâmetro das partículas. Outro fator é a forma de aplicação da taxa de cisalhamento, a qual pode promover alinhamento das partículas, orientando o deslocamento na direção das linhas de fluxo. Com menor resistência ao fluxo, a viscosidade aparente diminui (BARBOSA, 2010).

- Flúidos Dilatantes

O comportamento dilatante é caracterizado por materiais que aumentam a viscosidade à medida que se eleva a taxa de cisalhamento. Este fenômeno ocorre em suspensões com elevada concentração de sólidos ou distribuições granulométricas estreitas, pois, ambas as características reduzem a distância média entre as partículas. Para que haja escoamento nestas situações, é necessário que o meio líquido flua através dos estreitos canais entre as partículas (OLIVEIRA *et al.*, 2000)

Outro aspecto da dilatância está relacionado a suspensões concentradas de partículas finas, em que a aplicação de altas taxas de cisalhamento não permite tempo suficiente para que as partículas se movam umas em relação às outras, ocasionando um aumento de viscosidade por interferência entre as mesmas (PILEGGI, 1996)

Segundo Pileggi (1996) o comportamento dilatante é governado por dois mecanismos, que são: aumento da viscosidade pelas interações física e química entre as partículas do sistema e a dilatância volumétrica, que está relacionada com o aumento do volume interpartículas (partículas maiores), e total, devido ao cisalhamento, que é bloqueado devido ao atrito, que surge por falta de água nos interstícios.

- Flúidos de Herschel Bulkley

Além da equação de Bingham, existem várias outras equações para descrever os diversos tipos de comportamento reológico. Dentre estas, existem a equação de Herschel–Bulkley, também denominada de lei de potência, que descreve matematicamente os materiais que apresentam comportamento pseudoplástico e

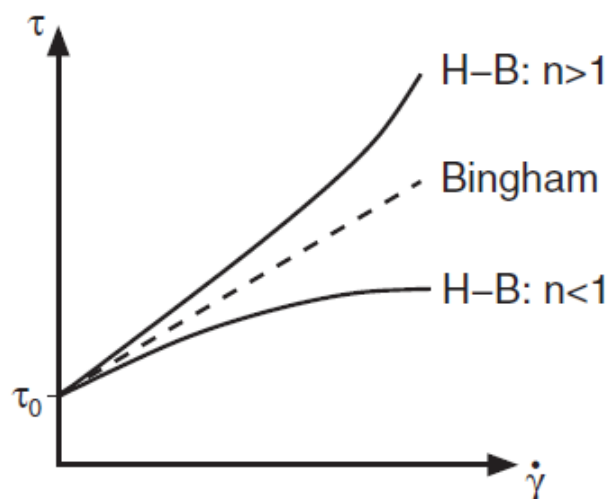
dilatante. Na Figura 14, ela está representada pela curva que indica um comportamento de um fluido pseudoplástico com limite de escoamento. A equação que o define é:

$$\tau = \tau_0 + k.(\dot{\gamma})^n \quad (7)$$

Em que: τ é a tensão cisalhante aplicada ao material, τ_0 é a tensão de escoamento, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento ou a taxa de deformação, k é o índice de consistência e n é o expoente da lei de potência.

Sendo que k e n são constantes que definem a viscosidade do fluido, que não pode ser calculada diretamente como no modelo de Bingham. Quando $n > 1$, o material apresenta um comportamento dilatante, quando $n < 1$, apresenta um comportamento pseudoplástico e, caso n seja igual a 1, apresenta o comportamento de Bingham. A Figura 14 apresenta o modelo da curva descrito pela equação de Herschel-Bulkley em relação a de Bingham (ZHANG *et al.*, 2010; WALLEVIK; WALLEVIK, 2011).

Figura 14 Curva de fluxo do modelo proposto por Herschel–Bulkley ($n \neq 1$) e Bingham ($n = 1$).



Fonte (WALLEVIK; WALLEVIK, 2011)

De modo similar aos materiais que apresentam o comportamento de Bingham, os materiais que obedecem à equação de Herschel-Bulkley necessitam de uma tensão inicial para começar a fluir ou escoar. Contudo, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear. Esta relação depende do expoente

adimensional, n , característico para cada material e depende de três parâmetros reológicos: a tensão de escoamento τ_0 , índice de fluxo ou o expoente da lei de potência, n , e o índice de consistência, k (ZHANG *et al.*, 2010).

No modelo de Bingham, a viscosidade plástica é constante, enquanto que no modelo de Herschel–Bulkley a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento, conforme a expressão da lei de potência, $\eta_{pl} = k.(\dot{\gamma})^{n-1}$ (BURGOS, ALEXANDROU, ENTOV, 1999).

Diversos autores (COSTA, 2013; PHAN, *et al.*, 2006; VIKAN, JUSTNES, 2007; YAHIA, 2014; DE LARRAD *et al.*, 1998) têm aplicado em seus trabalhos a equação de Herschel-Bulkley para descrever o comportamento reológico de pastas de cimento, argamassas e concretos e, demonstram que as curvas de fluxo obtidas se ajustaram melhor à equação de Herschel-Bulkley do que à de Bingham.

b) Comportamentos Dependentes do Tempo

Existem materiais que, para uma taxa de cisalhamento constante, apresentam uma dependência da tensão cisalhante com o tempo. Tais materiais que apresentam comportamento reológico dependente do tempo são classificados como reopéticos ou tixotrópicos.

- Tixotropia

A tixotropia pode ser entendida como uma redução, dependente do tempo, da viscosidade aparente do material sob aplicação de uma tensão de cisalhamento, seguida por uma recuperação gradual quando o material é deixado em repouso (GHIO, 1993 *apud* CASTRO, LIBORIO, PANDOLFELLI, 2011). Tal comportamento é considerado reversível, mas, raramente observado em fluidos à base de cimento, pois, existe uma segunda fonte dependente do tempo: a reação de hidratação do cimento, que modifica as propriedades da pasta de cimento com o tempo, de modo irreversível (MOULIN, BLANC; SORRETINO, 2001 *apud* CASTRO, 2007).

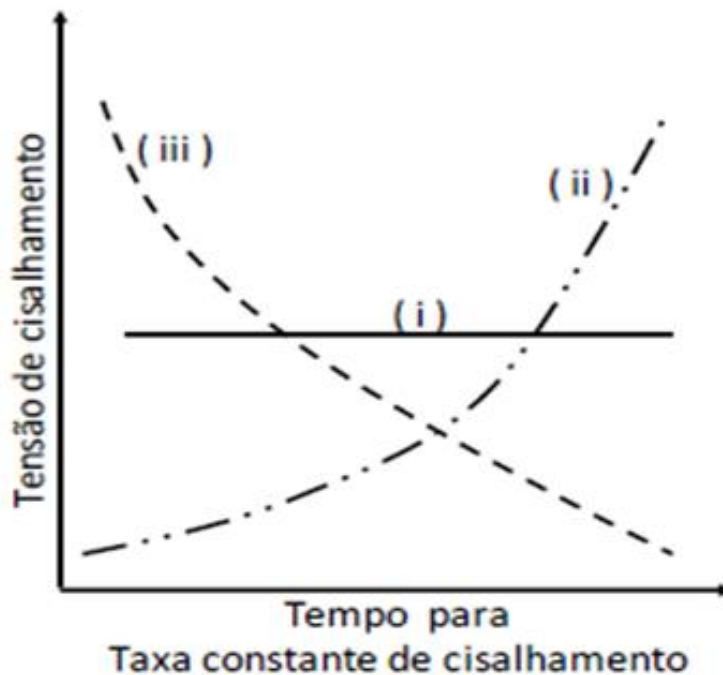
Este tipo de fluido é muito influenciado pela história de cisalhamento, que consiste nas taxas de cisalhamento aplicadas antes da medição reológica. O cisalhamento do material separa as partículas agregadas e, então, ocorre uma menor resistência ao escoamento e a viscosidade decresce com o tempo, até um valor

constante ser alcançado (MCCLEMNTS, 2005 *apud* REIS, 2008). Exemplos desse fluido são gelatinas, cremes, manteigas, molhos para salada, entre outros (SCHRAMM, 2006 *apud* REIS, 2008).

- Reopexia

Em materiais reopéticos, a viscosidade aparente aumenta em função do tempo, em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. A reopexia pode ser muitas vezes considerada um fenômeno inverso da tixotropia, conforme observado na Figura 15. Os dois comportamentos se distinguem com relação à história de cisalhamento da suspensão (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Figura 15 Comportamento reológico de fluidos dependentes do tempo, em função do tempo, para taxa de cisalhamento: i) comportamento de um fluido independente do tempo; ii) fluidos reopéticos (aumento da tensão de cisalhamento); iii) fluidos tixotrópicos, com diminuição da tensão de cisalhamento.



Fonte (BARBOSA, 2010).

2.4 Argamassa de Reparo

A deterioração das estruturas de concreto, que é um dos principais problemas da engenharia civil, está associada, principalmente, à penetração de agentes agressivos provenientes de fissuras por retração ou outros mecanismos que degradam a matriz cimentícia, tais como a carbonatação, a reação álcalis agregado (RAA), a bioterioração, dentre outros. Em muitos casos, a recuperação da estrutura deteriorada é imprescindível, assim, a solução que apresenta melhor relação custo/benefício, na maior parte das vezes, é a utilização de argamassa de reparo. Essa etapa envolve a remoção do concreto que foi degradado e a posterior aplicação da argamassa de reparo, conforme exemplificado pela Figura 16 (HASSAN, BROOKS, AL-ALAWI, 2000).

Ao longo do tempo, diferentes técnicas e materiais surgiram com o objetivo de corrigir as manifestações patológicas comumente apresentadas nas estruturas das edificações. Dentre elas, os reparos localizados com argamassas poliméricas à base de cimento são amplamente utilizados, devido às melhorias proporcionadas pelas adições poliméricas e minerais nas propriedades mecânicas e reológicas.

Figura 16 Esquema de área reparada



Fonte (HASSAN, BROOKS, AL-ALAWI, 2000)

Normalmente, as argamassas poliméricas para fins de reparo são utilizadas em recuperações superficiais. Para a maioria dos mecanismos de deterioração, os reparos superficiais podem ser aplicados, sendo mais eficientes em circunstâncias em que se pode cessar a ação dos agentes causadores da deterioração (RIPPER; SOUZA, 1998).

Em geral, argamassas de reparo são constituídas por: cimento Portland, agregados miúdos, dispersantes, adições minerais (cal ou sílica ativa), e polímeros (copolímero de acetato de vinila-etileno polivinila - EVA, estireno butadieno - SBR), entre outros. Os polímeros compõem a categoria mais importante para a tecnologia de reparo em estruturas de concreto armado (MEDREIROS, HELENE, SELMO, 2009).

O desempenho satisfatório dos sistemas de reparo vai depender do diagnóstico do problema, das características da região a ser corrigida e das exigências de funcionamento do elemento de concreto, objeto de correção. A argamassa de reparo deve apresentar adequada capacidade de deformação e deve ser compatível com a deformação do substrato ao longo do tempo, assim, é importante que, além da resistência de aderência da argamassa ao substrato ser adequada, o material de reparo apresente módulo de elasticidade o mais próximo possível ao do concreto reparado (JÚNIOR; SELMO, 2007)

Os comportamentos reológicos das argamassas para fins de reparo geralmente apresentam-se pseudoplástico ou dilatante, dependendo dos parâmetros de dosagem: concentração de sólidos; relação água/cimento; interações entre as partículas; distribuição do tamanho de partículas, entre outros. O comportamento deste tipo de argamassa pode descrito satisfatoriamente pelo modelo de Herschel-Bulkley (NGUYEN; REMOND; GALLIAS, 2011).

No Brasil, existe uma ampla variedade de produtos destinados ao reparo localizado de estruturas de concreto deterioradas, sendo que esses apresentam comportamentos e propriedades distintas o que, segundo Penã (2004), também acontece nos Estados Unidos e no Canadá. E em ambos os países há falta de informação sobre o desempenho de produtos de reparo, sendo este um dos principais responsáveis pelas falhas em reparos de estruturas de concreto.

No Brasil, em 1993, iniciaram-se os esforços do Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregados (CB – 18), vinculado à Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), visando a normalização de produtos de reparo, entretanto, até hoje não foram apresentados grandes avanços e não se chegou sequer à elaboração de um texto base.

Desse modo, não existe, ainda, nenhum tipo de normativa nacional que defina ou prescreva as características e propriedades a serem atendidas pelas argamassas

de reparo no Brasil (PENÃ, 2004). Em contraste com o Brasil, a Europa, desde o ano de 2006, possui em vigor a norma NP EN 1504 (“Produtos e sistemas para a proteção reparação de estruturas de concreto”), que reúne toda a informação sobre produtos e sistemas para manutenção e proteção, reabilitação e reforço de estruturas de concreto.

As argamassas de reparo no Brasil podem ser categorizadas em três grupos distintos: argamassas de base de cimento, argamassas de cimento modificado com polímeros e resinas poliméricas. A tabela 1 apresenta valores das principais propriedades dos três grupos distintos de argamassa de reparo.

Nota-se pela análise da tabela 1 uma grande diferença entre as propriedades mecânicas das argamassas a base de resina, se comparadas às argamassas cimentícias. As argamassas com adições de polímeros apresentam valores de propriedades mecânicas intermediárias entre as argamassas cimentícias e as argamassas a base de resinas.

Tabela 1 Propriedades mecânicas dos materiais de reparo.

Propriedades mecânicas	Argamassas cimentícias	Argamassas cimentícias com polímeros	Argamassa a base de resinas
Resistência à compressão (MPa)	20 - 50	30 - 60	50 - 100
Resistência à tração (MPa)	2 - 5	5 - 10	10 - 15
Módulo de elasticidade na compressão (GPa)	20 - 30	15 - 25	10 - 20

Fonte (COSTA, 2013)

Segundo Morgan (1996), as argamassas cimentícias têm uma probabilidade maior de ter as propriedades mecânicas próximas às da maioria dos substratos de concreto e, em virtude disso, são consideradas por muitos como o material de reparo mais adequado, uma vez que apresentam uma boa compatibilidade com este substrato. Entretanto, tal visão não deve ser considerada de maneira genérica, por exemplo, se a deterioração do concreto for proveniente da condição de exposição agressiva, tal como alto desgaste por abrasão ou ataque químico. Nessas condições, as argamassas cimentícias não seriam o material de reparo mais apropriado, mas,

aquele que apresente alta resistência mecânica à tração e, para o caso de ataque químico, seria a argamassa à base de resina.

Portanto, não existe um material de reparo ideal que atenda a todas as situações, por isso, ao decidir o tipo de material de reparo a ser utilizado é necessário avaliar as condições de exposição química e física ao qual este ficará submetido, bem como a compatibilidade física e química do material de reparo com o substrato (MORGAN, 1996).

Como já mencionado anteriormente, esse trabalho propõe uma metodologia de dosagem de argamassa e, com o intuito de validar e testar o método, foi produzida uma argamassa de reparo com adição de polímero, projetada a fim de atingir as propriedades mecânicas mencionadas na Tabela 1.

2.5 Regras de Mistura por Métodos Estatísticos

Argamassas e concretos são originários da mistura de materiais com propriedades, texturas, formatos e tamanhos diferentes, contudo, o produto resultante da mistura tem propriedades melhores que a dos materiais individuais. Assim, as propriedades finais destes materiais são dependentes das matérias-primas e da proporção entre elas.

Um experimento com misturas consiste em misturar duas ou mais matérias-primas, em várias proporções, e coletar respostas do produto. De um modo geral, problemas de mistura têm respostas que dependem apenas da proporção dos ingredientes da mistura e não de sua quantidade. Assim, escolher a formulação exige conhecimento prévio da relação entre a proporção das matérias-primas e as propriedades do produto (CORNELL, 1981; DIAS, 2011)

No experimento de misturas, as matérias-primas ou ingredientes estão sujeitas as restrições demonstradas nas equações 8 e 9.

$$x_i \geq 0. \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^q x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (9)$$

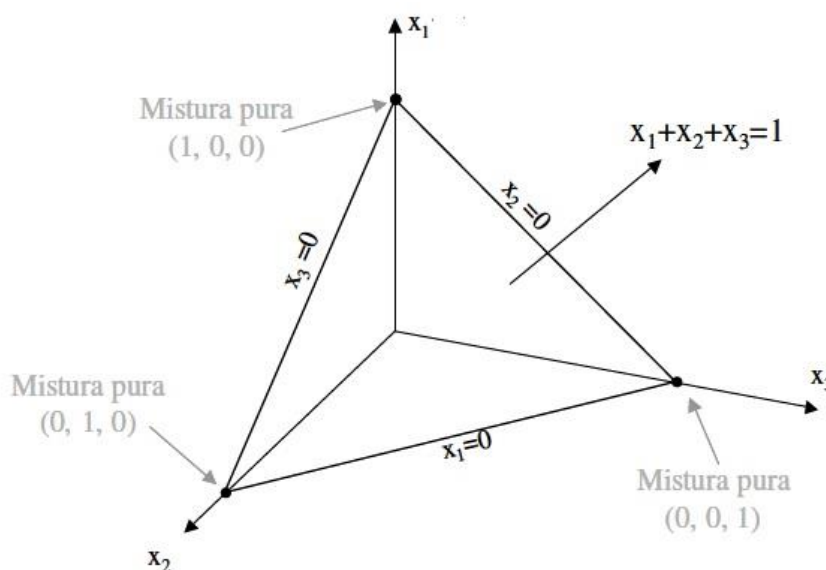
Em que x_i é a fração da i ésima matéria-prima.

De acordo com a equação 9, a restrição fundamental atribuída é que a soma das proporções ou das frações dos ingredientes da mistura é sempre igual 1. Em virtude das restrições mostradas nas equações 8 e 9, a descrição geométrica no espaço que contém os ingredientes consiste em uma região onde estes delimitam uma figura geométrica em que, em seu interior, existem infinitas proporções possíveis, respeitando as restrições impostas nas equações supracitadas (CORNELL, 1981).

Esta região é denominada de simplex e sua dimensão no espaço é definida por $(q - 1)$, sendo q a quantidade de matérias-primas do experimento de misturas. Em situações em que a mistura é composta de três matérias-primas, é gerada uma região triangular e nesta região estão todas as proporções possíveis em que a soma das frações das matérias-primas é igual a um, incluindo os pontos de mistura pura, ou seja, misturas compostas por apenas um ingrediente ou matéria-prima, conforme ilustrado na Figura 17.

Como pode ser observado na Figura 17 para o experimento de uma mistura com três matérias-primas (“ q ” igual a 3), o simplex formado é um triângulo equilátero e para “ q ” igual a 4, o simplex formado seria um tetraedro regular e, assim, sucessivamente.

Figura 17 Região do simplex que abrange todos os pontos cuja soma das frações das matérias-primas é igual a 1.



Fonte (DIAS, 2011).

2.5.1 Screening

A estratégia denominada *screening* desenvolvida por Snee e Marquardt (1976) para determinar os componentes mais relevantes em um sistema de misturas que possui um grande número de ingredientes, será aplicada neste trabalho. O objetivo de usar esta técnica é avaliar seu potencial como ferramenta para a formulação do traço da argamassa com adição de polímeros para fins de reparo.

O objetivo de um experimento de mistura é estudar o efeito de cada matéria-prima sobre as propriedades finais do produto e encontrar uma proporção ideal de cada ingrediente, que atenda às propriedades de interesse, sendo que estas se encontram dentro de uma determinada região do simplex, que são denominadas de superfície de resposta sobre a região do simplex.

No caso de matrizes cimentícias, as misturas puras não são possíveis, além disso, são requeridas certas limitações entre as proporções das matérias-primas que compõem as matrizes cimentícias, assim, em situações como estas, o projeto de vértices extremos de MacLean e Anderson (1966) é útil, pois, trata-se de um método estatístico específico com misturas em que várias matérias-primas têm suas frações limitadas entre valores mínimos e máximos, a_i e b_i , que podem ser diferentes de 0 e 1, conforme a equação 10. Estas restrições ou limitações são impostas por razões econômicas, tecnológicas ou disponibilidade de matérias primas.

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1 \quad \sum_{i=1}^q = 1 \quad (10)$$

Em que x_i é a fração correspondente à fração da "i"ésima matéria-prima, a_i é o limite inferior da fração da iésima matéria-prima, b_i é o limite superior e q é o número de matérias primas.

No projeto de vértices extremos, as proporções a serem estudadas estão contidas nos vértices que limitam a região experimental do simplex originária das limitações impostas no seu projeto de experimento de mistura.

As propriedades determinadas por meio do experimento são geralmente correlacionadas, usando polinômios de Scheffé lineares (equação 11), ou quadráticos (equação 12), cujos coeficientes são determinados através do método dos mínimos quadrados.

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i \cdot x_i \quad (11)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i \cdot x_i + \sum \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (12)$$

Em que \hat{y} é o valor estimado da propriedade de interesse, q é o número de matérias-primas, β_i é o coeficiente constante do termo x_i do polinômio de ajuste, assim como β_{ij} é para $x_i x_j$ e x_i é a proporção da i ésima matéria-prima.

No estudo de argamassas poliméricas, qualquer propriedade de interesse pode ser correlacionada com as frações das matérias-primas, usando estes polinômios. Contudo, se faz necessário avaliar a validade do modelo através de testes estatísticos como o teste F, que testa a hipótese da propriedade de interesse não depender das frações das matérias-primas, e através do coeficiente de correlação (R^2), que representa a fração da variação da resposta que é explicada pelo modelo (DIAS, 2011).

2.5.2 Otimização das formulações

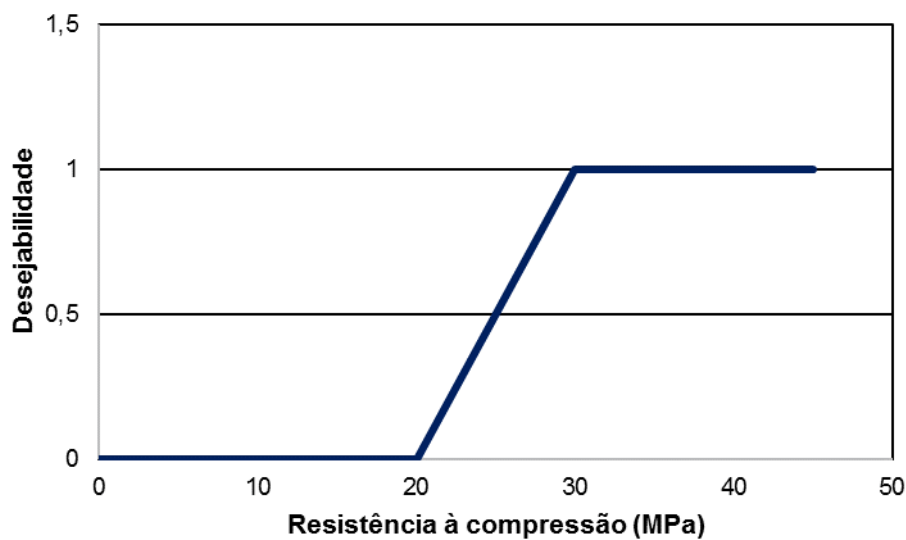
Um problema comum no desenvolvimento de um produto é obter, ao final do processo, uma combinação de diversas propriedades desejadas a partir de um conjunto de condições determinadas por suas matérias-primas. Essencialmente, esse é o começo do problema na otimização simultânea de propriedades desejadas, sendo que cada uma destas depende de uma série de variáveis independentes. As matrizes cimentícias são um exemplo típico, pois, existe uma variedade de concretos (convencionais, autoadensáveis, de alto desempenho, microconcretos, concretos com polímeros) e argamassas (revestimento, assentamento, bombeáveis, projetadas, de reparo), compostos com materiais multifásicos, como de uma fração grossa inerte (areia e brita), e uma fração de finos reativa (cimento, cal, microsílica, etc.). Essa variedade de produtos e aplicações requer uma combinação simultânea de propriedades das matérias-primas necessárias a fim de atender os requisitos pelas quais foram projetados.

Em vista disso, Derringer e Suich (1980), demonstraram um método de otimização denominado de função de desejabilidade. Essa função consiste em transformar cada variável estimada da resposta, por exemplo resistência a

compressão para um valor d_i , onde $0 < d_i < 1$. Os valores que não são aceitos para a propriedade desejada têm d_i igual a zero, isto é, desejabilidade zero.

Por exemplo, na Figura 18, todos os valores de resistência abaixo de 20 MPa, obtidos experimentalmente, teriam d_i igual a zero, enquanto que todos os valores de resistência acima de 30 MPa teriam a aceitabilidade máxima, representada pelo valor um (100%).

Figura 18. Desejabilidade em relação à resposta estimada para a resistência à compressão.



Fonte: O autor

A Figura 18 ilustra a primeira etapa da transformação de várias respostas em uma única resposta, isto é, tornar cada resposta $y_i(x)$, sendo $i = 1, 2, \dots, p$, em funções normalizadas $d_i[y_i(x)]$, que possuem valores de imagem entre 0 e 1.

Segundo, Derringer e Suich (1980), as funções de normalização são dadas como:

0 (zero), se $y_i(x) \leq y_{\min i}$

$$d_i = \left[\frac{y_i - y_{\min i}}{y_{\max i} - y_{\min i}} \right]^r, \text{ se } y_{\min i}(x) < y_i < y_{\max i}$$

1 (um), se $y_i(x) \geq y_{\max i}$

, em que: $y_{\min i}$: valor mínimo para a resposta y_i

$y_{\max i}$: valor máximo para a resposta y_i

r : parâmetros de subjetividade

i: respostas (1, ... ,p)

O valor de d_i aumenta à medida que a “desejabilidade”, ou seja, o valor que se pretende obter da resposta correspondente, aumenta. A desejabilidade individual é combinada usando a média geométrica (equação 13) com o intuito de obter a desejabilidade global, isto é, o valor da desejabilidade obtido a partir da combinação dos níveis de resposta ou propriedades desejadas. O objetivo da otimização é maximizar a desejabilidade global do problema, assim, o emprego da função desejabilidade permite combinar em única resposta todas as propriedades analisadas neste trabalho (DERRINGER;SUICH, 1980; DIAS, 2011)

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_k)^{1/k} \quad (13)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No intuito de desenvolver uma metodologia de dosagem de argamassa para reparo, serão abordados os materiais e os métodos que foram usados neste trabalho, de modo a desenvolver a metodologia proposta e validá-la de forma técnica e científica.

O programa experimental está dividido em duas partes: desenvolvimento da metodologia de dosagem e validação da metodologia, com ensaios de caracterização desta argamassa, segundo programa experimental proposto.

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento Portland

Para confecção da argamassa polimérica foi utilizado o cimento Portland CP V ARI.

3.1.2 Areia

A areia natural utilizada foi, proveniente de jazidas do município de Camaçari/BA, comercializada na região metropolitana de Salvador.

3.1.3 Polímero

Os polímeros que serão adicionados à matriz cimentícia são: o metilhidroxietil celulose (MHEC) e o pó dispersível a base de acetato de vinila-etileno polivinila (EVA). Foi usado, também, um aditivo dispersante para um melhor comportamento reológico da argamassa.

3.1.4 Dispersante

Foi utilizado um dispersante comercial à base de policarboxilato.

3.2 Métodos

As matérias primas foram devidamente caracterizadas para se obter informações necessárias que auxiliarão na discussão dos resultados obtidos nas avaliações propostas neste trabalho.

3.2.1 Caracterização das matérias primas.

3.2.1.1 Massa específica

A massa específica é uma relação entre a massa dos grãos e seu volume, levando em conta seus poros impermeáveis e é um parâmetro essencial nos cálculos de consumo de materiais das misturas de argamassas e concretos para um dado volume. Expressa a quantidade de massa por volume efetivamente ocupado pelo agregado na composição, visto que as irregularidades superficiais dos grãos serão completamente preenchidas pela pasta.

As massas específicas do cimento empregado foram determinadas por picnometria a gás hélio, utilizando o aparelho AccuPyc 1330 V2.01, da Micrometrics, enquanto a massa específica da areia foi determinada pelo método de picnometria a gás hélio.

3.2.1.2 Distribuição granulométrica

Para a verificação da granulometria da areia, foi feito o peneiramento por agitação mecânica, de acordo com a NBR NM 248:2003 (Agregados – Determinação da composição granulométrica). A partir da determinação da distribuição do tamanho de partículas, foram determinados o módulo de finura, a dimensão máxima característica e o teor de materiais pulverulentos.

A distribuição do tamanho de partículas do cimento foi determinada por sedigrafia a laser, baseada na teoria de sedimentação de partículas, utilizando um sedígrafo a laser CILAS, disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER / UFRGS). Esta técnica se baseia no princípio ótico de transmissão de luz, que mede grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida através da solução. A fonte de luz é colocada em um plano de medida de um lado da célula

de medida, enquanto do lado oposto da célula é colocado o detector de intensidade de luz. A unidade de referência utilizada é a absorção de luz. Essa técnica utiliza a dependência da velocidade de sedimentação com o tamanho de partículas descrito pela lei de Stokes (RIBEIRO, 2010).

Para tal técnica será usado o sedígrafo, que possibilitará o registro da porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas.

3.2.1.3 Área superficial específica

A área superficial específica é uma grandeza expressa em unidade de área por unidade de massa e consiste em um indicador de finura e reatividade de um material. A demanda de água para atingir uma determinada consistência é maior em misturas contendo materiais finamente divididos, se comparada àquelas com partículas maiores. Isso se dá devido à maior quantidade de água adsorvida na superfície das partículas. Assim, um aumento na área superficial geralmente é acompanhado do aumento da taxa de uma reação química.

A área superficial específica BET do cimento utilizado foram determinadas com auxílio do aparelho Gemini 2370 V1.02, da Micrometris. Essa determinação foi realizada no Laboratório de Formulação e Síntese Cerâmica (LAFSCer), na UFSCar. O método é baseado no modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET), em que a área superficial é determinada a nível atômico, pela quantidade de moléculas de N₂ adsorvida na superfície das partículas.

3.2.1.4 Composição química

Para determinação da composição química do cimento foi utilizada a técnica de espectroscopia por fluorescência de raios-X, FRX, por meio de um aparelho Shimadzu modelo XRF 1800 localizado no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

A fonte de radiação do analisador emite fótons que, caso tenham energia suficientemente alta, são capazes de criar vacâncias nas camadas eletrônicas internas dos átomos da amostra. Ao se deslocarem para preencher essas vacâncias, os elétrons das camadas mais externas emitem radiações fluorescentes que são características dos elementos químicos presentes. Assim, o princípio do método é a

medida do comprimento de onda e energia dos fótons de raios X característicos (fluorescência) emitidos pela amostra. Isso permite a identificação dos elementos que compõem o material, assim como a determinação de suas massas ou concentrações.

3.2.1.5 Composição mineralógica

Para a identificação da composição mineralógica da pasta de cimento com adição de polímero e do cimento Portland, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX). Para tal, foi utilizado um difratômetro D2 Phaser Bruker, com tubo de alvo de cobre (radiação K-alfa com comprimento de onda de 1,5706 Å) de 40 kV e 40 mA, sem sistema de filtragem com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 70° , varredura em modo contínuo a $0,04^\circ/\text{s}$. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional DIFFRAC plus-EVA, com base de dados centrada no sistema COD (Crystallography Open Database) e foram quantificadas com o auxílio do software TOPAS, que utiliza o método de Rietveld e arquivos CIF (Crystallographic Information File).

A técnica baseia-se na incidência de um feixe monocromático de raios X com comprimento de onda, λ , na amostra, que deve ser pulverizada (partículas de 0,002mm a 0,005mm de diâmetro). Quando o feixe atinge o átomo, os elétrons ao seu redor começam a oscilar na mesma frequência do feixe incidente, havendo interferência construtiva e destrutiva entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg (equação 14) (RIBEIRO, 2010).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (14)$$

Em que n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda característico do feixe, d é a distância interplanar dos planos cristalográficos e θ , o ângulo de incidência.

São obtidas informações relativas às distâncias entre os planos cristalográficos e a intensidade de reflexão. Os picos de difração, verificados para cada ângulo (2θ), são característicos, de modo que, a partir do padrão de difração, é possível identificar as diversas fases de uma amostra de um material.

3.2.2 *Formulação e preparo das argamassas*

A matriz cimentícia e a distribuição granulométrica dos agregados exercem grande influência nas propriedades mecânicas e reológicas de argamassas e concretos. A matriz é a fase que determina a movimentação dos agregados e também a ruptura de concretos e argamassas convencionais. Uma matriz bem projetada é fundamental para a otimização do uso de ligantes (DAMINELI, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Em virtude disso, este trabalho será dividido em duas etapas: i) determinação da matriz cimentícia que irá compor a argamassa polimérica e o estabelecimento da distribuição do agregado com a menor porosidade e; ii) avaliação da argamassa polimérica e de suas propriedades mecânicas e reológicas.

De um modo geral, a proporção de materiais (dosagem) para produção de argamassas é baseada em métodos empíricos ou decorrentes de experiência profissional. Assim, este trabalho utiliza uma ferramenta estatística de análises de mistura, isto é, um conceito de regras de mistura em que as propriedades relevantes das argamassas ou pastas poliméricas são relacionadas com a proporção de matérias primas.

A argamassa polimérica será projetada a fim de atender aos requisitos mecânicos mencionados na Tabela 1 (item 3.5) para argamassas cimentícias com polímeros, além de possuir um comportamento reológico pseudoplástico.

3.2.2.1 Desenvolvimento da matriz cimentícia

Previamente foram estabelecidos os limites de consumo de cada matéria-prima, baseando-se em alguns critérios. A proporção de cimento e água foi fixada com o intuito de obter relações água/cimento entre 0,48 e 0,53, faixa utilizada por diversos autores (ASSAAD; DAOU, 2014; ASSAD, 2015; ANAGNOSTOPOULOS, 2014; LATORRE, 2002). Além disso, essa faixa foi adotada a fim de que não se ultrapassasse o limite máximo de torque do reômetro utilizado no estudo (150 mN.m).

Muitos trabalhos (ASSAD; DAOU, 2014; ASSAD, 2015; POURCHEZ; GROSSEAU; RUOT, 2010) utilizaram o éter de celulose em teores de 0,3% a 1,5% do peso de cimento na mistura. Entretanto, neste trabalho, optou-se em usar valores

entre 0 e 0,4% de adição do polímero, em relação à massa de cimento, pois, de acordo com Pourchez *et al.* (2006), a utilização de altas percentagens dessas macromoléculas pode causar um aumento significativo na capacidade de retenção de água e viscosidade, além de induzir um retardamento da hidratação do cimento.

A sílica ativa foi utilizada como substituição à massa de cimento em teores entre 0 a 15%, valores que são comumente empregadas em argamassas para fins de reparo (MEDREIROS; HELENE; SELMO, 2009; ASSAAD, 2015; BRAS *et al.*, 2013).

O limite inferior de utilização do dispersante foi definido com base em informações do fabricante (0,4% da massa do cimento) e o limite superior será o teor ótimo de dispersante, determinado segundo a metodologia a ser detalhada no item 4.2.2.3. Apesar de o limite superior ser de 0,8% usou-se o valor de 1,0% de dispersante em relação à massa de cimento. E, por fim, o polímero EVA foi adicionado em teores que variaram entre 0 e 1,3%, em relação a massa do cimento. A Tabela 2 mostra os limites de consumo estabelecidos para cada matéria-prima.

Tabela 2 Variáveis e intervalos escolhidos para o projeto de misturas.

Material	Fração mássica	
	Mínimo	Máximo
X ₁ = Cimento	0,6000	0,6670
X ₂ = Dispersante	0,0030	0,0600
X ₃ = Polímero (MHEC)	0,0000	0,0025
X ₄ = Polímero (EVA)	0,0000	0,0080
X ₅ = Sílica Ativa	0,0000	0,0900
X ₆ = Água	0,2900	0,3200

Fonte: O autor

Para a matriz, foram estudadas formulações de pastas de cimento com adições poliméricas, constituídas por seis matérias-primas: cimento, sílica ativa, éter de celulose, EVA, dispersante e água. A Tabela 3 mostra as dezessete formulações geradas pelo software *Design Expert*®, usando a estratégia *screening*.

Tabela 3 Formulações geradas no software Design Expert.

Mistura	Fração em massa					
	X ₁ Cimento	X ₂ Sílica ativa	X ₃ MHEC	X ₄ EVA	X ₅ Dispersante	X ₆ Água
1	0,635	0,048	0,001	0,005	0,005	0,307
2	0,635	0,048	0,001	0,005	0,005	0,307
3	0,606	0,090	0,000	0,08	0,006	0,290
4	0,667	0,000	0,003	0,008	0,003	0,320
5	0,667	0,035	0,003	0,000	0,006	0,290
6	0,600	0,072	0,003	0,000	0,006	0,320
7	0,667	0,005	0,003	0,000	0,006	0,320
8	0,666	0,000	0,000	0,008	0,006	0,320
9	0,607	0,090	0,003	0,008	0,003	0,290
10	0,600	0,077	0,000	0,000	0,003	0,320
11	0,604	0,090	0,003	0,008	0,006	0,290
12	0,667	0,040	0,000	0,000	0,003	0,290
13	0,635	0,048	0,001	0,005	0,005	0,307
14	0,635	0,048	0,001	0,005	0,005	0,307
15	0,667	0,037	0,000	0,000	0,006	0,290
16	0,667	0,032	0,000	0,008	0,003	0,290
17	0,635	0,048	0,001	0,005	0,005	0,307

Fonte: O autor

As misturas 1, 2, 13, 14 e 17 são iguais e correspondem ao ponto central do projeto. As misturas foram moldadas em ordem aleatória, o que garante a independência entre os erros experimentais e a sequência de moldagem. A Tabela 4 mostra as misturas em traços unitários.

Os coeficientes do polinômio linear de Scheffé, expressos na equação 8, relacionam a propriedade desejada ou resposta da equação com as proporções das matérias-primas, que são as variáveis da equação. Para a determinação dos coeficientes do polinômio de Scheffé, utilizou-se o método dos mínimos quadrados a fim de se obter a menor soma dos quadrados da diferença entre o valor da propriedade obtida experimentalmente e a obtida através do polinômio. Para conseguir a menor soma possível, utilizaram-se os recursos disponíveis no Microsoft Excel 2010.

Tabela 4 Formulações expressas em traço unitário.

Mistura	Traço unitário					
	X ₁ Cimento	X ₂ Sílica ativa	X ₃ MHEC	X ₄ EVA	X ₅ Dispersante	X ₆ Água/Cimento
1	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48
2	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48
3	1	0,15	-	0,013	0,010	0,48
4	1	-	0,004	0,012	0,005	0,48
5	1	0,05	0,004	-	0,009	0,43
6	1	0,12	0,004	-	0,010	0,53
7	1	0,01	0,04	-	0,009	0,48
8	1	-	-	0,012	0,009	0,48
9	1	0,15	0,004	0,013	0,005	0,53
10	1	0,13	-	-	0,005	0,53
11	1	0,15	0,004	0,013	0,010	0,48
12	1	0,06	-	-	0,004	0,43
13	1	0,008	0,002	0,007	0,007	0,48
14	1	0,008	0,002	0,007	0,007	0,48
15	1	0,06	-	-	0,009	0,43
16	1	0,05	-	0,012	0,004	0,43
17	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48

Fonte: O autor

Conforme mencionado no item 3.3, os termos ou coeficientes do polinômio de Scheffé são avaliados utilizando-se parâmetros estatísticos. O R^2 (equação 18) é o coeficiente de correlação que expressa a proporção da soma total dos quadrados dos desvios e, quanto mais próximo de 1, melhor o modelo representa os dados experimentais.

$$SST = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (15)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (16)$$

$$SSR = SST - SSE \quad (17)$$

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (18)$$

Em que SST é a soma total dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação à média experimental, N é o número de resultados experimentais, y_i é o i-ésimo valor experimental, \bar{y} é a média dos valores experimentais, SSE é a soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo, \hat{y}_i é o i-ésimo valor previsto pelo modelo, SSR é a soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo e R^2 é o coeficiente de correlação.

O coeficiente de correlação ajustado (R^2 ajustado), pode ser interpretado analogamente ao coeficiente R^2 . Contudo, ele é calculado levando-se em consideração o número de parâmetros do modelo e o grau de liberdade utilizado no cálculo da soma dos quadrados do desvio dos valores observados em relação ao valor previsto pelo modelo, conforme a equação (19). Assim, o coeficiente R^2 ajustado é um coeficiente de correlação que expressa de forma mais eficaz a qualidade do modelo (DIAS, 2011).

$$R^2 \text{ ajustado} = 1 - \frac{SSE/(N-p)}{SST/(N-1)} \quad (19)$$

, em que p é o número de parâmetros do modelo.

O valor F que será utilizado para o teste estatístico F e foi determinado pela equação (20), que pode ser comparado ao F crítico da distribuição Fisher-Snedecor para o nível de significância escolhido, para o grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo e para o grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo. O modelo é adequado quando o valor-F é maior que o valor crítico.

$$F = \frac{SSR/(p-1)}{SSE/(N-p)} \quad (20)$$

3.2.2.2 Determinação da mínima porosidade teórica para o agregado

Conforme descrito anteriormente, para um bom projeto de empacotamento de partículas, faz-se necessário conhecer previamente a porosidade do sistema. Pensando nisto, o presente trabalho usará, na composição do traço da argamassa, uma areia com combinação granulométrica que possua a menor porosidade possível, utilizando, para este fim, o algoritmo de Westmamm & Hungil modificado por Dinger & Funk (VOGT, 2010).

Primeiramente, as areias foram peneiradas e separadas por faixa granulométrica. Em seguida, com o auxílio do software MINITAB®, que dispõe de ferramentas para o planejamento de experimentos com misturas, serão realizadas combinações entre as faixas granulométricas estabelecidas conforme indicado na Tabela 5, sendo que cada faixa terá sua fração limitada em valores mínimos e máximos, correspondendo, respectivamente, a 0% e 100% e que a soma entre as frações mássicas das faixas granulométricas seja igual 1.

Tabela 5 Faixas granulométricas da areia utilizada no trabalho.

Ingredientes (Areia – faixas granulométricas)
< 150µm
150µm - 300µm
300µm – 600 µm

Fonte: Autor

A partir de cada combinação, é calculado o volume aparente de cada classe de tamanho da distribuição granulométrica da mistura, de acordo com as equações 21 a 25.

$$V_{\alpha 1} = \alpha_1 + x_1 \quad (21)$$

$$V_{\alpha 2} = x_1 + \alpha_2 \cdot x_2 \quad (22)$$

$$V_{\alpha 3} = x_1 + x_2 + \alpha_3 \cdot x_3 \quad (23)$$

$$V_{\alpha n} = \sum_{j=1}^{n-1} x_j + \alpha_n \cdot x_n \quad (24)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{RTC}\right)^q} \quad (25)$$

Em que: α_i é o volume aparente da monodispersão da classe de tamanho i , definida pela equação 25; x_i é a fração volumétrica da classe de tamanho i ; $\mathcal{V}_{\alpha i}$ é o volume aparente calculado com referência à classe de tamanho de partículas i ; n é o número de classes de tamanho de partículas na distribuição.

Este cálculo requer que as classes de tamanho da distribuição granulométrica sigam uma série de peneiras com uma razão de $\sqrt[4]{2}$, como, por exemplo, a série completa. O volume aparente de monodispersão (partículas de um único tamanho, tanto esféricas como não esféricas) de cada classe de tamanho será calculado pela equação 25.

Em que RTC representa a razão de tamanho de classe, preferivelmente $\sqrt[4]{2}$; q é o módulo de distribuição granulométrica ideal, de acordo com o modelo de Andresean modificado (0,37, que provê a maior densidade de empacotamento para esferas perfeitas), apresentado na equação 4.

A partir da equação 24, o volume aparente $\mathcal{V}_{\alpha i}$ pode ser calculado para todas as classes de tamanho da distribuição. O maior volume aparente $\mathcal{V}_{\alpha i}$ define a classe de tamanho com o menor grau de empacotamento e, portanto, a mínima porosidade esperada para a distribuição granulométrica completa. A partir do maior volume aparente $\mathcal{V}_{\alpha i}$, a mínima porosidade esperada pode ser calculada a partir da equação 26.

$$MPE = 40. \left(1 - \frac{1}{\mathcal{V}_{\alpha}}\right) \% \quad (26)$$

Onde MPE é a mínima porosidade esperada; \mathcal{V}_{α} é o maior volume aparente calculado na equação 24.

Para a aplicação da metodologia supracitada, é necessário adotar algumas considerações como: todos os grãos encontrados em um intervalo de peneiras são de mesmo diâmetro (sistema monomodal); todos os grãos são esféricos e os grãos se acomodam na distribuição de forma aleatória.

Por fim, foi escolhida a combinação com menor porosidade esperada para compor o traço da argamassa polimérica.

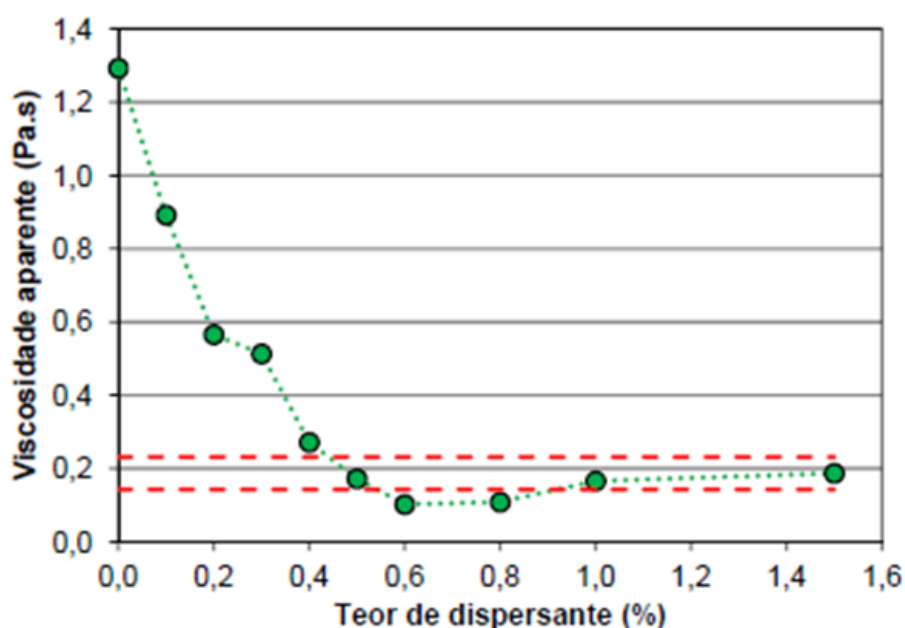
3.2.2.3 Determinação dos limites utilizáveis de dispersante

A dosagem de dispersante comumente é determinada empiricamente ou é adotada nos manuais dos produtos, que apresentam faixas estimadas de variação. O teor de dispersante assim determinado pode ser maior ou menor que o teor ótimo para uma completa dispersão, que é o teor mínimo com o qual a mistura atinge a mínima viscosidade, e varia de acordo com área e composição química de cada material (DAMINELI, 2013).

Definiu-se o teor ótimo de dispersante como a faixa superior do planejamento experimental. Para obtenção deste teor foram produzidas pastas de cimento com relação água/cimento fixa de 0,35 e variou-se o teor de dispersante em 0,4% da massa de cimento até que a viscosidade mínima fosse atingida.

Para determinar a viscosidade utilizou-se a metodologia citada no item 4.2.3.2. Após a obtenção da viscosidade foi plotado um gráfico da viscosidade em função do teor de dispersante, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 Viscosidade aparente da pasta de cimento em função do teor de dispersante em ensaios realizados por Damинeli (2013).



Fonte: (DAMINELI, 2013)

3.2.3 Caracterização das argamassas no estado fresco

3.2.3.1 Densidade de massa e teor de ar incorporado

A determinação da densidade de massa e teor de ar incorporado das argamassas poliméricas será realizada de acordo com as diretrizes da NBR 13278:2005 (“Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado”).

Este ensaio constitui-se da utilização de um recipiente cilíndrico, rígido, de material não absorvente, calibrado com capacidade de 400 cm³, sendo a altura aproximada de 85 mm e o diâmetro de 80 mm. A argamassa é introduzida no recipiente em três camadas sucessivas, cada uma adensada com 20 golpes de espátula na posição vertical. Ao final, rasa-se o recipiente e é aferida a sua massa. A densidade de massa (d), em g/cm³, é obtida por meio da equação 27

$$d = \left(\frac{m_c - m_v}{v_r} \right) \cdot 100 \quad (27)$$

, em que m_c é a massa do recipiente contendo a argamassa, m_v é a massa do recipiente vazio, ambas expressas em gramas e v_r é o volume do recipiente, em cm³.

O teor de ar incorporado na argamassa (A) é expresso em porcentagem, e calculado por meio da equação 28.

$$A = 100 \cdot \left(1 - \frac{d}{d_t} \right) \quad (28)$$

Em que d a densidade de massa da argamassa e d_t é a densidade de massa teórica da argamassa, ambas têm que ser expressas na mesma unidade.

3.2.3.2 Índice de retenção de água

O índice de retenção de água das argamassas poliméricas será determinado pela NBR 13277:2005 (“Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da retenção de água”). A retenção de água está relacionada com a capacidade da argamassa em manter a trabalhabilidade quando sujeita à perda de água de amassamento, tanto por evaporação quanto por absorção pelo substrato (CARASEK, 2007).

O ensaio consiste em filtração sob sucção a vácuo, composto pelo funil de Büncher, frasco Kitasato e uma bomba a vácuo. Inicia-se o ensaio com a aferição da massa do funil vazio (m_v), composto pelo funil e o papel filtro levemente umedecido colocado no fundo do mesmo. Em seguida, o funil é preenchido com argamassa e o adensamento é feito por meio de 16 golpes, aplicados com o soquete ao redor da borda, e 21 golpes, distribuídos na parte central da amostra. A superfície é rasada com uma espátula e o conjunto é novamente pesado, sendo (m_a) a massa do funil com argamassa. Com o auxílio da bomba a vácuo, é realizada a sucção de água contida na argamassa durante 15 minutos. Após este período, o conjunto é novamente pesado, registrando-se a massa do funil com argamassa após a sucção (m_s).

Para o cálculo da retenção de água (R_a), utiliza-se a equação 29, complementada pela equação 30.

$$R_a = \left[1 - \frac{(m_a - m_s)}{AF \cdot (m_a - m_v)} \right] \cdot 100 \quad (29)$$

$$AF = \frac{m_w}{m + m_w} \quad (30)$$

sendo:

m_a : massa do conjunto com argamassa, em gramas;

m_s : massa do conjunto após a sucção, em gramas;

m_v : massa do conjunto vazio, em gramas;

AF: fator água/argamassa;

m_w : massa total de água, em gramas;

m : soma das massas dos componentes anidros, em gramas.

3.2.3.3 Avaliação reológica por meio do reômetro

A reometria rotacional é capaz de superar as limitações dos métodos tradicionais monoponto, avaliando os concretos e argamassas sob uma série considerável de taxas de cisalhamento, geradas através da variação da velocidade de rotação.

Os reômetros são equipamentos dedicados à avaliação de propriedades reológicas das matrizes cimentícias e baseiam-se em dois princípios básicos de

funcionamento: i) aplicação de torque ao fluido ou suspensão e medida do cisalhamento resultante ou, ii) o cisalhamento aplicado é controlado, sendo avaliado o torque necessário para tal (CARDOSO, 2009).

As propriedades reológicas das argamassas estudadas neste trabalho foram obtidas por meio do reômetro do tipo rotacional, Rheotest Medingen GmbH – RN 4.1 (Figura 20).

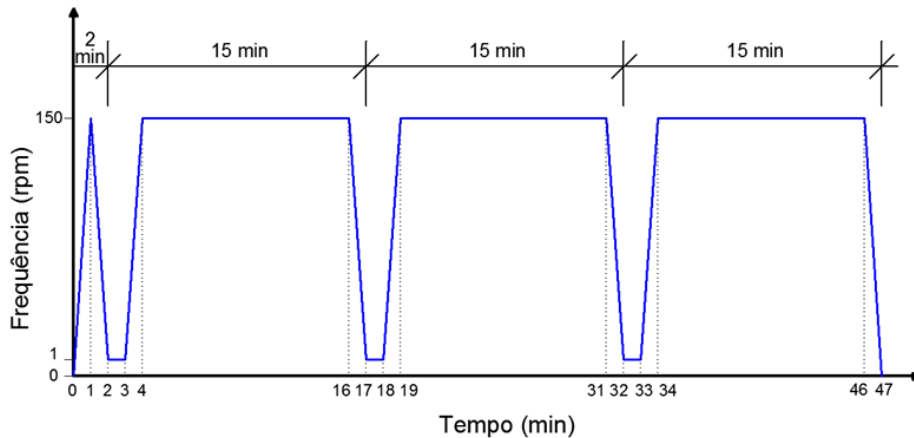
As misturas foram realizadas de forma sistemática por meio de um misturador mecânico, durante três minutos e quarenta segundos. A seguir, as pastas e argamassas serão levadas para o reômetro, iniciando-se o ensaio após 10 minutos do início da mistura em misturador mecânico, ficando no reômetro por 47 minutos com uma velocidade de rotação de 150 rpm. Após 2 minutos de ensaio e a cada 15 minutos, a velocidade foi reduzida para zero e, então, será aumentada novamente até 150 rpm, de acordo com rotina de ensaio apresentada na Figura 21.

Figura 20 (A) Componentes do reômetro; (B) Vista superior do reômetro com argamassa; (C) Detalhe da pá utilizada para rotacionar a argamassa.



Fonte (O autor)

Figura 21 . Rotina de ensaio de reometria, com base na frequência de rotação em função do tempo.



Fonte (O autor)

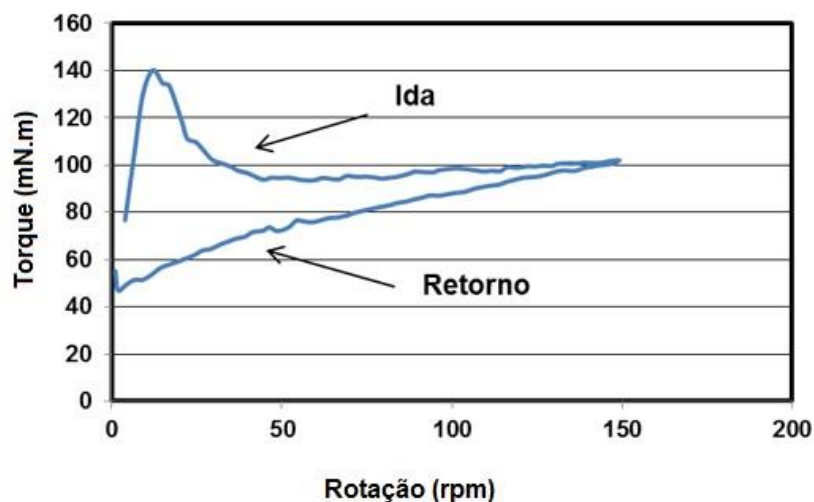
Embora muitos estudos determinem os parâmetros reológicos das argamassas e concretos pelo modelo de Bingham, esses materiais apresentam comportamento reológico muito mais complexo do que o descrito na equação 6, além disso, o modelo de Bingham não leva em consideração a não linearidade da curva de fluxo de materiais cimentícios que apresentam baixas taxas de deformação, além de superestimar valores de tensão de escoamento para materiais que apresentam comportamento pseudoplástico ou subestimar valores de tensão de escoamento, atribuindo valores negativos em casos de materiais dilatantes (NGUYEN; REMOND; GALLIAS, 2011)

Para reômetros que medem o torque (T) como função da velocidade (N), a equação de Herschel-Bulkley pode ser descrita de acordo com a equação 31, no qual T é o torque, a , b e c que são parâmetros proporcionais a tensão de escoamento, índice de consistência e o índice do comportamento, respectivamente, no qual correspondem aos parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley, obtidos através do modelo de ajuste não linear no programa computacional Origin 8.0 (LARRAD; FERRARIS; SEDRAN, 1998)

$$T = a + bN^c \quad (31)$$

No segundo minuto e a cada 15 minutos, a velocidade de rotação é reduzida para zero, conforme Figura 21. Na curva de retorno (Figura 22), é aplicado o modelo de Herschel-Bulkley.

Figura 22 Curvas de aceleração e desaceleração do reômetro.



Fonte: O autor

A viscosidade será determinada usando a equação 32, sendo determinada na segunda curva de desaceleração da rotina de ensaio proposto.

$$\eta_{pl} = k. (\dot{\gamma}_{m\acute{a}x})^{n-1} \quad (32)$$

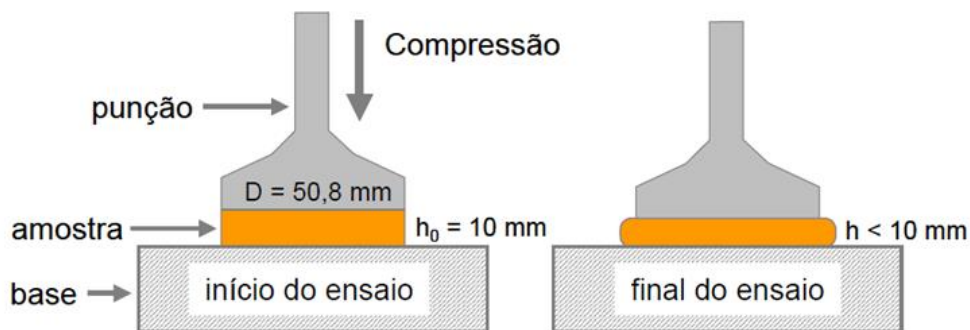
Em que, η_{pl} é a viscosidade plástica, $\dot{\gamma}_{m\acute{a}x}$ é a taxa de cisalhamento máximo atingido ou taxa de deformação, k é o índice de consistência e n é o expoente da lei de potência.

3.2.3.4 Avaliação reológica por meio do squeeze-flow

A avaliação reológica por meio do *squeeze-flow* é normatizada pela NBR 15839:2010 (“Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método *squeeze-flow*”), e se baseia na medida do esforço necessário para a compressão axial de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas, controlando a força ou a deformação aplicada.

Esta técnica, denominada de *Squeeze Flow* (escoamento por compressão axial), consiste na compressão de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas, conforme ilustrado na Figura 23. Neste ensaio, pode-se controlar a força ou a taxa de deslocamento, a oscilação e patamares de relaxação, fatores que auxiliam a identificação das propriedades reológicas. O desenvolvimento da tensão e o perfil de deformação dentro da amostra dependem das características da amostra e das condições de contorno na interface do material com a amostra. A força aplicada sobre a amostra provoca deslocamento no seu interior devido aos esforços de cisalhamento radiais originados durante o fluxo. É importante que a altura da amostra seja 10 vezes maior que a dimensão máxima do agregado para evitar o efeito de superfície (CARDOSO; JOHN; PILEGGI; 2009; CARDOSO; PILLEGGI; JOHN, 2005; COSTA, 2006).

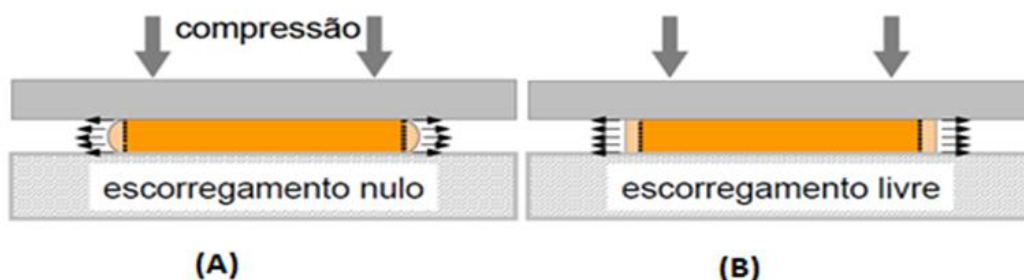
Figura 23 Representação esquemática do ensaio reológico de squeeze-flow identificando a condição de início e final do ensaio. (D = diâmetro da punção (placa superior) = diâmetro da amostra; h_0 = distância inicial entre a punção e a base (placa inferior) = altura inicial da amostra; h = altura da amostra variável em função do deslocamento da punção superior



Fonte: (CARDOSO; PILLEGGI; JOHN, 2005).

Neste ensaio, a amostra pode apresentar dois tipos de deformação, a depender da existência ou ausência de atrito entre a placa e a amostra, sendo, respectivamente, denominada de deformação por cisalhamento e alongacional, conforme representado na Figura 24 (CARDOSO; PILLEGGI; JOHN, 2005).

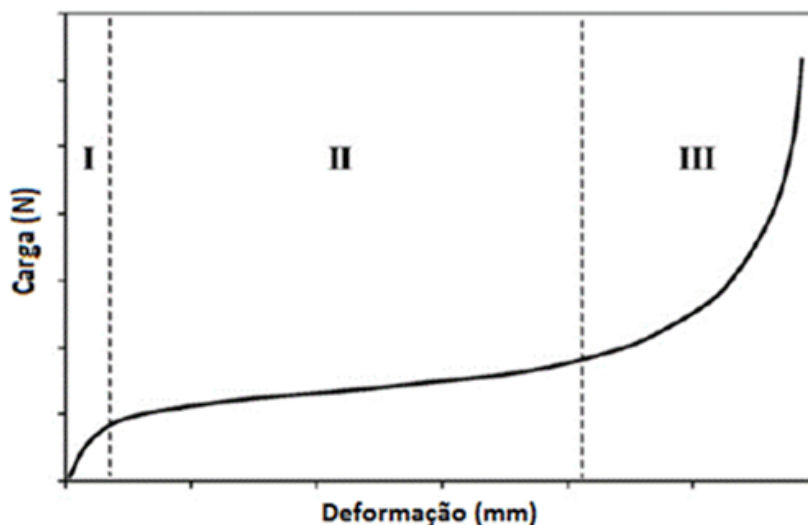
Figura 24 Ilustração esquemática das linhas de fluxo geradas para as duas condições de contorno básicas de ensaio de *squeeze-flow*: (A) escorregamento nulo (atrito infinito) e (B) escorregamento livre (atrito livre).



Fonte (CARDOSO et al., 2005)

O perfil típico obtido neste ensaio (carga em função do deslocamento a uma velocidade constante), podendo apresentar três regiões bem definidas, é representado na Figura 25.

Figura 25 Curva típica obtida pelo ensaio do squeeze flow com deslocamento controlado.



Fonte: (CARDOSO; JOHN; PILLEGGI, 2009).

A primeira região é caracterizada por uma relação linear entre a carga e o deslocamento, apresentando um comportamento elástico. Na segunda, o material pode deformar-se consideravelmente com pouco acréscimo de força; e a região III, está geralmente associada a grandes forças requeridas para continuar o

espalhamento, pois, o sistema se encontra mais tensionado e ocorre a aproximação dos agregados, mostrando a influência do atrito entre os mesmos (CARDOSO, 2009; COSTA, 2006).

No presente trabalho, a condição de contorno é o perfeito deslizamento, devido à utilização de placas polidas. Assim, pode-se assumir uma tensão elongacional (radial) e a argamassa sofrerá uma deformação na direção do fluxo (fluxo elongacional), isto é, deformação elongacional. Quando a argamassa é submetida ao fluxo elongacional, ela está sujeita a uma resistência que se opõe ao fluxo, denominada viscosidade elongacional (VASQUEZ, 2007).

Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios hidráulica INSTRON 1122, com a célula de carga de 5kN, porém, durante o ensaio, o limite máximo de força será de 1kN e as argamassas serão submetidas à compressão máxima de 9mm, com uma taxa de deslocamento de 0,1 mm/s.

3.2.4 Caracterização das argamassas no estado endurecido

3.2.4.1 Porosidade e densidade aparentes

Para determinar a porosidade e a densidade aparentes dos corpos de prova foi utilizada uma técnica baseada no princípio de Arquimedes, que considera que todo corpo imerso em um fluido sofre a ação de uma força de empuxo que é numericamente igual ao peso do fluido deslocado. Para realização do ensaio é determinada a massa seca (M_s), em seguida, as amostras são imersas em água e deixadas em repouso por 72 horas para que haja saturação. Após isto, é determinada a massa imersa (M_i), com auxílio da balança hidrostática, além da massa saturada (M_u). A porosidade aparente (P_a) e a densidade aparente (D_a) são calculadas por meio das equações 33 e 34, sendo ρ_l a densidade do líquido usado na realização do ensaio (no caso, a água, em que $\rho_{\text{água}} = 1,0 \text{ g/cm}^3$).

$$\%P_a = 100 \cdot \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (33)$$

$$D_a = \rho_l \cdot \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (34)$$

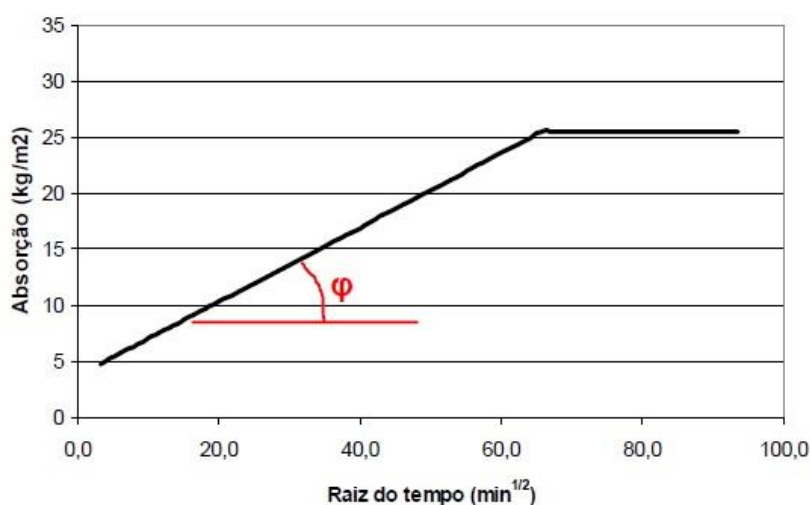
3.2.4.2 Absorção de água por capilaridade

A verificação de absorção de água por capilaridade das argamassas é muito importante, pois, uma absorção excessiva de água pode gerar muitas manifestações patológicas.

O ensaio para a determinação da absorção de água por capilaridade é baseado na NBR 9779:2012 (“Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade”). Após 28 dias de cura, os corpos de prova são secos em estufa por 24 horas a temperatura de 100 ± 5 °C, resfriados à temperatura ambiente e pesados. A seguir, são colocados sobre um suporte, preenchendo-se o recipiente de ensaio com água, de modo que o nível de água permaneça constante e igual a (7 ± 1) mm da base inferior do recipiente. No decorrer do ensaio, determina-se a massa dos corpos de prova com intervalos de tempo recomendados pela norma supracitada.

Calcula-se, então, o coeficiente de absorção capilar, que representa a massa de água absorvida por metro quadrado da argamassa em contato com a água, em função da raiz quadrada do tempo decorrido até atingir este ponto de absorção. Numericamente, este valor corresponde ao coeficiente angular da reta proveniente do gráfico “absorção em função da raiz quadrada do tempo”, até que seja atingido o ponto de saturação, conforme a Figura 26.

Figura 26 Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779:2012, para a determinação do coeficiente de absorção capilar.



Fonte (RIBEIRO, 2010).

3.2.4.3 Resistência Mecânica

O ensaio de resistência à tração na flexão e à compressão axial será realizado de acordo com a NBR 13279:2005 (“Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão”). Primeiramente os corpos de prova serão rompidos por flexão a 3 (três) pontos, determinando-se a resistência à tração na flexão (R_f), por meio da equação 35.

$$R_f = \frac{1.5.F_f.L}{40^3} \quad (35)$$

, em que F_f é a carga de ruptura aplicada verticalmente no centro do prisma, em Newtons (N) e L é a distância entre os suportes, em milímetros (mm). Em cada metade restante, determinar-se-á a resistência à compressão axial (R_c) calculada dividindo-se a carga máxima aplicada (F_c) em Newton pela área da seção (1600 mm^2), de acordo com a equação 36.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (36)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Cimento Portland

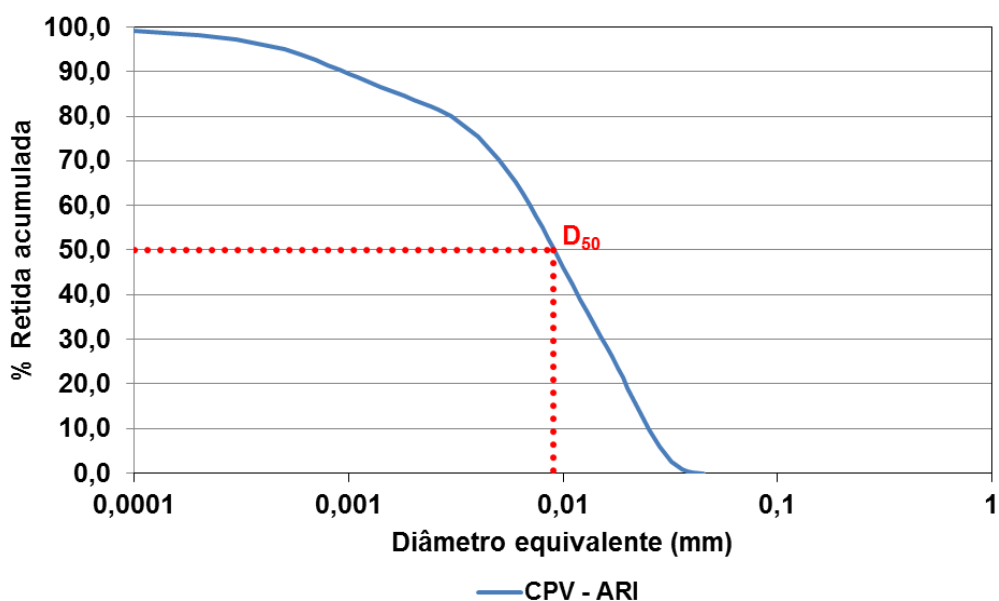
O cimento utilizado nas pastas de cimento e na argamassa polimérica, no presente trabalho, foi o cimento Portland CP V ARI. As características físicas do cimento, distribuição do tamanho de partículas do material e o diâmetro médio de partículas (D_{50}) são apresentados na Tabela 6 e na Figura 27.

Tabela 6. Características físicas do cimento CP V ARI.

Características	Resultados	Un
Diâmetro médio das partículas (D_{50})	0,009	mm
Massa específica	3,12	g/cm ³
Área superficial específica Blaine	4255	cm ² /g

Fonte: O autor

Figura 27 Distribuição granulométrica do cimento.



Fonte: O Autor.

A composição química do cimento, na forma de óxidos, foi determinada por meio da fluorescência de raios-X (FRX) e atende aos requisitos da NBR 5733/1991 (“Cimento Portland de alta resistência inicial”), conforme Tabela 7.

Tabela 7 Composição química do cimento CP V ARI utilizado e limites da NBR 5733/1991.

Composto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CO ₂	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PF**
Teor (%)	14,28	9,54	2,23	62,32	nd*	3,91	2,98	nd	3,03	nd	3,17
Limites (%)	-	-	-	-		≤ 6,5	≤ 3,5				≤ 6,5

Fonte: O autor

**PF = Perda ao fogo a 1000°C.

*nd = não detectado

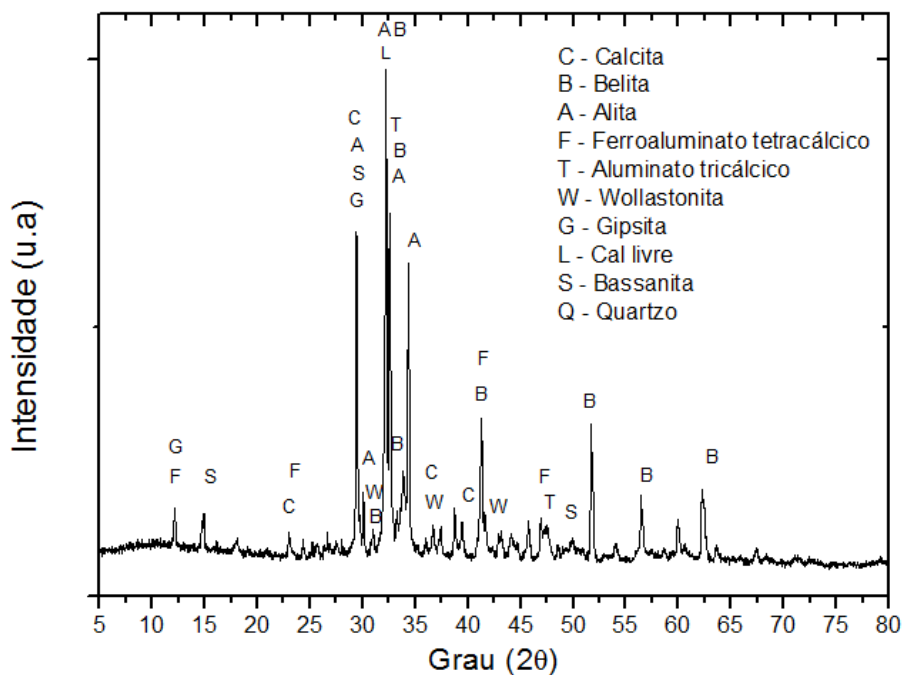
A composição química apresentada na Tabela 7, está de acordo com esperado, sendo observados os principais componentes do cimento Portland, tais como o óxido de cálcio (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃), o óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de magnésio (MgO) e uma pequena porcentagem de trióxido de enxofre (SO₃).

A NBR 5733:1991 delimita teores máximos a alguns óxidos presentes no cimento de alta resistência inicial. Esta Norma prescreve que o teor de trióxido de enxofre (SO₃) deverá ser inferior a 3,5%, quando o teor de C₃A for menor ou igual a 8%, pois, este composto é instável, corrosivo e reage violentamente com água. Os teores de óxido de magnésio (MgO) deverão ser inferiores a 6,5%, pois, se este óxido estiver presente em grandes quantidades no cimento, ao entrar em contato com a água, transforma-se lentamente em hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂).

No difratograma apresentado na Figura 28 são identificadas as principais fases anidras do cimento (C₃A, C₄AF, C₃S e o C₂S), além das fases quartzo (SiO₂), bassanita (CaO.SO₃.0,5H₂O), cal livre (CaO), calcita (CaCO₃) e wollastonita (CaSiO₃).

Pela análise do difratograma do cimento anidro da Figura 28, observa-se, ainda, a ausência de fases hidratadas, assim, pode-se concluir que a estocagem do material utilizado foi adequada.

Figura 28 Difratoograma de raios X do cimento CPV ARI.



Fonte: O Autor.

4.1.2 Polímero

Foi utilizado o copolímero acetato de vinila/etileno (EVA), fabricado pela Wacker Chemie, na forma de pó branco, dispersível em água. A tabela 8 apresenta as características físicas deste copolímero.

Tabela 8 Características físicas do copolímero acetato de vinila/etileno (EVA), fornecidas pelo fabricante (Wacker Chemie).

Características do pó	
Colóide protetor	Álcool polivinílico (PVA)
Teor de sólidos	98%
Teor de inorgânicos (1000°C)	12%
Densidade aparente	400-550 Kg/m ³
Tamanho de partículas	4% acima de 400µm
Característica da dispersão feita a partir do pó	
Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)	0°C

Fonte: Fabricante - Wacker Chemie.

Uma das principais características dos látices poliméricos adicionados em matrizes cimentícias é a Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF) que é definida como a menor temperatura na qual as partículas de polímero do látex apresentam mobilidade e flexibilidade suficientes para coalescer em um filme contínuo. Geralmente, para o bom desempenho dessa característica, a TMFF deve ser menor que a temperatura de aplicação, assim, a TMFF do polímero utilizado é compatível com as condições de aplicação da matriz cimentícia.

Foi utilizado, também, o polímero Metilhidroxietil celulose (MHEC), fabricado pela Bandeirante Brazmo, na forma de um pó de coloração branca. A Tabela 9 apresenta as características físicas deste polímero.

Tabela 9 Características do polímero Metilhidroxietil celulose (MHEC), fornecidas pelo fabricante (Bandeirante Brazmo).

Características	Resultados
Massa molecular	Acima de 2000u
Temperatura de decomposição	Acima de 200 °C
Teor de cinzas	2,0 %
pH	4-9 (2%)
Densidade relativa	0,25-0,45 g/cm ³
Viscosidade	50000-70000 CPs
Solubilidade	Solúvel em água

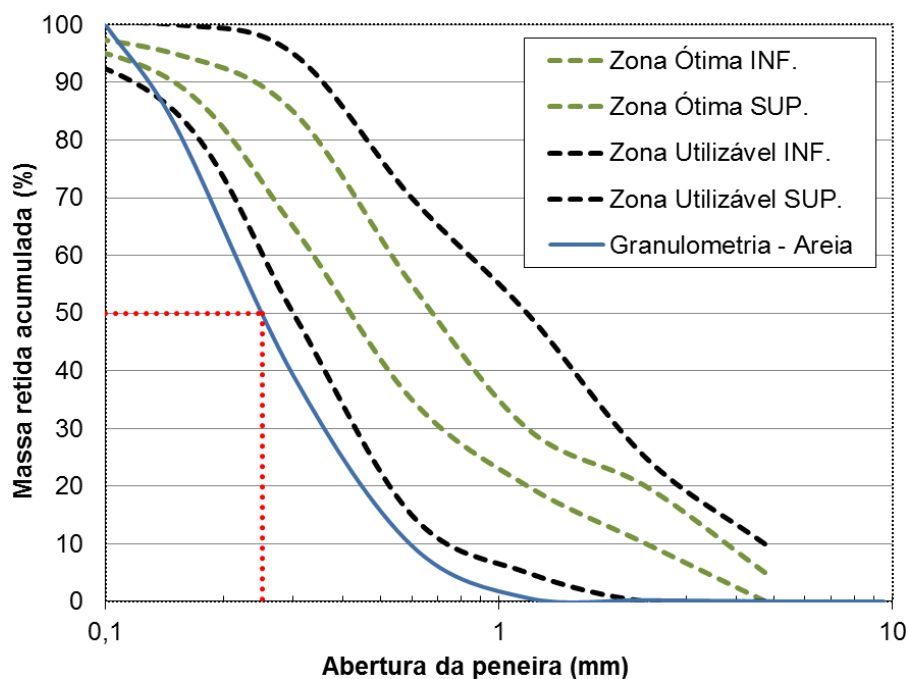
Fonte: Fabricante - Bandeirante Brazmo

4.1.3 Areia

A distribuição granulométrica da areia é mostrada na Figura 29. A NBR 7211:2009 (Agregados para concreto – Especificação) define duas zonas limites (ótima e utilizável) nas quais a distribuição granulométrica do agregado miúdo a ser utilizado deve estar contida. Observa-se que a areia utilizada se encontra abaixo do limite inferior de utilização, segundo a norma. Contudo, como essa característica é peculiar da areia encontrada na Região Metropolitana de Salvador e utilizada na construção civil local, então, manteve-se o seu uso na pesquisa. De acordo com a

NBR 7211:1983 (Agregado para concreto), que não está em vigência atualmente, a areia seria classificada como muito fina (zona 1).

Figura 29. Distribuição granulométrica da areia utilizada e os limites definidos pela NBR 7211:2009.



Fonte: O autor.

A caracterização física da areia utilizada na presente pesquisa é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Características físicas da areia utilizada.

Características	Areia	Unidade
Massa específica	2,66	g/cm ³
Módulo de finura	1,32	-
Teor de Material pulverulento	2,20	%
Dimensão máxima característica	1,18	mm
Diâmetro médio das partículas (D ₅₀)	0,25	mm

Fonte: O autor.

4.1.4 Sílica Ativa

A sílica ativa utilizada como adição nas pastas de cimento e na argamassa polimérica foi oriunda da Companhia de Ferro Ligas da Bahia - FERBASA. Suas características físicas dos materiais utilizados são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Características físicas da sílica ativa.

Características	Resultados
Diâmetro médio das partículas (D_{50})	0,0047 mm
Massa específica	2,35 g/cm ³
Área superficial específica BET	19,36 m ² /g

Fonte: O autor

A composição química da sílica ativa, na forma de óxidos, foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX), contudo, ela não se encontra dentro dos limites estabelecidos pela NBR 13956-1/2012 (“Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos”), que determina o teor mínimo de 85% de SiO₂, conforme apresentado na Tabela 12.

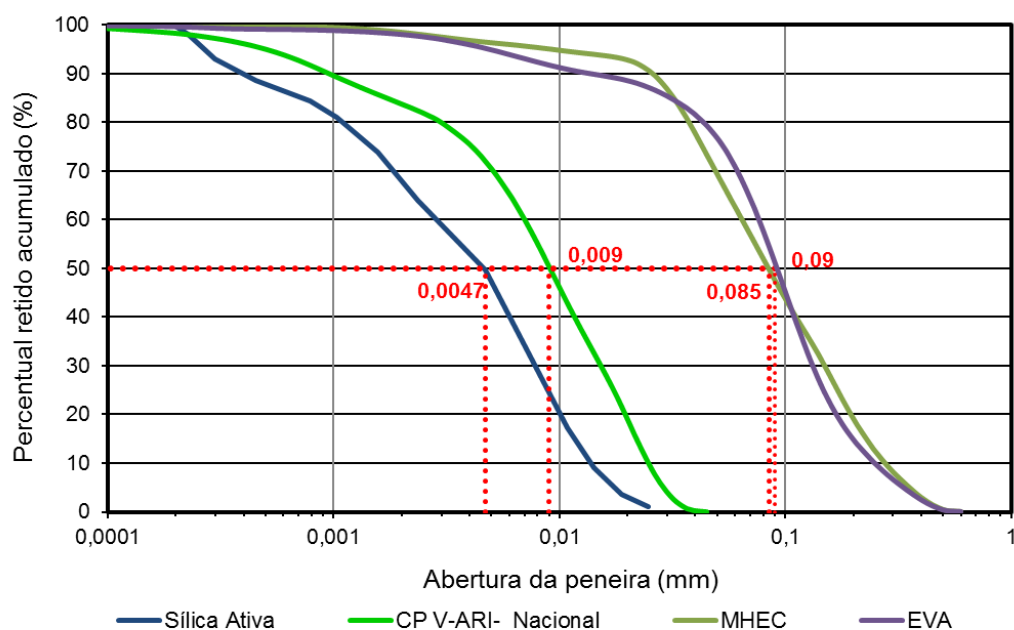
Tabela 12 Composição química da sílica ativa, obtida por FRX, e os limites estabelecidos pela Norma NBR 13956-1/2012.

Composto	SiO ₂	CO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃
Teor (%)	78,93	15,66	1,59	1,04	1,01	0,81	0,36	0,31	0,08	0,03
Limites (%)	≥ 85	-	-	-	-	-				-

Fonte: O autor.

Na Figura 29 também pode-se observar a distribuição do tamanho de partículas da sílica ativa em comparação com os demais materiais utilizados no trabalho. Observa-se que o diâmetro médio das partículas da sílica é de 0,0047 mm, isto é, o material é mais fino que o cimento, logo, o resíduo pode produzir um efeito microfíller na microestrutura da argamassa.

Figura 30. Distribuição granulométrica dos materiais utilizados.



Fonte: O Autor.

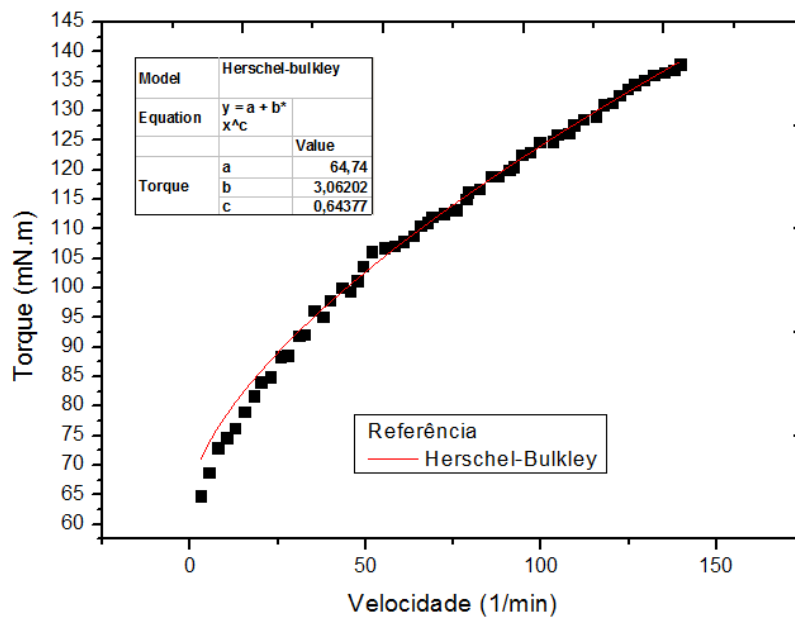
4.1.5 Dispersante

O dispersante utilizado na pesquisa foi o aditivo comercial Glenium 51 (pH igual a 6,74). Apesar de não ser o principal fator de dispersão, um pH elevado contribui para uma melhor dispersão do sistema, assim, é importante ter o conhecimento do pH destes materiais.

4.2 Determinação do teor ótimo de dispersante

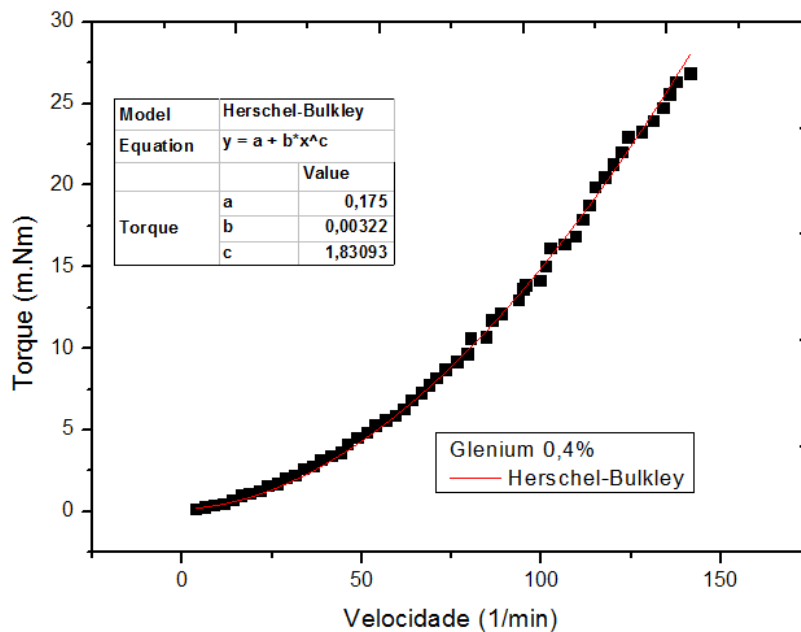
As Figuras 31, 32, 33, 34 apresentam os resultados obtidos ao se aplicar o modelo de Herschel-Bulkley nas pastas sem dispersante e com adição de 0,4%, 0,8% e 1,2%, respectivamente, e os respectivos parâmetros reológicos obtidos.

Figura 31. Comportamento reológico da pasta de referência e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



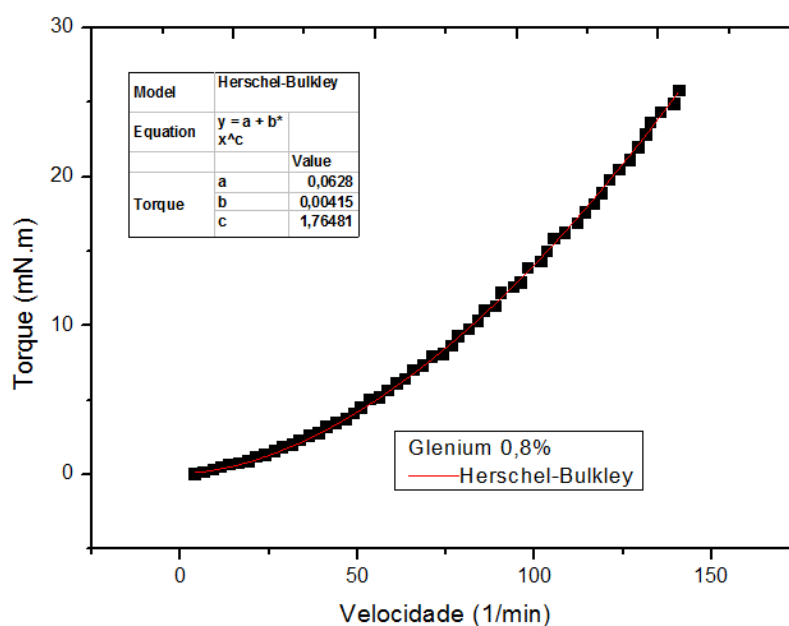
Fonte: O Autor.

Figura 32. Comportamento reológico da pasta contendo aditivo Glenium em teor de 0,4%, em relação à massa de cimento, e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



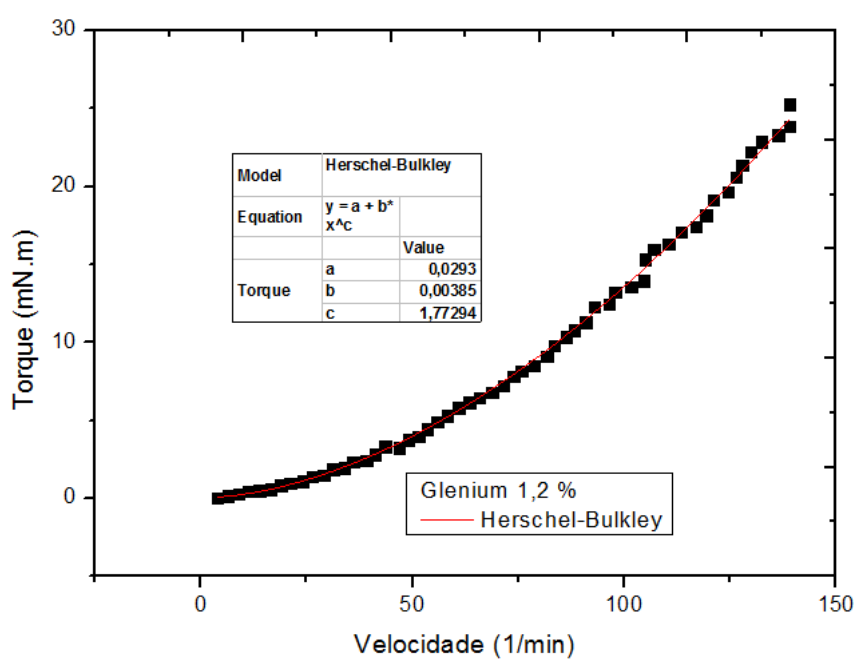
Fonte: O Autor.

Figura 33. Comportamento reológico da pasta contendo aditivo Glenium em teor de 0,8%, em relação à massa de cimento, e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



Fonte: O Autor.

Figura 34. Comportamento reológico da pasta contendo aditivo Glenium em teor de 1,2%, em relação à massa de cimento, e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.

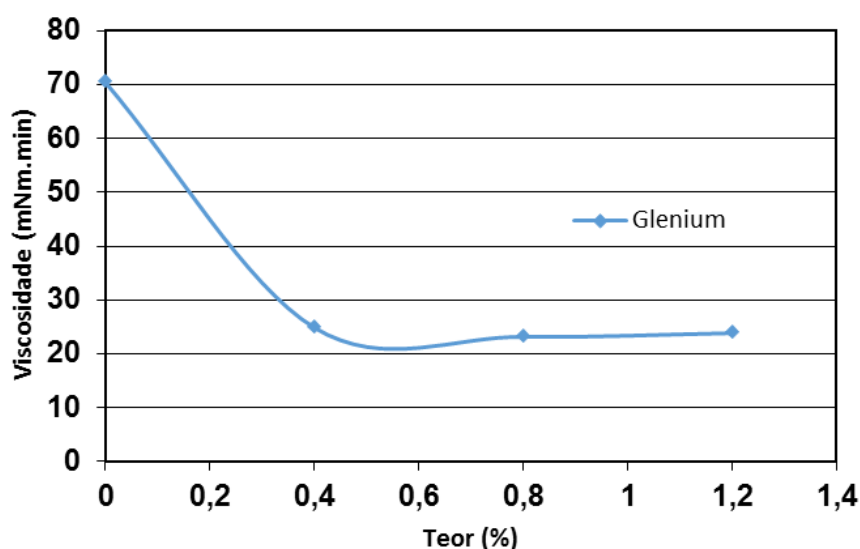


Fonte: O Autor.

As pastas contendo Glenium apresentaram valores muito baixos de tensão de escoamento e índice de consistência. Além disso, os valores de índice de potência (“c”) foram superiores a 1, indicando um comportamento dilatante nestas pastas. Esse comportamento dilatante pode ocorrer em suspensões onde a força de repulsão entre as partículas é bastante pronunciada, dificultando o deslocamento relativo entre elas (OLIVEIRA *et al.*, 2000)

A partir dos parâmetros obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley, calcularam-se os valores de viscosidade, de acordo com a equação 29, e os resultados estão apresentados na Figura 35.

Figura 35. Viscosidade das pastas de cimento contendo diversos teores de dispersante.



Fonte: O Autor.

O teor ótimo de dispersante foi definido como aquele imediatamente anterior ao teor que aumentasse a viscosidade ou que a mantivesse constante e, de acordo com os resultados obtidos na Figura 35, este teor ótimo foi de 0,8%.

4.3 Propriedades Reológicas

Após avaliação das propriedades reológicas das pastas estudadas, observou-se que estas apresentaram comportamentos distintos e, por isso, foram subdivididas em três grupos, de acordo com os valores de torque apresentados. As Figuras 36, 37, e 38 apresentam estes grupos separadamente.

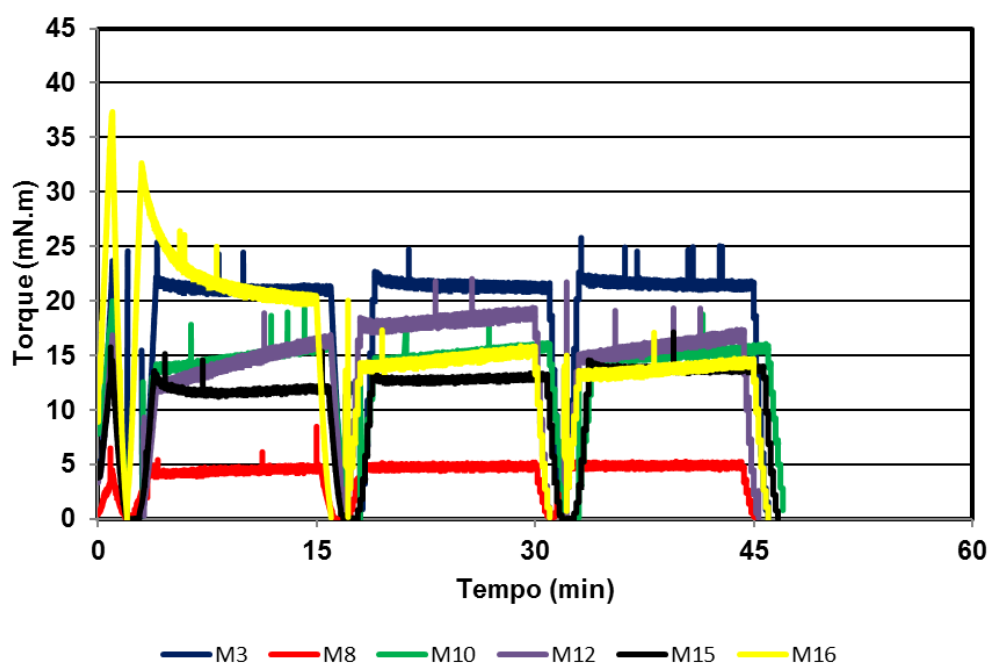
A Figura 36 mostra os comportamentos das pastas M3, M8, M10, M12, M15 e M16 (Tabela 13), que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas, com valores entre 0 e 30 mN.m, ou seja, apresentaram menor viscosidade.

Tabela 13. Traço unitário das misturas que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m).

Mistura	Traço unitário					
	X ₁ Cimento	X ₂ Sílica ativa	X ₃ MHEC	X ₄ EVA	X ₅ Dispersante	X ₆ Água/Cimento
M3	1	0,15	-	0,013	0,010	0,48
M8	1	-	-	0,012	0,009	0,48
M10	1	0,13	-	-	0,005	0,53
M12	1	0,06	-	-	0,004	0,43
M15	1	0,06	-	-	0,009	0,43
M16	1	0,05	-	0,012	0,004	0,43

Fonte: O autor.

Figura 36. Comportamentos reológicos das pastas que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m), avaliados por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.



Fonte: O autor

Esse comportamento pode estar associado à ausência da adição de éter de celulose, uma vez que tais adições promovem aumento da consistência ou viscosidade do material, pois, uma camada deste polímero tende a ficar adsorvida ao redor das partículas, resultando em uma camada espessa que retém uma parcela significativa do meio líquido no seu interior. Isto contribui para a redução da distância média de separação entre as partículas, dificultando a movimentação relativa entre elas e favorecendo o aparecimento do comportamento dilatante (PATURAL *et al.*, 2011; OHAMA, 1998; OLIVEIRA *et al.*, 2000).

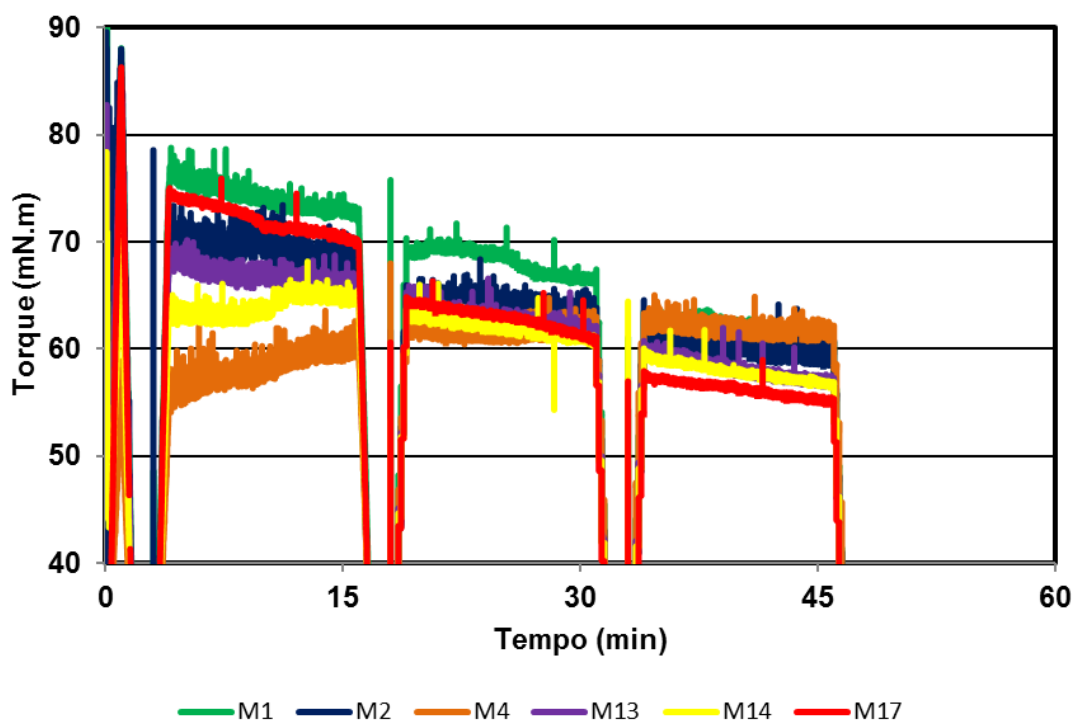
Na figura 37, são apresentados os comportamentos das pastas M1, M2, M4, M13, M14 e M17 (Tabela 14) que apresentaram níveis de torque entre 40 e 80 mN.m. Nestas formulações, observa-se a presença de éter de celulose. Como já foi discutido, a presença de tais adições promove um acréscimo da viscosidade no material. Com exceção da pasta M4, as demais apresentaram uma diminuição do nível de torque ao longo do tempo, caracterizando um comportamento tixotrópico, isto é, com redução da viscosidade em função do tempo.

Tabela 14 Traço unitário das misturas que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m).

Mistura	Traço unitário					
	X ₁ Cimento	X ₂ Sílica ativa	X ₃ MHEC	X ₄ EVA	X ₅ Dispersante	X ₆ Água/Cimento
M1	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48
M2	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48
M4	1	-	0,004	0,012	0,005	0,48
M13	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48
M14	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48
M17	1	0,08	0,002	0,007	0,007	0,48

Fonte: O autor

Figura 37. Comportamentos reológicos das pastas que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m), avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.



Fonte: o autor

Na Figura 38, são apresentados os comportamentos das pastas com os maiores níveis de torque. Estas misturas (Tabela 15) são, também, as que apresentaram os maiores teores de éter de celulose, evidenciando que a presença desta adição em matrizes cimentícias afeta muito a reologia, pois, além da modificação da viscosidade da fase aquosa, é observada uma maior incorporação de ar durante a mistura, devido à ação dos tensoativos, que reduzem a tensão superficial da água na mistura (SILVA, 2001).

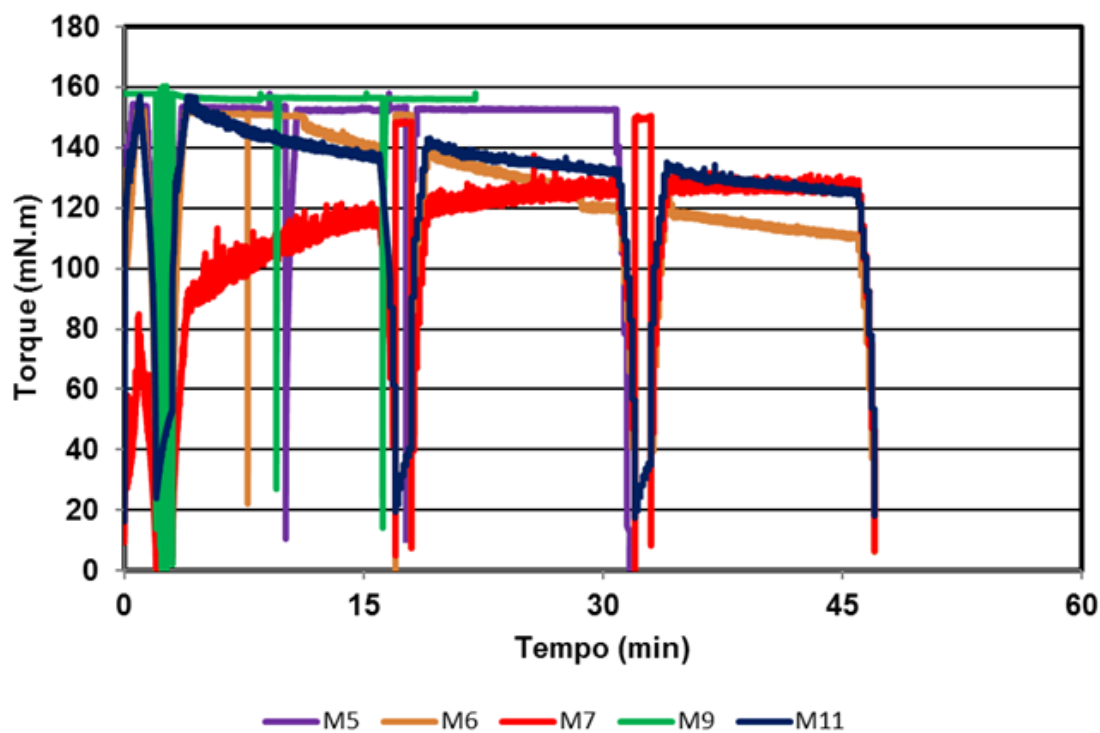
A pasta M7 apresentou um acréscimo do nível de torque ao longo do tempo, caracterizando um comportamento reopético, isto é, um fenômeno reológico caracterizado pelo aumento da viscosidade em função do tempo em materiais submetidos a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Contudo, as pastas M6 e M11 apresentam um comportamento inverso (tixotrópico) daquele observado na pasta M7.

Tabela 15 Traço unitário das misturas das misturas que apresentaram os níveis mais elevados de torque dentre as pastas estudadas (superiores a 80 mN.m).

Mistura	Traço unitário					
	X ₁ Cimento	X ₂ Sílica ativa	X ₃ MHEC	X ₄ EVA	X ₅ Dispersante	X ₆ Água/Cimento
M5	1	0,05	0,004	-	0,009	0,43
M6	1	0,12	0,004	-	0,010	0,53
M7	1	0,01	0,04	-	0,009	0,48
M9	1	0,15	0,004	0,013	0,005	0,53
M11	1	0,15	0,004	0,013	0,010	0,48

Fonte: O autor

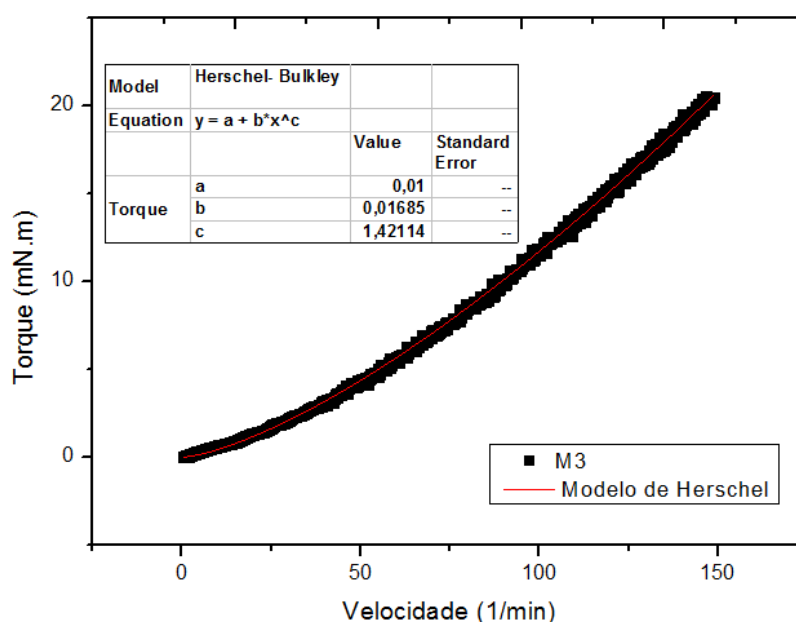
Figura 38. Comportamentos reológicos das pastas que apresentaram níveis elevados de torque dentre as pastas estudadas (superior a 80 mN.m), avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.



Fonte: O autor

As propriedades reológicas das pastas estudadas foram avaliadas usando o modelo de Herschel-Bulkley, uma vez que as curvas de fluxo das pastas apresentaram um comportamento não linear. A Figura 39 mostra a curva obtida experimentalmente e a curva obtida pelo modelo matemático, com sua respectiva equação. Resultados semelhantes foram obtidos para as demais pastas. O resultado desse ajuste mostra que as curvas das pastas estudadas seguem o modelo de Herschel-Bulkley quase que perfeitamente, deixando claro que a viscosidade não deve ser obtida diretamente com o modelo de Bingham.

Figura 39 Exemplo de obtenção de parâmetros reológicos a partir do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



Fonte: O autor

As tabelas 16, 17 e 18 mostram os parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley, agrupados de acordo com os três comportamentos reológicos que apresentaram pela análise de níveis de torque ao longo do tempo.

O comportamento reológico apresentado pelas pastas a partir da análise dos ensaios de reometria, avaliando o nível de torque ao longo do tempo, foi semelhante aos resultados obtidos pela aplicação do modelo de Herschel-Bulkley. Ambas as análises das pastas com adição de éter de celulose apresentaram comportamento dilatante, conforme observado na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros reológicos das pastas que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m), obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley

Parâmetros reológicos			Mistura	Comportamento
a (τ_0)	b (K)	c (n)		
0,01	0,017	1,42	M3	Dilatante
0,002	0,002	1,58	M8	Dilatante
0,605	0,08	1,04	M10	Dilatante
0,0148	0,0172	1,36	M12	Dilatante
0,0035	0,0057	1,53	M15	Dilatante
0,116	0,0213	1,36	M16	Dilatante

Fonte: O autor

Tabela 17 Parâmetros reológicos das pastas que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m), obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley.

Parâmetros reológicos			Mistura	Comportamento
a (τ_0)	b (K)	c (n)		
1,52	1,78	0,73	M1	Pseudoplástico
1,12	1,50	0,75	M2	Pseudoplástico
1,85	3,11	0,58	M4	Pseudoplástico
1,25	1,59	0,74	M13	Pseudoplástico
1,34	1,76	0,71	M14	Pseudoplástico
0,95	1,42	0,77	M17	Pseudoplástico

Fonte: O autor

As pastas cujos resultados são apresentados na Tabela 18 apresentaram os maiores índices de consistência e tensão de escoamento, uma vez que a adição de materiais com alta capacidade de retenção de água provoca um acréscimo significativo na tensão de escoamento e nas viscosidades plástica e aparente, tanto para altas como para baixas taxas de cisalhamento (KHAYAT, 1998).

Tabela 18 Parâmetros reológicos das pastas que apresentaram níveis elevados de torque dentre as pastas estudadas (superior a 80 mN.m), obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley.

Parâmetros reológicos			Mistura	Comportamento
a (τ_0)	b (K)	c (n)		
8,37	21,91	0,44	M5	Pseudoplástico
5,72	12,89	0,47	M6	Pseudoplástico
5,24	15,26	0,39	M7	Pseudoplástico
42,9	43,39	0,40	M9	Pseudoplástico
19,5	33,73	0,41	M11	Pseudoplástico

Fonte: O autor

4.4 Análise *screening* para as propriedades reológicas

A Tabela 19 apresenta os resultados de viscosidade e tensão de escoamento, obtidos de acordo com a metodologia citada no item 4.2.3.2. A equação 37 relaciona a tensão de escoamento das pastas com as matérias-primas, através do polinômio de Scheffé. Os dados obtidos da equação 37 e 38 podem ser observados no Anexo A.

$$\tau_0 = 13,85x_1 + 3,90x_2 - 896,74x_3 - 9,98x_4 + 235,62x_5 + 62,41x_6 \quad (37)$$

Em que, τ_0 é a tensão de escoamento, x_1 é a fração mássica de cimento Portland, x_2 é fração mássica da sílica ativa, x_3 é a fração mássica do éter de celulose, x_4 é a fração mássica do EVA, x_5 é a fração mássica do dispersante e x_6 é a fração mássica da água.

A equação 38 relaciona a viscosidade aparente das pastas com as matérias-primas, através do polinômio de Scheffé.

$$\eta_{pl} = 4,1458x_1 + 11,45x_2 + 497,42x_3 + 26,22x_4 - 37,98x_5 - 10,35x_6 \quad (38)$$

Em que, η_{pl} é a viscosidade aparente, x_1 é a fração mássica de cimento Portland, x_2 é fração mássica da sílica ativa, x_3 é a fração mássica do éter de celulose,

x_4 é a fração mássica do EVA, x_5 é a fração mássica do dispersante e x_6 é a fração mássica da água.

Tabela 19. Comparação entre os resultados de viscosidade e tensão de escoamento obtidos experimentalmente e por meio da equação de Scheffé (teórico).

Misturas	τ_0 experimental (mN.m)	τ_0 Teórico (mN.m)	η_{pl} experimental (mN.m.min)	η_{pl} Teórico (mN.m.min)
M1	1,52	7,1	0,46	0,6
M2	1,12	7,1	0,43	0,6
M3	0,01	5,1	0,139	0,5
M4	1,85	11,4	0,38	0,8
M5	30,59	21,5	1,16	1,2
M6	5,72	9,8	0,91	1,0
M7	5,24	2,7	0,72	0,5
M8	0,002	-20,1	0,04	-0,6
M9	63,77	36,5	2,64	1,9
M10	0,605	-6,8	0,10	-0,1
M11	19,5	29,4	1,75	1,8
M12	0,0148	4,8	0,10	0,1
M13	1,25	7,1	0,43	0,6
M14	1,34	7,1	0,41	0,6
M15	0,0035	-2,6	0,08	0,0
M16	0,116	6,0	0,13	0,2
M17	0,95	7,1	0,45	0,6

Fonte: O autor

Apesar do modelo linear não ser usado para equação de otimização, mas é possível por meio dos coeficientes do modelo linear, identificar o tipo de efeito que eles causam na referida superfície de resposta. Na equação 37, por exemplo, o sinal negativo nos coeficientes dos componentes 5 e 6 (dispersante e água) indica que o aumento de teores resulta na redução da tensão de escoamento, enquanto que o sinal positivo nos coeficientes do polinômio de Scheffé indica que com o aumento dos teores dos componentes resultam no aumento da tensão de escoamento.

Na equação 36, os componentes 5 e 6 afetam negativamente a viscosidade, isto é, o aumento da quantidade de dispersante e água, contribuindo para a sua diminuição. Este fenômeno é esperado, pois, aditivos a base de ácido policarboxílico são adsorvidos pelas partículas e provocam a defloculação e a dispersão do sistema, através do efeito eletroestérico, o que favorece a liberação da água antes aprisionada e confere maior fluidez à mistura (SEFFF; HOTZA; REPETTE, 2010)

A Tabela 20 compara os modelos lineares com os quadráticos utilizados para ajustar as propriedades reológicas com a proporção das matérias-primas. A análise de variância da regressão apresentada mostra que tanto para a tensão de escoamento como para a viscosidade, o ajuste dos resultados obtidos ao modelo linear não foi representativo, ou seja, o modelo proposto não representa adequadamente estes dados.

Tabela 20. Análise de variância dos dados experimentais para modelos lineares e quadráticos quanto à tensão de escoamento e à viscosidade.

Modelo Linear	Tensão de escoamento	Viscosidade
Linear	Significante	Significante
Falta de ajuste	Significante	Significante
R ²	0,63	0,80
R ² ajustado	0,42	0,71
Valor-F	3,30	9,03
F crítico ($\alpha=0,05$)	0,0458	0,0013

Fonte: O autor

Segundo Dias (2011), se as repetições forem executadas de forma correta e criteriosa, um modelo que não apresente falta de ajuste significativa talvez possa ser substituído por um modelo de ordem superior. Em virtude disso, foi escolhido um modelo de ordem superior, quadrático, para substituí-lo. Os coeficientes do modelo quadrático (equação 36), estão representados na Tabela 21. Os valores apresentados na Tabela 21 obtidos através do software *Design expert* podem ser observados no anexo A.

Tabela 21. Coeficientes do modelo quadrático para tensão de escoamento e viscosidade.

Coeficientes	τ_0 (mN.m)	η_{pl} (mN.m.min)
β_1	-5127,17	-60,18
β_2	19,11	0,50
β_3	-3930,42	-97,35
β_4	555,81	2,59
β_5	83,33	3,88
β_6	32,73	1,92
$\beta_1 \beta_2$	1526,32	17,14
$\beta_1 \beta_3$	4927,52	59,42
$\beta_1 \beta_4$	55861,13	673,24
$\beta_1 \beta_5$	2024,03	39,45
$\beta_1 \beta_6$	16020,96	192,78
$\beta_2 \beta_3$	4834,14	101,44
$\beta_2 \beta_4$	-764,13	0,52

Fonte: O autor

Para tensão de escoamento e viscosidade o polinômio linear mostrou-se inadequado, enquanto o polinômio quadrático conforme apresentado na Tabela 22 mostrou-se significativo e com bons coeficientes de determinação.

Tabela 22. Análise de variância dos dados experimentais para modelos lineares e quadráticos quanto à tensão de escoamento e à viscosidade.

Modelo	Tensão de escoamento	Viscosidade
Quadrático	Significante	Significante
R ²	1,0	0,99
R ² ajustado	0,99	0,99
Valor-F	7854,11	1668,32
F crítico ($\alpha=0,05$)	< 0,0001	< 0,0001

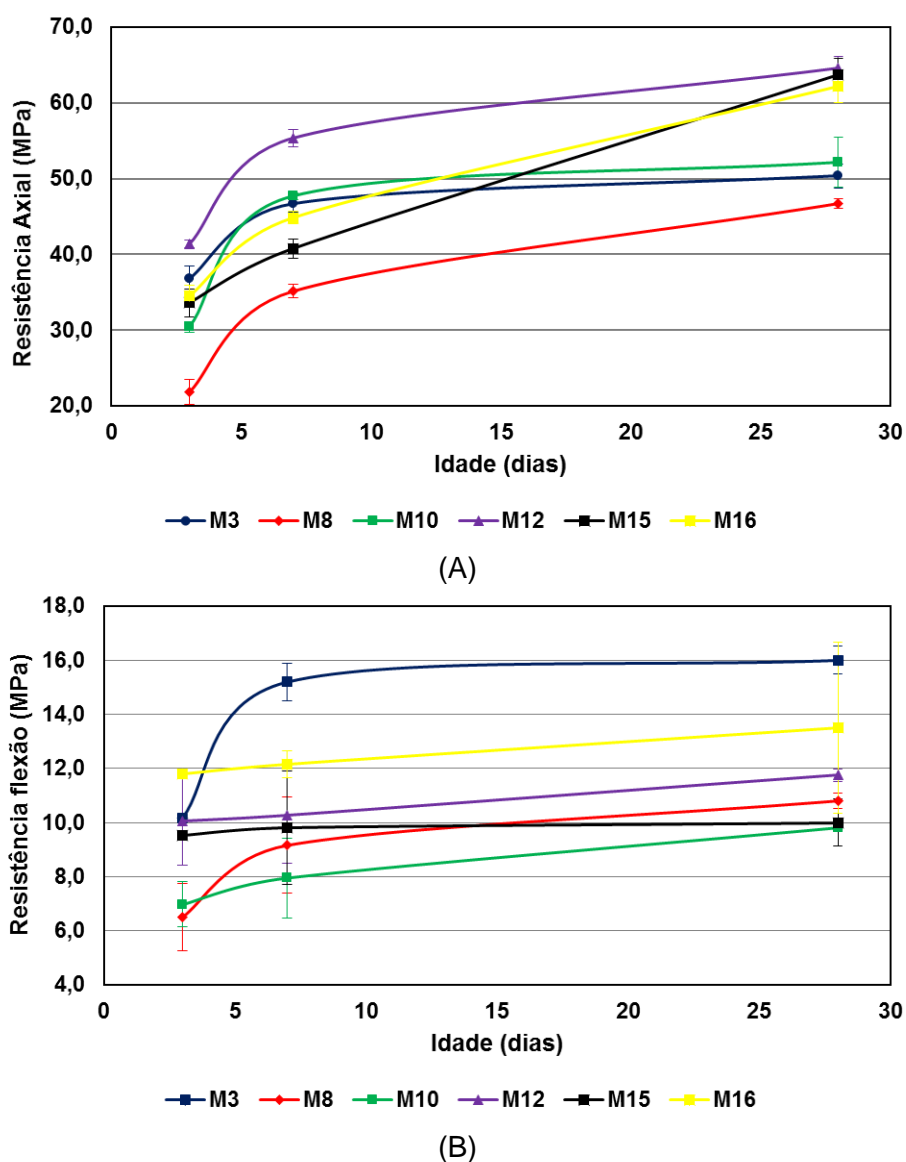
Fonte: O autor

4.5 Propriedades Mecânicas

4.5.1 Resistência à compressão axial

Os resultados de desempenho mecânico foram agrupados de acordo com os resultados que as pastas apresentaram quanto à viscosidade, obtidos pela análise dos níveis de torque ao longo do tempo. A Figura 40 apresenta as médias dos resultados de resistência à compressão axial e à flexão, aos 3, 7 e 28 dias.

Figura 40. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão de pastas de cimento contendo adição mineral polimérica e dispersante, que apresentaram os menores níveis de torque dentre as pastas estudadas (0 a 30 mN.m), em função da idade dos corpos de prova.



Fonte: O autor

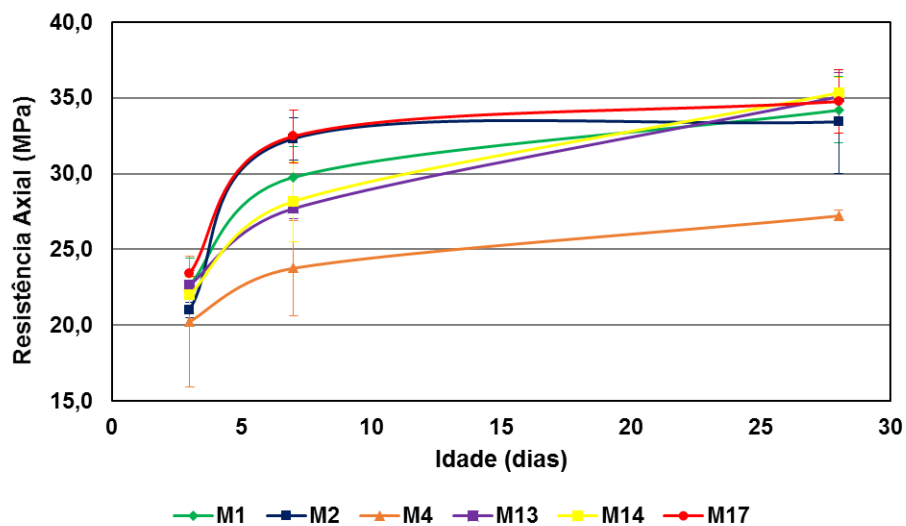
Na Figura 40(A), observa-se que as pastas M12, M15 e M16 apresentam resistência à compressão axial, aos 28 dias, superior a 60 MPa, apesar de possuírem formulações semelhantes às demais, com exceção da pasta M16, que tem adição do polímero EVA. Estudos anteriores (MEDREIROS; HELENE; SELMO, 2009; MA; LI, 2013; OHAMA; RAMACHANDRAN, 1996) têm relatado que a adição deste polímero influencia mais significativamente a resistência à flexão do que a resistência à compressão, ou seja, a resistência à flexão de matrizes cimentícias é melhorada com adição do EVA, sendo que este efeito está diretamente relacionado à relação massa de polímero massa de cimento.

Nos resultados apresentados na Figura 40(A), observa-se que a adição do polímero EVA na pasta M16 não causa um efeito significativo na resistência à compressão quando comparados às pastas M12 e M15. Entretanto os resultados de resistência à flexão demonstram que todas as misturas com adição do polímero EVA apresentaram melhores desempenhos. A melhora no desempenho causado pelo EVA na resistência à tração é devida à formação de filme polimérico que forma uma rede tridimensional que envolve as partículas de cimento hidratado e os agregados, elevando sua resistência à tração (OHAMA, 1998).

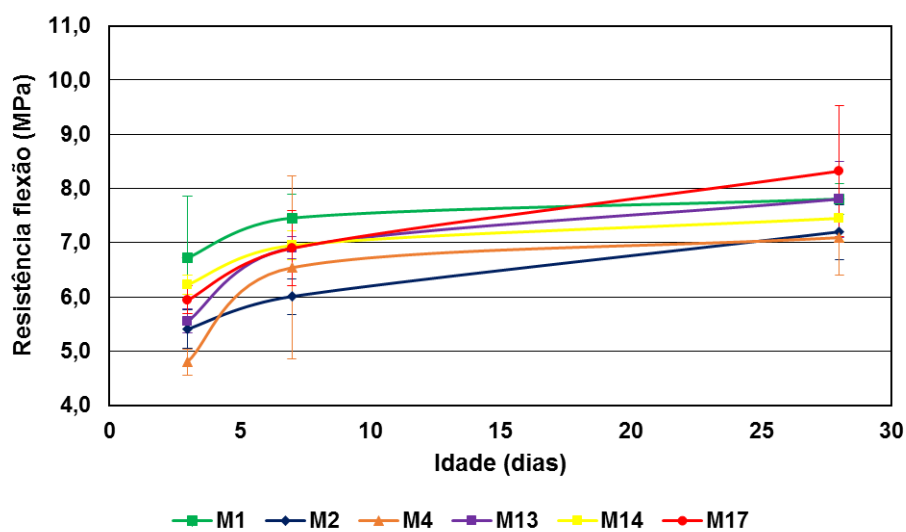
Na Figura 40(B) observa-se que a pasta M3 apresenta valores maiores de resistência à tração do que as demais pastas do seu grupo, o que pode ser explicado pelo fato dela apresentar, em sua composição, altos teores de sílica ativa e EVA. Gao *et al.* (2002) utilizaram adições similares e demonstraram que, à medida que se aumenta os teores de adição sílica e látice polimérica em matrizes cimentícias, há um acréscimo de suas propriedades mecânicas.

A Figura 41 apresenta os resultados de resistência mecânica obtidos pelas pastas com formulações idênticas, exceto a pasta M4. E, como esperado, esta apresenta a menor resistência à compressão dentre aquelas do seu grupo, pois, a pasta M4 não possui a adição de sílica ativa, que é um material pozolânico que contribui positivamente para o aumento da resistência mecânica de materiais cimentícios, além de ser um material fino que refina os poros, atuando, também, como efeito filler.

Figura 41. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão de pastas de cimento contendo adição mineral e polimérica e dispersante, que apresentaram níveis intermediários de torque dentre as pastas estudadas (40 a 80 mN.m), em função da idade dos corpos de prova.



(A)



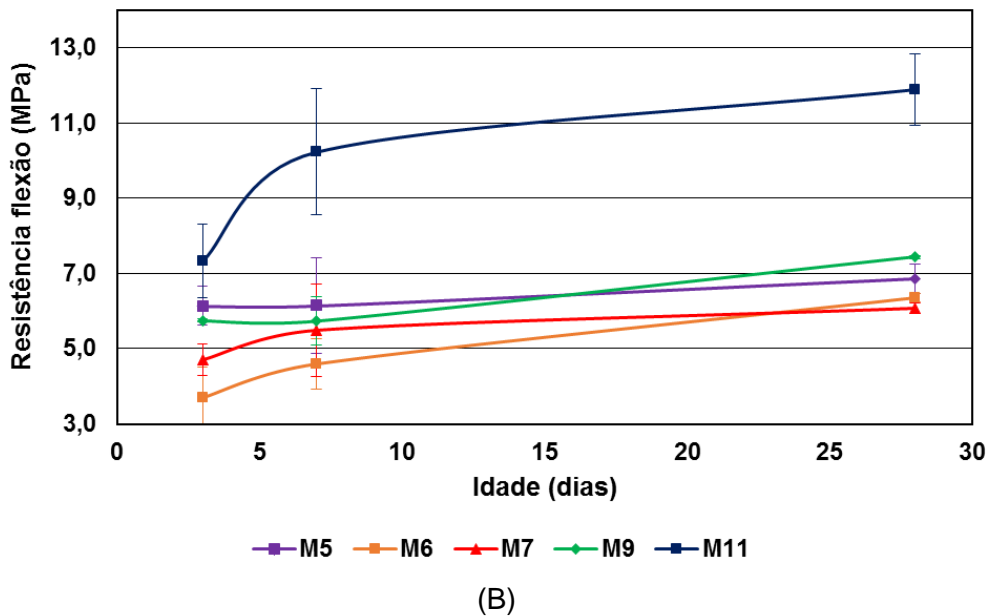
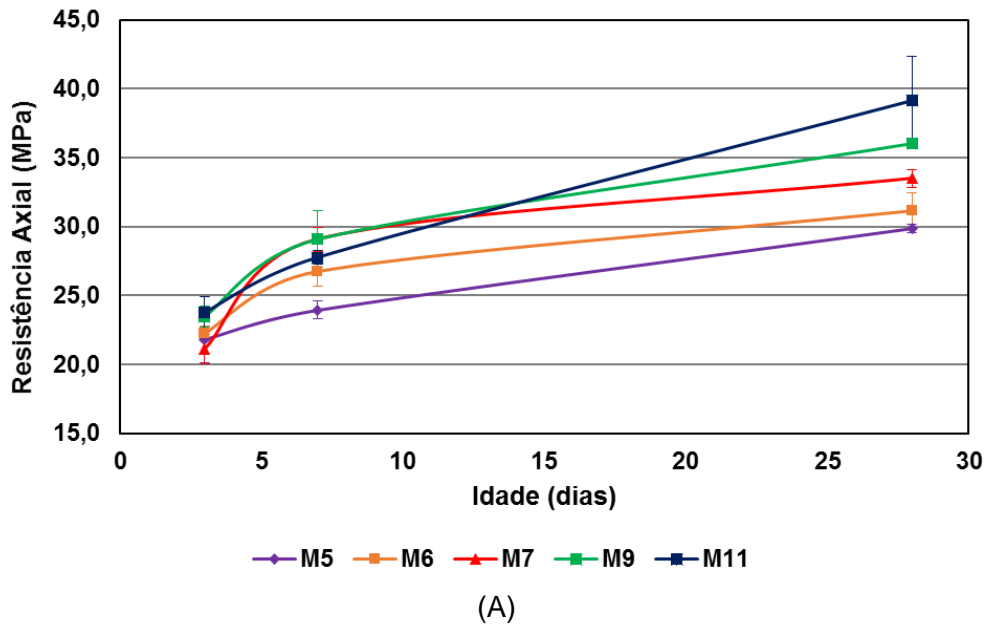
(B)

Fonte: O autor

As Figuras 41(B) e 42(B) apresentam valores de resistência à flexão das misturas que possuem adição de éter de celulose. Observa-se que estas apresentam valores inferiores de resistência à flexão em comparação às misturas sem adição de éter (Figura 40B), conforme esperado, uma vez que a presença de polímeros celulósicos em materiais cimentícios resulta em redução das resistências mecânicas

para determinadas idades. Esta diminuição de resistência está, provavelmente, relacionada à elevada incorporação de ar gerada pelo polímero (SILVA, 2001).

Figura 42. (A) Resistência à compressão axial e (B) à tração na flexão de pastas de cimento contendo adição mineral, polimérica e dispersante, que apresentaram níveis elevados de torque dentre as pastas estudadas (superior a 80 mN.m), em função da idade dos corpos de prova.



Fonte: O autor

Segundo Wyrzykowski *et al.*(2015), a adição de éteres de celulose em materiais cimentícios proporciona um acréscimo considerável na porosidade do material devido à incorporação de ar, pois, as moléculas de éter de celulose funcionam como agentes tensoativos que atuam na molécula de água, diminuindo sua tensão superficial, formando microbolhas estáveis de ar. Em virtude disso, as pastas M5, M6, M7, M9, M11 e M17 que possuem maiores adições de éter de celulose, apresentam resistência à compressão inferior às demais pastas, conforme verificado na Figura 42(A).

4.5.2 Absorção Capilar

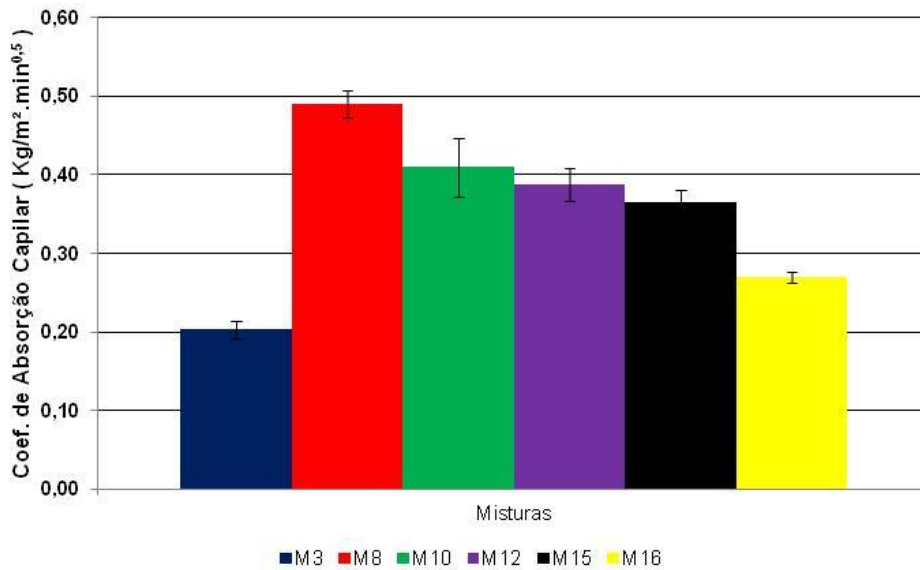
O ensaio de absorção de água por capilaridade visa avaliar a facilidade como que a matriz cimentícia absorve água por este mecanismo de transporte. A absorção capilar ocorre rotineiramente em estruturas de concreto aparentes ou sem revestimento, expostos ao intemperismo, e aqueles elementos estruturais em contato com o solo úmido ou parcialmente imersos em água, como naqueles onde ocorrem ciclos de secagem e molhagem, devido à chuva, por exemplo (REBMANN, 2011).

Os resultados de absorção capilar das pastas foram agrupados da mesma forma como foram organizadas para análise das propriedades reológicas e da resistência à compressão e à flexão. A Figura 43 apresenta os resultados obtidos para as pastas que tem em comum a ausência de éter de celulose.

Dentre as pastas analisadas na Figura 43, a M3 e M16 foram que apresentaram os melhores desempenhos quanto á absorção capilar. A M3 obteve o menor índice de absorção capilar, devido à presença de sílica ativa, que, por se tratar de um material de elevada finura, promove um refinamento da estrutura dos poros da matriz cimentícia.

As pastas deste grupo, em comparação com os demais, apresentaram alta absorção capilar, com exceção das misturas 3 e 16, apesar de apresentarem maiores resultados de compressão axial, conforme observado na Figura 40, confirmando que tal propriedade não influencia na resistência à compressão.

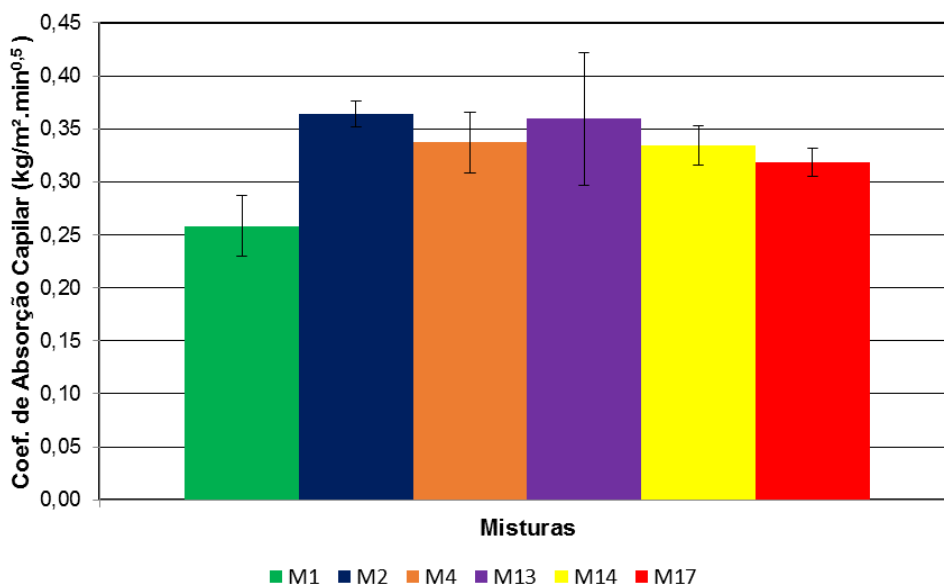
Figura 43 Coeficientes de absorção capilar das pastas sem a presença de éter de celulose, aos 28 dias.



Fonte: O autor

De acordo com os resultados obtidos na Figura 44, observa-se que os valores de coeficiente de absorção capilar são, como esperado, bem próximos, visto que essas misturas possuem a mesma formulação exceto a mistura 4.

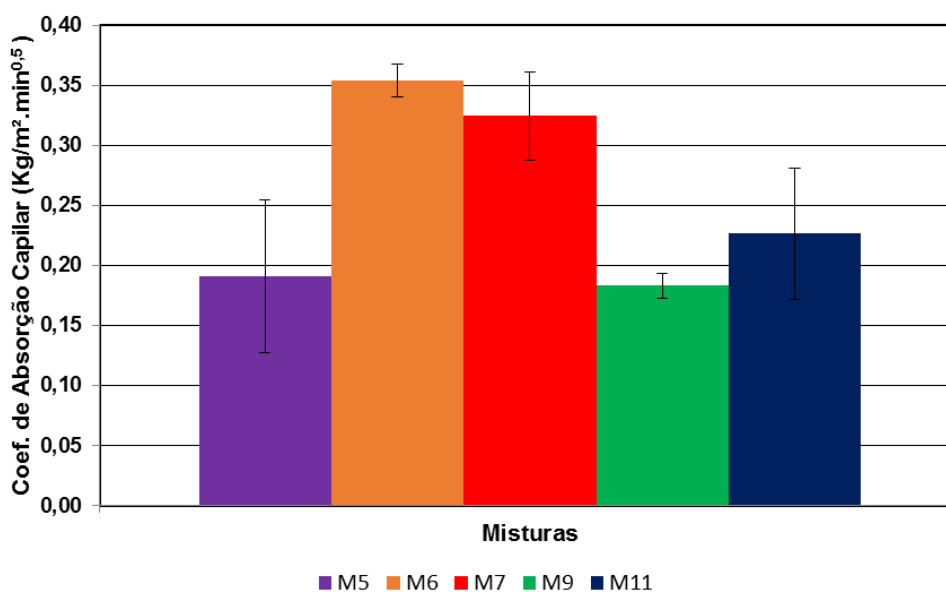
Figura 44 Coeficientes de absorção capilar de pastas com traços semelhantes, aos 28 dias.



Fonte: O autor

Dentre as misturas analisadas na Figura 45, as misturas M5 e M9 foram as que apresentaram menores valores de absorção capilar, em virtude de ter em suas formulações a presença de altas percentagens de sílica ativa e uma relação água/cimento baixa. Este fator contribuiu para a redução dos poros capilares e, conseqüentemente, para a redução da absorção por capilaridade.

Figura 45 Coeficientes de absorção capilar de pastas contendo elevados teores de sílica ativa, aos 28 dias.



Fonte: O autor

Apesar da absorção capilar ser considerada uma propriedade indicadora de qualidade de uma matriz cimentícia, ela deve ser analisada com prudência, uma vez que uma baixa relação de água/cimento pode ser um fator para redução da absorção, contudo à medida que a matriz cimentícia se torna mais compacta, diminuem o diâmetro dos capilares e, se houver comunicação entre os poros, podem aumentar a absorção capilar.

4.6 Análise *screening* para as propriedades mecânicas

A Tabela 23, apresenta, resumidamente, os resultados de compressão axial aos 28 dias, obtidos experimentalmente, e os valores obtidos segundo a metodologia citada no item 4.2.2.1.

A equação 39 relaciona a resistência à compressão das pastas com as matérias-primas utilizadas, através do polinômio de Scheffé.

$$R_c = 176,23x_1 + 178,83x_2 - 8443,75x_3 - 767,39x_4 - 766,37x_5 - 206,70x_6 \quad (39)$$

Em que, R_c é a resistência à compressão, x_1 é a fração mássica de cimento Portland, x_2 é fração mássica da sílica ativa, x_3 é a fração mássica do éter de celulose, x_4 é a fração mássica do EVA, x_5 é a fração mássica do dispersante e x_6 é a fração mássica da água.

Tabela 23. Valores de resistência à compressão (R_c) obtidos experimentalmente e por meio do modelo (Equação de Scheffé).

Misturas	R_c^* experimental (MPa)	R_c^* modelo (MPa)
M1	34,2	39,2
M2	33,4	39,2
M3	54,0	52,2
M4	27,2	21,8
M5	29,2	38,1
M6	31,2	26,7
M7	33,5	26,5
M8	35,4	40,5
M9	29,0	33,5
M10	52,1	51,1
M11	39,1	30,7
M12	64,6	62,5
M13	35,1	39,2
M14	35,3	39,2
M15	63,8	59,6
M16	62,1	54,9
M17	34,8	39,2

Fonte: O autor

Analisando os coeficientes do modelo linear é possível identificar o tipo de efeito que eles causam na referida superfície de resposta. Por exemplo, na equação 39, o sinal negativo nos componentes 3, 4, 5 e 6 (éter de celulose, EVA, dispersante e água, respectivamente) indica que o aumento desses teores faz com reduza a resistência à compressão enquanto que o sinal positivo no componente 2 (sílica ativa) indica que o aumento desse teor contribui para o aumento da resistência à compressão.

A Tabela 24 apresenta, resumidamente, os resultados de resistência à tração na flexão aos 3 dias de idade, obtidos experimentalmente e os valores obtidos segundo a metodologia citada no item 4.2.2.1.

Tabela 24. Valores de resistência à tração na flexão obtidos experimentalmente e por meio do modelo (Equação de Scheffé).

Misturas	Rt* experimental (MPa)	Rt* modelo (MPa)
M1	6,7	7,4
M2	6,7	7,4
M3	13,9	12,6
M4	4,3	4,0
M5	6,1	6,4
M6	4,9	4,0
M7	5,5	4,0
M8	9,5	10,2
M9	5,4	6,5
M10	7,0	6,9
M11	8,8	8,1
M12	10,1	9,3
M13	6,6	7,4
M14	6,4	7,4
M15	9,5	10,9
M16	12,7	11,0
M17	6,9	7,4

Obs:* Rt = Resistência à tração na flexão

Fonte: O autor

A equação 40 relaciona a resistência à tração na flexão das pastas com as matérias-primas utilizadas, através do polinômio de Scheffé.

$$Rt = 30,91x_1 + 31,36x_2 - 1.773,32x_3 + 242,89x_4 + 577,10x_5 - 49,40x_6 \quad (40)$$

Em que, Rt é a resistência à flexão, x_1 é a fração mássica de cimento Portland, x_2 é fração mássica da sílica ativa, x_3 é a fração mássica do éter de celulose, x_4 é a fração mássica do EVA, x_5 é a fração mássica do dispersante e x_6 é a fração mássica da água.

Na equação 38, o sinal negativo dos componentes 3 e 6 (teores de éter de celulose e água) indica que com o aumento desses teores a resistência à tração das pastas diminui e Silva (2001) reportou, em seu trabalho, que a resistência à flexão tende a reduzir quando polímeros celulósicos são adicionados e o efeito é maior para maiores teores de polímeros, ratificando o efeito observado a partir da análise do efeito do coeficiente da equação 40.

A Tabela 25, apresenta, resumidamente, os resultados de absorção capilar das pastas aos 28 dias de idade, obtidos experimentalmente e os valores obtidos segundo a metodologia citada no item 4.2.2.1.

A equação 41 relaciona a absorção capilar das pastas com as matérias-primas utilizadas, através do polinômio de Scheffé.

$$Ab = -0,7949x_1 - 1,3603x_2 - 42,214x_3 - 4,611x_4 - 1,2415x_5 + 3,1839x_6 \quad (41)$$

Em que, Ab é a absorção capilar, x_1 é a fração mássica de cimento Portland, x_2 é fração mássica da sílica ativa, x_3 é a fração mássica do éter de celulose, x_4 é a fração mássica do EVA, x_5 é a fração mássica do dispersante e x_6 é a fração mássica da água

Tabela 25 Valores de absorção capilar (Ab) obtidos experimentalmente e por meio do modelo (Equação de Scheffé).

Misturas	Ab^* experimental ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$)	Ab^* modelo ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$)
M1	0,259	0,325
M2	0,3636	0,325
M3	0,203	0,275
M4	0,3372	0,343
M5	0,191	0,233
M6	0,354	0,332
M7	0,325	0,370
M8	0,491	0,445
M9	0,183	0,173
M10	0,41	0,433
M11	0,226	0,171
M12	0,388	0,335
M13	0,3593	0,309
M14	0,3345	0,325
M15	0,366	0,335
M16	0,27	0,309
M17	0,3187	0,325

Fonte: O autor

A análise de variância da regressão apresentada na Tabela 26 compara os modelos lineares com os quadráticos utilizados para ajustar as propriedades mecânicas com a proporção das matérias-primas utilizadas. Para a resistência à compressão e à tração, não houve um ajuste significativo do modelo linear, além dos coeficientes de determinação (R^2 e R^2 ajustado) serem baixos em comparação aos do modelo quadrático. Assim, para ajustar essas propriedades com a proporção das matérias-primas, foi adotado o modelo quadrático, que apresentou um valor melhor para o R^2 ajustado, indicando que o modelo se ajusta melhor, em comparação ao modelo linear. Como o valor-F é maior que o valor-F tabelado, isto é, $F_{\text{crítico}}$, conclui-se que a propriedade de interesse (resistência à compressão e à tração) depende dos componentes da mistura.

Tabela 26. Análise de variância para os valores de resistências à compressão e à tração na flexão, além de absorção de água por capilaridade.

Modelo	Resistência à compressão	Resistência à tração na flexão	Absorção Capilar
Linear	Significante	Significante	Significante
Falta de ajuste	Significante	Significante	Não Significante
R ²	0,81	0,86	0,76
R ² ajustado	0,74	0,80	0,64
Valor-F	9,99	13,89	6,81
F crítico ($\alpha=0,05$)	0,0008	0,0002	0,3305
Quadrático	Significante	Significante	-
R ²	0,99	0,99	-
R ² ajustado	0,99	0,99	-
Valor-F	376,90	290,09	-
F crítico ($\alpha=0,05$)	< 0,0001	< 0,0001	-

Fonte: O autor

De acordo com a tabela 26, a absorção capilar não apresentou um ajuste significativo, ou seja, o modelo linear proposto descreve adequadamente a relação existente entre a proporção das matérias-primas e a absorção capilar. Os coeficientes de determinação para a absorção capilar apresentaram valores baixos, especialmente o R² ajustado, entretanto, nem sempre um R² baixo, significa um modelo ruim. Os resultados dos testes estáticos que validam o modelo como a falta de ajuste e o valor-F, ratificam que o modelo é adequado.

A Tabela 27 apresenta os coeficientes dos polinômios que expressam a relação das propriedades mecânicas com as frações das matérias-primas utilizadas.

Tabela 27. Coeficientes obtidos para o modelo quadrático quanto aos valores de resistência à compressão e à tração na flexão.

Coeficientes	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à tração na flexão (MPa)
β_1	1,152E+5	-30,21
β_2	-1,561E+5	3,33
β_3	1,008E+5	-4,52
β_4	2,188E+6	-88,91
β_5	-1,9958E+5	39,92
β_6	4,709E+5	16,20
$\beta_1 \beta_2$	-1,105E+5	1,64
$\beta_1 \beta_3$	-4,952E+5	307,42
$\beta_1 \beta_4$	-3,630E+6	506,99
$\beta_1 \beta_5$	-51499,39	-217,27
$\beta_1 \beta_6$	-1,052E+6	110,67
$\beta_2 \beta_3$	-4,116E+5	257,59
$\beta_2 \beta_4$	78980,22	128,56

Fonte: O autor

4.7 Otimização das formulações

As regras de mistura obtidas e expressas nas Tabelas 21 e 27 e pela equação 39, utilizadas para prever as propriedades de formulações cujas proporções das matérias-primas estão entre as faixas limitadas neste trabalho, podem ser utilizadas para otimizar formulações utilizando a função de desejabilidade demonstrada no trabalho de Derringer e Suich (1980).

Depois de gerar as formulações e escolher o polinômio de Scheffé adequado de cada propriedade (viscosidade, tensão de escoamento, resistência à compressão axial e flexão e absorção por capilaridade), foram aplicados os conceitos de desejabilidade a fim de maximizar a desejabilidade global do problema, sendo que esta foi escolhida para atender os requisitos proposto no item 3.2.2.

A desejabilidade de cada propriedade foram as seguintes:

- viscosidade igual a 0,464 mN.m.min;
- tensão de escoamento igual a 2,667 mN.m;

- absorção capilar de água igual a $0,274 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$;
- resistência à tração na flexão igual a 11,6 MPa e;
- resistência à compressão igual a 50,97 MPa.

A desejabilidade global (D), gerada pela combinação das propriedades desejadas foram: 66,7% de cimento Portland, 3,1% de sílica ativa, 0,1% de éter de celulose, 0,8% de EVA, 0,3% de dispersante e 29% de água. Esta proporção de materiais, determinada com o auxílio do software *Design Expert*®, foi a escolhida por ter apresentado o maior valor de desejabilidade (0,70). Os valores da formulação otimizada obtidas pelo software podem ser observados no Anexo A.

Com essa combinação, foram avaliadas as propriedades reológicas e mecânicas da matriz, bem como da argamassa polimérica. Para definir a proporção de areia a ser utilizada, foi tomado como base o índice de consistência de (260 ± 5) mm. Assim, obteve-se o seguinte traço: 1: 1,6: 0,43: 0,05 : 0,012 : 0,001 : 0,004 (cimento, areia, água, sílica ativa, EVA, MHEC e dispersante).

4.7.1 Determinação da menor porosidade teórica possível

Conforme mencionado no item 3.2.2.2, para compor a matriz polimérica foi utilizada uma distribuição granulométrica da areia com a menor porosidade teórica possível, utilizando, para este fim, o algoritmo de Westmamm e Hungil modificado por Dinger e Funk, apresentado no item 3.2.2.2 (VOGT, 2010).

A Tabela 28 apresenta as combinações entre as faixas granulométricas propostas neste trabalho e as obtidas com o auxílio do software MINITAB®, que dispõe de ferramentas para o planejamento de experimentos com misturas,

Com os resultados das equações 20 a 24, calculou-se a Mínima Porosidade Esperada (MPE) do agregado miúdo, resultando na mistura 2. Para avaliar a influência da utilização do método, comparou-se as propriedades de uma argamassa polimérica formulada com combinações de faixas granulométricas de areia e uma argamassa polimérica sem o uso da combinação de faixas granulométricas.

Tabela 28. Combinações granulométricas obtidas por meio do software MINITAB®.

MISTURAS	Faixas Granulométricas		
	150 μm	150 $\mu\text{m} < X < 300\mu\text{m}$	300 $\mu\text{m} \leq X \leq 600\mu\text{m}$
1	0%	0%	100%
2	17%	17%	67%
3	33%	33%	33%
4	100%	0%	0%
5	50%	50%	0%
6	0%	50%	50%
7	50%	0%	50%
8	17%	67%	17%
9	0%	100%	0%
10	67%	17%	17%

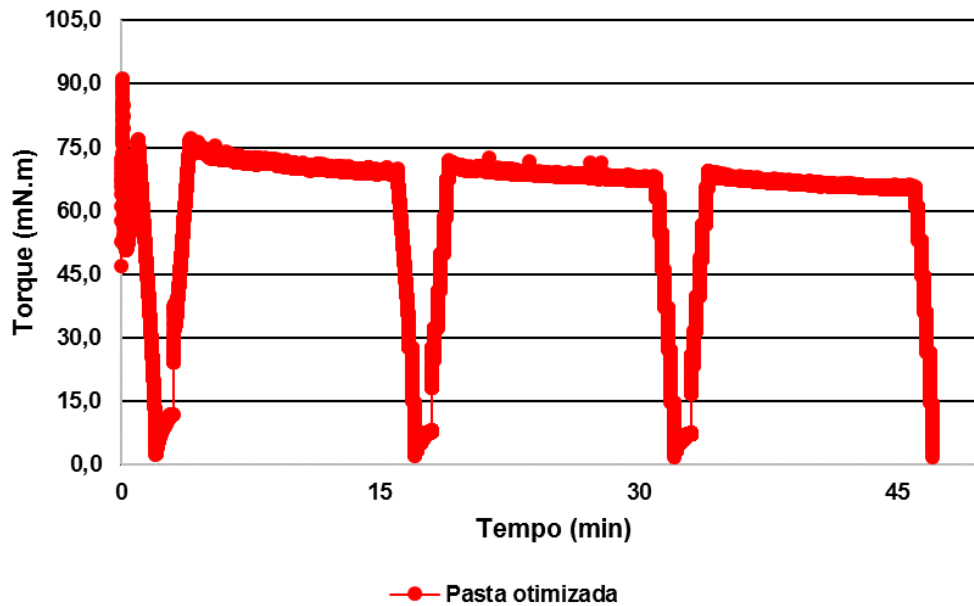
Fonte: O autor

4.7.2 Validação do modelo para a matriz otimizada

4.7.2.1 Propriedades Reológicas

A Figura 47 apresenta o resultado de reometria da matriz otimizada, relacionando o nível de torque como uma função do tempo. Observa-se que os níveis de torque apresentam uma leve redução ao longo do tempo. Essa pequena redução no torque é peculiar ao material, pois, as partículas das matrizes cimentícias, quando em repouso, têm a característica de estarem em um estado desordenado e, quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Assim, quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação e, conseqüentemente, menor será a viscosidade aparente, reduzindo o nível de torque (HOLDSWORTH, 1971 *apud* REIS, 2008).

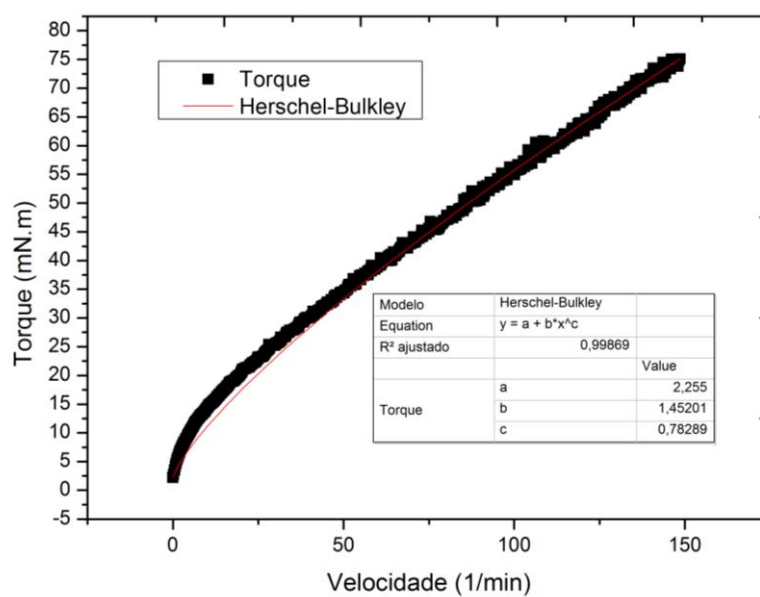
Figura 46. Reologia da matriz otimizada, avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.



Fonte: O autor

A Figura 48 mostra o modelo matemático de Herschel-Bulkley aplicado para quantificar as propriedades reológicas da matriz otimizada.

Figura 47. Exemplo de obtenção de parâmetros reológicos a partir do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



Fonte: O autor

Analisando os parâmetros reológicos obtidos do ajuste da curva apresentada na Figura 47, o parâmetro “c” é menor que um, logo, o comportamento reológico da matriz é pseudoplástico, estando de acordo com o comportamento previsto pelo modelo. A tensão de escoamento, prevista pelo modelo era de 2,667 mN.m e o valor obtido experimentalmente foi de 2,255 mN.m, tendo um erro relativo de 18,2%.

A viscosidade prevista pelo modelo foi de 0,464 mN.m.min, enquanto a viscosidade obtida experimentalmente foi igual a 0,483 mN.m.min, com um erro relativo de apenas 3,9%, apresentando boa previsão para esta propriedade.

A Norma Europeia EN-1504 (“Produtos e Sistemas para a Proteção de Estruturas de Concreto – Definições, requisitos, controle de qualidade e avaliação de desempenho – Parte 3: Reparos Estruturais e não Estruturais”) traz alguns requisitos que as argamassas de reparo devem cumprir, entretanto, não faz nenhuma referência sobre os parâmetros aos quais a viscosidade ou o comportamento reológico devem obedecer. Contudo, espera-se que as argamassas de reparo possuam o menor valor possível de viscosidade, afim de melhorar a capacidade do material molhar o substrato, reduzindo, assim, o ângulo de contato entre as superfícies e aumentando o contato físico, a fim de fornecer necessária adesão e extensão de aderência do reparo com o concreto (JÚNIOR; SELMO, 2007)

A Tabela 29 mostra os parâmetros reológicos obtidos através do modelo matemático de Herschel-Bulkley. Conforme projetado, a matriz apresentou comportamento pseudoplástico, sendo este um comportamento ideal para as argamassas de reparo, pois, fluidos com comportamento pseudoplástico sofrem redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento, assim, as ações de aplicação da argamassa como espalhamento, nivelamento e acabamento sobre o local de reparo serão favorecidas pela redução da viscosidade com o aumento da tensão aplicada (CARDOSO, 2009).

Tabela 29 Parâmetros reológico da matriz obtido pelo modelo de Herschel-Bulkley.

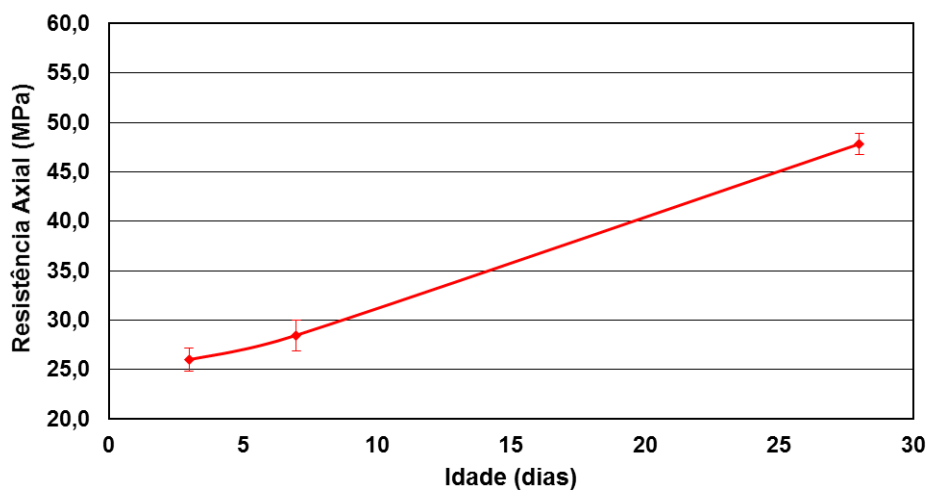
Parâmetros reológicos			Comportamento
a (τ_0)	b (K)	c (n)	
2,3	1,45	0,78	Pseudoplástico

Fonte: O autor

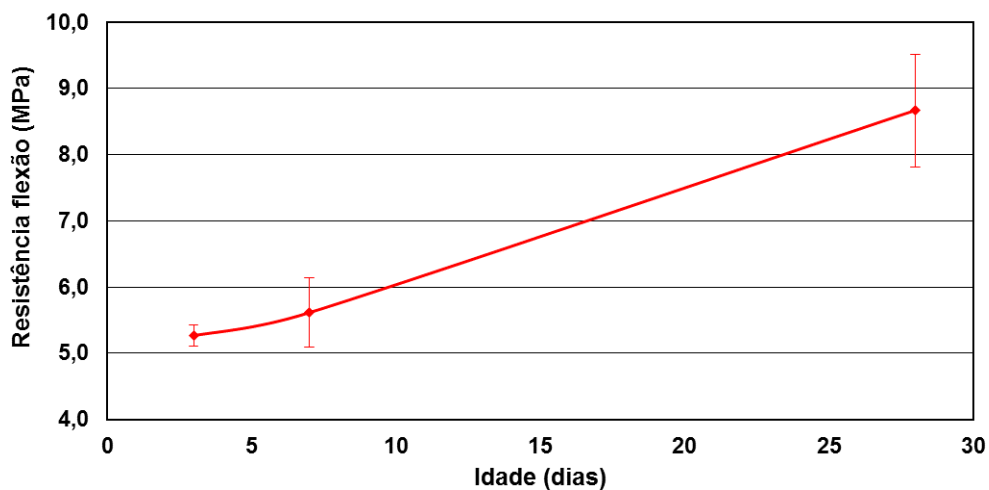
4.7.2.2 Propriedades Mecânicas

Na Figura 49 são apresentados os resultados obtidos do desempenho mecânico da matriz otimizada. A resistência à compressão e à tração na flexão previstas pelo modelo foram de 50,97 MPa e 11,6 MPa, respectivamente. Os resultados de compressão axial e tração na flexão, obtidos experimentalmente, foram iguais a 47,8 MPa e 8,7 MPa respectivamente, com erros relativos de 6,6% e 33,3%.

Figura 48. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão da matriz otimizada.



(A)



(B)

Fonte: O autor

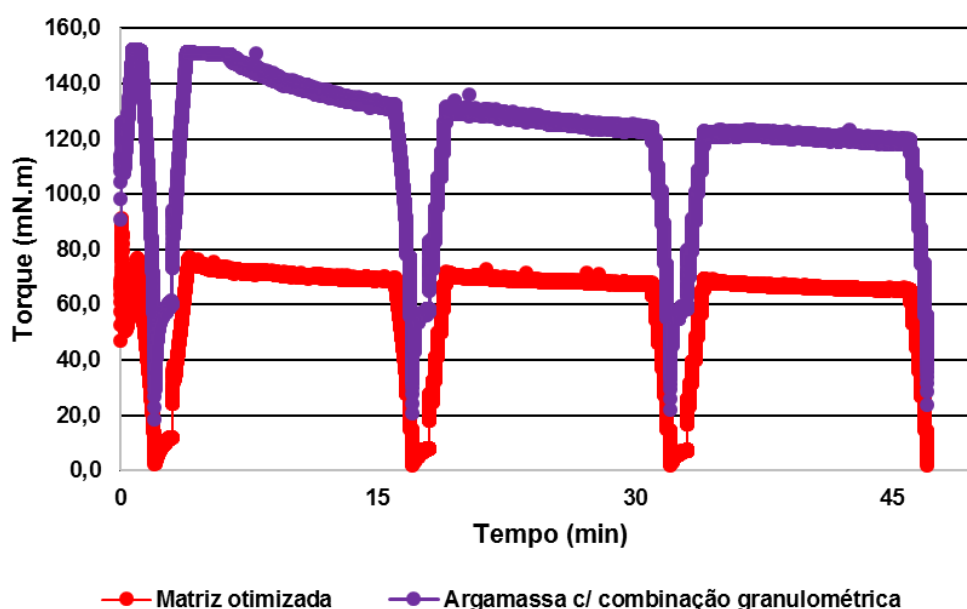
A resistência à compressão e à tração na flexão da matriz, aos 28 dias, apresentou resultados satisfatórios, acima dos 40 MPa e 8 MPa, respectivamente. De um modo geral, os concretos usados em edificações, no Brasil, são produzidos para atingir resistência à compressão axial, aos 28 dias, entre 30 e 40 MPa. Portanto, o desempenho mecânico obtido pela matriz otimizada, cumpriria o requisito necessário para ser usado em reparos, pois, segundo Morgan (1995) uma das exigências que as argamassas de reparo devem ter a resistência à compressão e tração superiores ao substrato de concreto.

4.7.3 Resultados obtidos para a argamassa otimizada

4.7.3.1 Propriedades Reológicas

A Figura 50 mostra os resultados da avaliação reológica da argamassa polimérica e da matriz projetada.

Figura 49. Reologia da argamassa polimérica e matriz otimizada, avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.

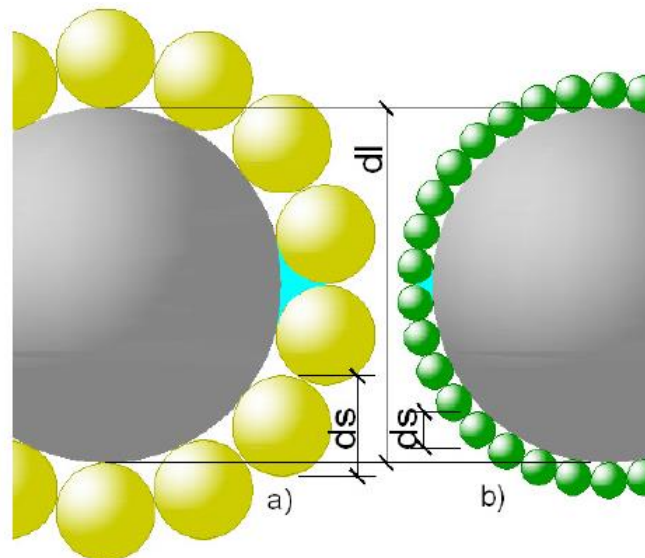


Fonte: O autor

Na Figura 50, não consta o resultado da argamassa polimérica sem combinação granulométrica da areia, pois, essa argamassa possuía níveis de torque superiores ao suportado pelo reômetro utilizado (150 mN.m). Isso indica que a distribuição granulométrica influencia na reologia da argamassa, fenômeno já confirmado por diversos autores (CARDOSO, 2009; DAMINELI, 2013; CARNEIRO; CINCOTTO, 1999; CARDOSO; JOHN; PILEGGI, 2009).

A argamassa sem combinação de faixas granulométricas da areia apresentou viscosidade maior que aquela com combinação granulométrica, em virtude da sua distribuição, pois, conforme a análise da Figura 29, trata-se de uma distribuição contínua, ou seja, não há intervalos de tamanhos na distribuição. Segundo Daminieli (2013), distribuições contínuas aumentam o efeito parede, conforme discutido no item 2.2. Desse modo, tais distribuições criam vazios maiores na interface, devido ao aumento do efeito parede (Figura 51). Com isso, o sistema irá precisar de maior quantidade de água para atingir a mesma fluidez da argamassa com combinação granulométrica, aumentando, conseqüentemente, a sua viscosidade.

Figura 50. Efeito parede em: (a) relação $d_l/d_s^{**} = 3,5$ (pequena), gerando poros maiores na interface (em azul); (b) relação $d_l/d_s = 10$ (grande), diminuindo porosidade na interface (em azul).



* d_l = diâmetro de partícula grande

** d_s = diâmetro de partícula pequena

Fonte (DAMINELI, 2013)

Observa-se na Figura 50 que a introdução da areia na matriz fez com os níveis de torque aumentassem consideravelmente, saindo de valores abaixo de 80 mN.m para níveis superiores a 140 mN.m. Isso acontece, provavelmente, devido ao atrito interno entre as partículas de areia, ocasionado pelos efeitos de massa dos grãos de areia, que possuem pequena superfície específica, conforme pode ser verificado na Tabela 10, contribuindo para o aumento da viscosidade na argamassa (PILEGGI, 1996). Os parâmetros reológicos da argamassa polimérica otimizada são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Parâmetros reológicos da argamassa polimérica otimizada com combinação granulométrica, obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Parâmetros reológicos			Comportamento
a (τ_0)	b (K)	c (n)	
1,99	1,61	0,74	Pseudoplástico

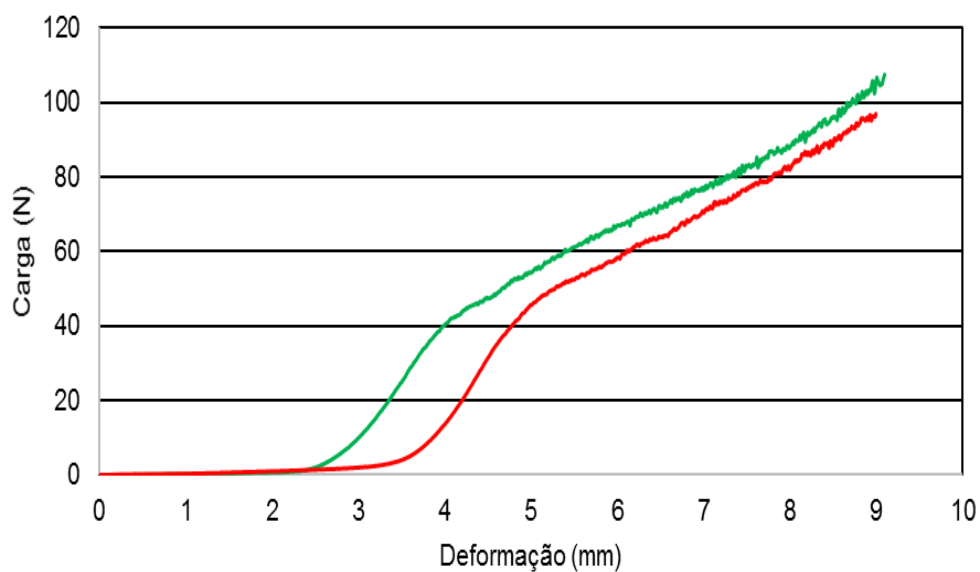
Fonte: O autor

A argamassa de reparo deve apresentar adequada capacidade de deformação e deve ser compatível com a deformação do substrato ao longo do tempo, assim, é importante que, além da resistência de aderência da argamassa ao substrato ser adequada, o material de reparo apresente módulo de elasticidade o mais próximo possível ao do concreto reparado (JÚNIOR; SELMO, 2007)

A Figura 52 ilustra os resultados obtidos do comportamento das argamassas ao serem deformadas, obtidos por meio do ensaio normatizado pela NBR 15839:2010 (“Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método de *squeeze-flow*”)

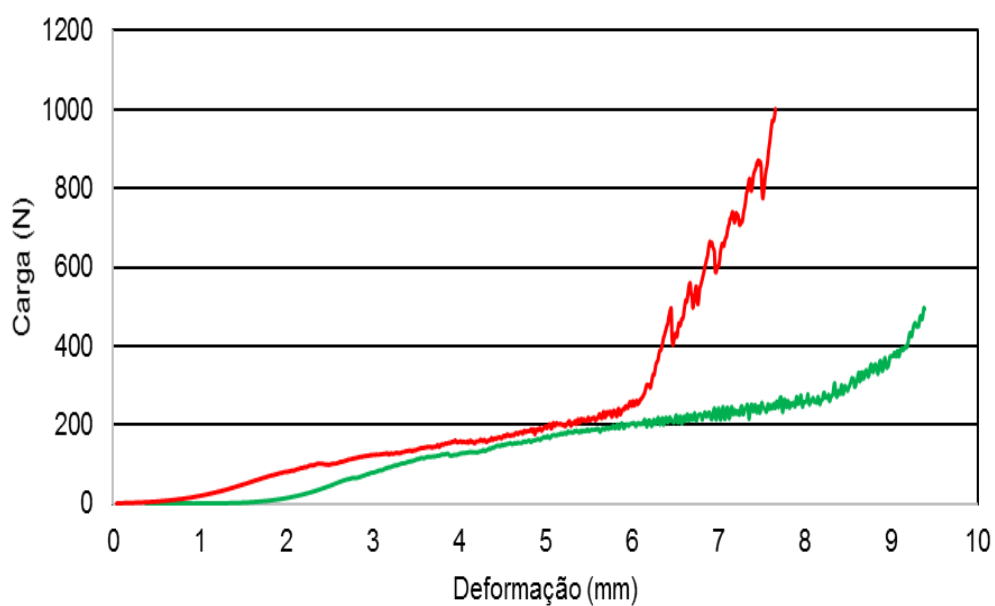
Observa-se na Figura 52(A) que o estágio I do perfil típico obtido de um ensaio *squeeze flow* (Figura 25) se dá após 2,5 mm de deformação e é bem curto, como ocorre também na Figura 52(B). No estágio II o material é capaz de sofrer grandes deformações sem aumento significativo da força necessária para o deslocamento. Esse fenômeno é bem notório 60 minutos após a mistura.

Figura 51. Resultados das argamassas obtidos pelo *squeeze flow* à velocidade de deslocamento de 0,1 mm/s: (a) 15 minutos após a mistura; (b) 60 minutos após a mistura.



— Argamassa c/ combinação granulométrica
— Argamassa s/ combinação granulométrica

(A)



— Argamassa c/ combinação granulométrica
— Argamassa s/ combinação granulométrica

(B)

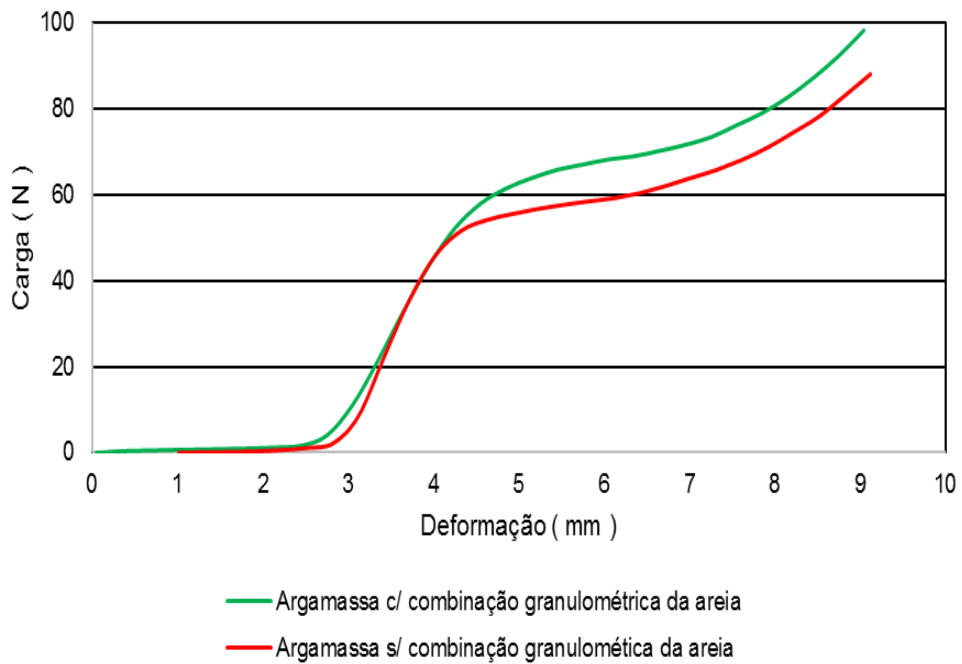
Como também pode ser observado na Figura 51, ocorre uma inversão de comportamento reológico à medida que a argamassa é deformada. Após 15 minutos de mistura, a argamassa polimérica com combinação granulométrica da areia apresenta uma consistência (viscosidade e tensão de escoamento) superior, mas decorridos 60 minutos, a argamassa sem combinação granulométrica da areia passa ter uma viscosidade maior.

A Figura 53 ilustra o comportamento de deformação das argamassas em função da deformação. Ambas as argamassas da Figura 53(A) apresentaram um estágio I longo, isto é, em pequenas deformações, o material comporta-se como um sólido, apresentando deformação elástica linear. Nesse estágio, provavelmente as argamassas apresentariam problemas de fissuração ainda no estado fresco devido à recuperação elástica após a retirada do esforço. Além disso, por apresentarem um estágio II (deformação plástica/fluxo viscoso) curto, apresentariam dificuldades na aderência e no espalhamento após o lançamento (BETIOLI, 2007; CARDOSO, 2009)

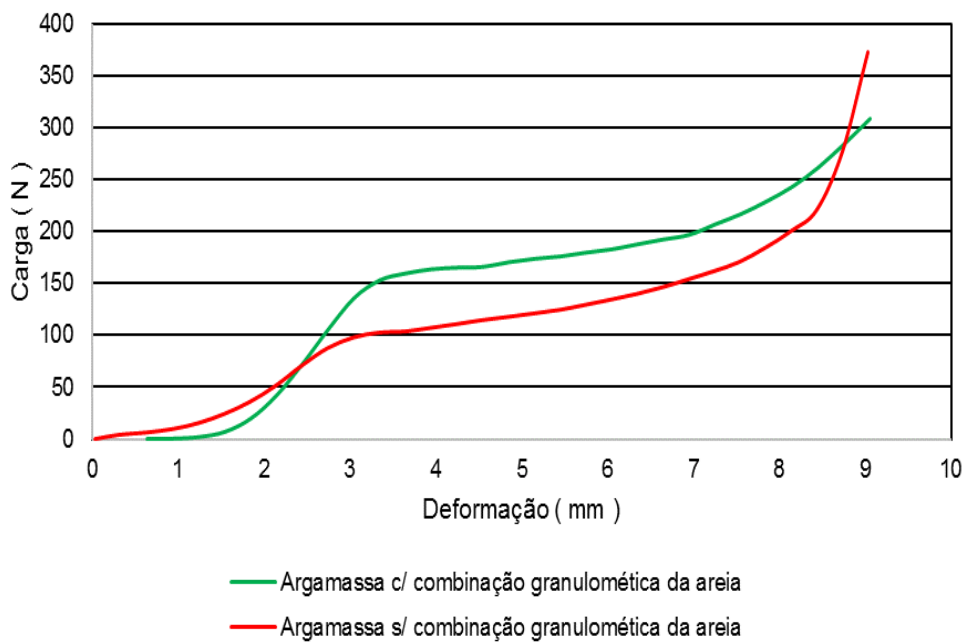
Essas características seriam um problema para argamassa de reparo, pois a fissuração permitiria a entrada de agentes agressivos na estrutura de concreto recuperada, e conforme diversos autores ratificaram a importância da aderência das argamassas de reparo (MORGAN, 1996; PENÃ, 2004)

Com 60 minutos após a mistura, as argamassas apresentaram um aumento na viscosidade, como pode ser observado nas Figuras 52 e 53. Isso fica perceptível pelo aumento dos níveis de carga necessários para a deformação em comparação com os 15 minutos após a mistura. Esse aumento ocorre, pois, neste período, a argamassa sofre secagem e fenômenos de coagulação devido à ocorrência das reações iniciais da pega do cimento, como dissolução do material anidro, aumento do pH, aumento da força iônica do meio e precipitação de etringita e formação do gel C-S-H, não havendo tempo suficiente para uma considerável formação de fases hidratadas ligantes (OLIVEIRA, STUART, *et al.*, 2000; CARDOSO, 2009)

Figura 52. Resultados das argamassas obtidos pelo *squeeze flow* à velocidade de deslocamento de 3 mm/s: (a) 15 minutos após a mistura; (b) 60 minutos após a mistura.



(A)



(B)

Fonte: Autor

4.7.3.2 Propriedades no Estado Fresco

Na tabela 31 são apresentadas algumas propriedades das argamassas otimizadas no estado fresco, onde nota-se que não houve uma diferença expressiva entre os resultados.

Tabela 31. Propriedades das argamassas otimizadas, no estado fresco.

Descrição	Propriedades		
	Densidade de massa (g/cm ³)	Teor de Ar incorporado (%)	Retenção de água (%)
Argamassa com combinação granulométrica da areia	1,93	12	99
Argamassa sem combinação granulométrica da areia	1,92	12	98

Fonte: O autor

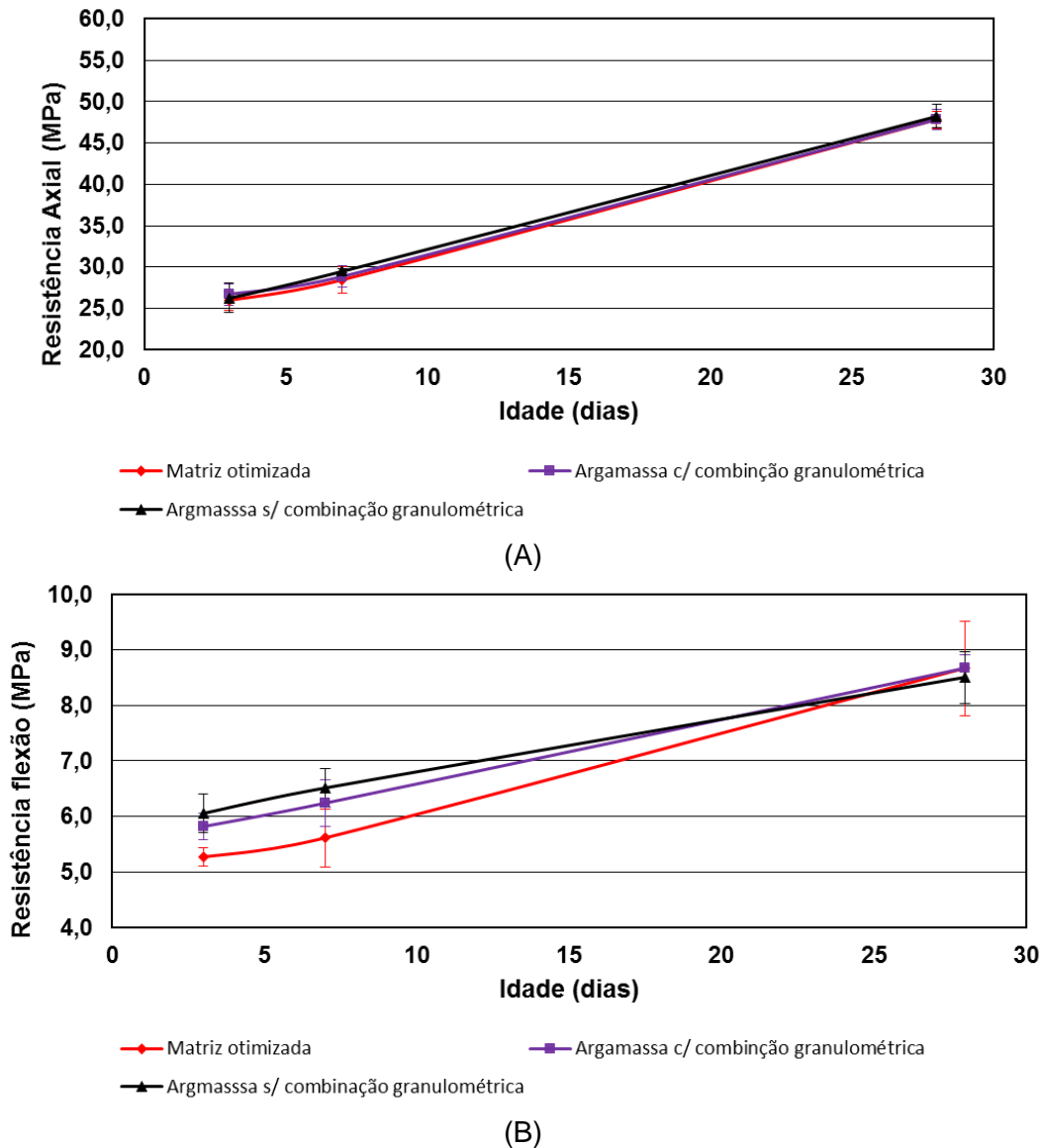
Os altos valores de retenção de água estão diretamente relacionados com a presença de éter celulose na formulação das argamassas, uma vez que o caráter hidrofílico desse polímero permite que sejam fixadas as moléculas de água na mistura, impedindo a sua saída por evaporação ou absorção pelos restantes materiais. Além disso, o filme polimérico formado pelas adições poliméricas cria uma barreira física, contribuindo para a retenção de água. Este comportamento resulta em uma cura interna muito vantajosa para as argamassas, reduzindo a necessidade de um período prolongado de cura úmida, além de contribuir para a diminuição da microfissuração da pasta, não só na superfície como nas zonas de interface, refletindo-se, também, numa melhoria das propriedades no estado endurecido (PETIT; WIRQUIM, 2013; SILVA, 2001; KOTOVIEZY, 2014; OHAMA, 1998).

4.7.3.3 Propriedades Mecânicas

O desempenho mecânico apresentado pela matriz e pelas argamassas é praticamente o mesmo, conforme pode ser observado na Figura 54. Assim, é possível afirmar que a distribuição granulométrica da areia não exerceu uma influência significativa, entretanto, seu efeito pode ter sido mascarado pelas adições poliméricas

e minerais, que contribuem para o acréscimo dessas propriedades (MEDREIROS; HELENE; SELMO, 2009; MOTA, 2016).

Figura 53. Resistência à compressão (A) axial e (B) à tração na flexão da matriz e argamassas otimizadas.



Fonte: O autor

O valor de resistência à compressão axial da argamassa otimizada atende aos requisitos propostos na Norma Europeia EN-1504 (“Produtos e Sistemas para a Proteção de Estruturas de Concreto – Definições, requisitos, controle de qualidade e avaliação de desempenho – Parte 3: Reparos Estruturais e não Estruturais”), que

preconiza que as argamassas de reparo estruturais tenham uma resistência a compressão maior que 30 MPa.

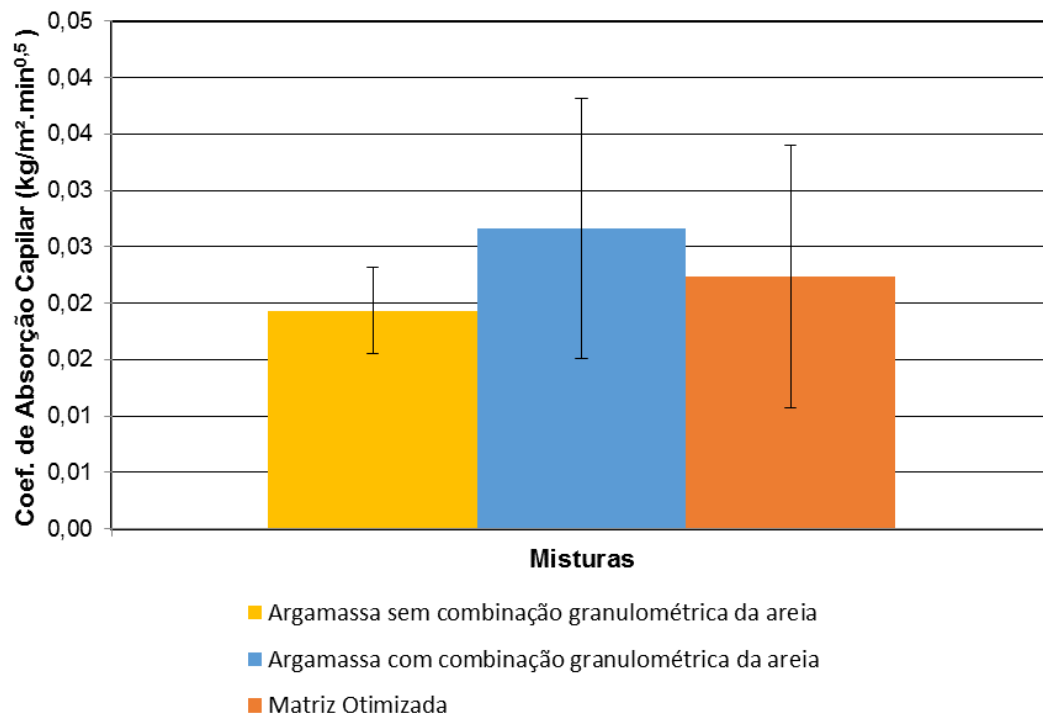
Os resultados apresentados na Figura 54 são satisfatórios, o que é atribuído, principalmente, às adições poliméricas, uma vez que diversos estudos (MEDREIROS; HELENE; SELMO, 2009; OHAMA; RAMACHANDRAN, 1996; PASCAL, ALLICHE; PILVIN, 2004; SILVA, 2001) ratificaram que matrizes com adições de látices poliméricas e éteres de celulose apresentam um aumento de suas resistências mecânicas. A ação benéfica dos polímeros na resistência à tração na flexão, é devida à formação de filme polimérico, principalmente na zona de transição da interface pasta-agregado, que é o elo fraco de resistência da argamassa (OHAMA, 1998; PASCAL, ALLICHE, PILVIN, 2004)

A resistência à tração é considerada uma importante característica que as argamassas de reparo devem apresentar, pois, quanto maior for esta resistência, maior será a capacidade do material em resistir às solicitações de tração impostas pela restrição do substrato. Por isto, existe um interesse em melhorar a resistência à tração nas argamassas para reparo (PENÃ, 2004).

A Figura 55 são apresentados os valores de coeficientes de absorção capilar da matriz e argamassas otimizadas.

Observa-se na Figura 55 que os resultados apresentaram valores de absorção próximos entre si. O modelo previa um coeficiente de absorção capilar de $0,274 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$, enquanto que experimentalmente obteve-se um coeficiente de $0,0223 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$, razoavelmente abaixo do que se esperava. Essa discrepância entre os valores previsto e medido provavelmente foi ocasionado pela diferença que houve no procedimento de ensaio entre as misturas que derivaram o polinômio de Scheffé e os da otimização, visto que, dentre as limitações dos conceitos fundamentais do modelo estatísticos, está o fato de não haver mudança no processo ou materiais, pois, pode comprometer o resultado.

Figura 54 Resultados de absorção capilar para as argamassas e matriz otimizadas.



Fonte (Autor)

5 CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que conceitos como reologia e empacotamento de partículas exercem um papel importante na formulação de matrizes cimentícias, além de apresentar um método eficiente para formulação de argamassas e concretos. Entretanto, os modelos estatísticos de mistura propostos neste trabalho são válidos para os mesmos materiais e processo de moldagem utilizados nos experimentos que os geraram.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, é possível concluir que:

- Os modelos conseguiram prever satisfatoriamente, de forma teórica, as propriedades das argamassas de reparo, obtidas experimentalmente, resultando em bom indicativo para sua potencialidade como um método de dosagem científico para argamassas;
- As proporções das matérias-primas utilizados neste trabalho influenciaram as propriedades das argamassas poliméricas;
- A adição de do polímero EVA na matriz cimentícia melhora o desempenho da matriz a resistência à flexão;
- A presença de éteres de celulose em matrizes cimentícias provocam acréscimo significativo na viscosidade e na tensão de escoamento das matrizes cimentícias tanto para altas e baixas taxas de cisalhamento;
- O polinômio de Scheffé mostrou-se uma ótima ferramenta para análise dos efeitos que cada matéria prima exerce em uma determinada propriedade das matrizes cimentícias estudadas;
- A distribuição granulométrica da areia influencia significativamente na reologia da matriz cimentícia;
- Existe um o teor ótimo de dispersante para uma completa dispersão, isto é, o teor mínimo com o qual a mistura atinge a mínima viscosidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido ao limitado período de tempo para o desenvolvimento deste trabalho (dois anos), e afim de contribuir com seu desenvolvimento futuro, são feitas as seguintes sugestões para pesquisas:

- Avaliar a durabilidade das argamassas de reparo;
- Testar o modelo para um número maior de variáveis;
- Comparar o modelo estatístico com outros modelos de formulação de argamassas consolidados no mercado;
- Avaliar como os éteres de celulose e as látices poliméricas afetam na pega do cimento Portland;
- Verificar a compatibilidade da argamassa de reparo com diversos substratos a fim de avaliar sua viabilidade

7 REFERÊNCIAS

ANAGNOSTOPOULOS, C. A. Effect of different superplasticisers on the physical and mechanical properties of cement grouts. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 162-168, 2014.

ASSAAD, J. J. Correlating water extraction to viscosity variations of injection grouts. **Construction and Building Materials**, v. 77, p. 74-82, 2015.

ASSAAD, J. J.; DAOU, Y. Cementitious grouts with adapted rheological properties for injection by vacuum techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 43-54, 2014.

BACIENSE, A.V.; MANHÃES, R.T.; ALEXANDRE, J.; XAVIER, G.C.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Utilização do planejamento experimental na incorporação do resíduo da indústria cerâmica em argamassa para obtenção da capacidade de retenção de água. **Cerâmica**, v. 54, p. 395-403, 2008.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete - A review. **Cement and Concrete Research**, Durban, May 2003.

BARBOSA, W. S. **Alteração do comportamento reológico da suspensão cimentícia aplicada sobre substratos poros**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

BARNES, A. H.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. F. R. S. **An Introduction to Rheology**. 2. ed. New York: Elsevier, 1989.

BEELDENS, A. et al. From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer-modified concrete. **Materials and Structures**, v. 38, p. 601-607, July 2005.

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

BRAS, A; GIÃO, R.; LÚCIO, V.; CHASTRE, C. Development of an injectable grout for concrete repair and strengthening. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 185-195, 2013.

BURGOS, G. R.; ALEXANDROU, A. N.; ENTOV, V. On the determination of yield surfaces in Herschel-Bulkley fluids. **Journal of Rheology**, v. 43, p. 463-483, 1999.

CAMPITELI, C. V.; MASSARETTO, R.; RODRIGUES, T. P. **Dosagem experimental de argmassas mistas a partir de cal virgem moída.** Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, I. Goiânia, p. 73-82, ANTAC. 1995.

CARDOSO, A. F. **Método de Formulação de Argamassas de Revestimento Baseado em Distribuição Granulométrica e Comportamento Reológico, Tese de Doutorado.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Rheological behaviour of mortars under different squeezing rates. **Cement and Concrete Research**, 2009.

CARDOSO, F. A.; PILLEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Caracterização Reológica de argamassas pelo Método de Squeeze –Flow. **VI SBTA**, Florianópolis, maio 2005.

CARNEIRO, A. M. P.; CINCOTTO, M. A. Dosagem de argamassas através de curvas granulométricas. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, São Paulo, 1999.

CASTRO, A. L. **Aplicação de concretos reológicos na tecnologia de concretos de alto desempenho.Tese.** Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2007.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. B. L.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil - Revisão. **Cerâmica**, v. 57, p. 63-75, 2011.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures, Designs, models, and The analysis of mixture data.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 1981.

COSTA, M. R. M. **Análise Comparativa de argamassas colantes de mercado através de parâmetros reológicos..** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Tese. São Paulo. 2006.

COSTA, V. M. D. A. **Argamassa de Reparo para uma estrutura de concreto carbonato.** Universidade da Amazônia - UNAMA. [S.I.]. 2013.

DAMINELI, B. L. **Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas.** Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214-219, Outubro 1980.

DESTEFANI, A. Z.; HOLANDA, J. N. F. Utilização do planejamento experimental em rede simplex no estudo de resíduo de rocha ornamental como filler para obtenção de máxima compacidade. **Cerâmica**, v. 57, p. 491- 498, 2011.

DIAS, C. M. R. **Fibrocimento com gradação funcional, Tese (Doutorado)**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

FÁBIO A. CARDOSO, JOHN, V. M. J.; PILLEGGI, R. G. Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 748-753, Maio 2009.

FUNK, J. E.; DINGER, R. D. Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing. [S.l.]: Springer Science Business Media, 1994.

GALVÃO, S. P. **Estudo Microestrutural de pastas de cimento modificadas por emulsões de base acrílica e acrílica estirenada. Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2010.

GAO, J.M.; QIAN, C.X.; WANG, B.; MORINO, K. et al. Experimental study on properties of polymer-modified cement mortars with silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 41-45, 2002.

GOMES, A. D. O.; NEVES, C. M. M. Proposta de método de dosagem racional de argamassas contendo argilominerais. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 2, p. 19-30, abr/jun 2002.

HASSAN, K. E.; BROOKS, J. J.; AL-ALAWI, L. Compatibility of repair mortars with concrete in a hot-dry environment. **Cement & Concrete Composites**, n. 23, p. 93-101, 2000.

JÚNIOR, R. M.; SELMO, S. M. D. S. Aderência de argamassas de reparo de estruturas de concreto. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, 2007.

KHAYAT, K. H. Viscosity-Enhancing Admixtures for Cement-Based Materials - An Overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 171-188, 1998.

KNAPEN, E.; GEMERT, D. V. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 6-13, 2009.

KOTOVIEZY, L. A. M. **Desempenho de composições de argamassas colantes formuladas em laboratório com ênfase no efeito da cura térmica segundo a NBR 14081-4, Dissertação**. Universidade Federal do Paraná. [S.l.]. 2014.

LARRAD, F. D.; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures/ Matériaux et Constructions**, v. 31, p. 494-498, 1998.

LATORRE, P. E. V. **ESTUDO DE ARGAMASSAS PARA REPAROS DE ESTRUTURAS DE CONCRETO SUJEITAS À ABRASÃO, EM LOCAIS COM UMIDADE ELEVADA**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2002.

MA, H.; LI, Z. Microstructures and mechanical properties of polymer modified mortars under distinct mechanisms. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 579-587, 2013.

MCGEARY, R. K. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, p. 513-522, 1961.

MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P.; SELMO, S. Influence of EVA and acrylate polymers on some mechanical properties of cementitious repair mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 2527-2533, 2009.

MORGAN, D. R. Compatibility of concrete repair materials and systems. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 1, p. 57-67, 1996.

MOTA, D. A. **INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MATERIAIS POZOLÂNICOS NA CORROSIBILIDADE DO CONCRETO ARMADO, ANALISADA POR MEIO DO POTENCIAL DE CORROSÃO E RESISTIVIDADE ELÉTRICA**. Dissertação, Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana, Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2016.

NGUYEN, V.-H.; REMOND, S.; GALLIAS, J.-L. Influence of cement grouts composition on the rheological behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 292-300, 2011.

OHAMA, Y. Polymer-based admixtures. **Cement and Concrete composites**, v. 20, p. 189-212, 1998.

OHAMA, Y.; RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete Admixtures Handbook**. 2. ed. [S.l.]: William Andrew, 1996. 558-656 p.

OHAMA, Y.; RAMACHANDRAN, V. S. Polymer-Modified Mortars and Concretes. 2. ed. [S.l.]: Concrete Admixtures Handbook, 1996. p. 558-656.

OLIVEIRA, I. R. D. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas - Princípios e Aplicações em processamento Cerâmico**. 18. ed. [S.l.]: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PASCAL, S.; ALLICHE, A.; PILVIN, P. Mechanical behaviour of polymer modified mortars. **Materials Science and Engineering A**, v. 380, p. 1-8, 2004.

PATURAL, L.; MARCHAL, P.; GOVIN, A.; GROSSEAU, P.; RUOT, B.; DEVÈS, O. Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 46-55, 2011.

PENÃ, M. R. G. **Estudo da Fissuração Associada à Retração em Argamassas para Reparo em Estruturas de Concreto**. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Dissertação. São Paulo. 2004.

PEREIRA, T. A. C. **Concreto auto-adensável, de alta resistência, com baixo consumo de cimento Portland e com adições de fibras de lã de rocha ou poliamida**. Tese Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, SP. 2010.

PETIT, J. Y.; WIRQUIM, E. Evaluation of various cellulose ethers performance in ceramic tile adhesive mortars. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 40, p. 202-209, 2013.

PHAN, T. H.; CHAOUICHE, M.; MORANVILLE, M. Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1807-1813, 2006.

PILEGGI, R. G. **Efeito da distribuição granulométrica sobre comportamento reológico de concretos refratários**. Universidade Federal de São Carlos, Dissertação. São Paulo. 1996.

PINTO, S. D. A. **CORRELAÇÕES ENTRE ENSAIOS DE PENETRAÇÃO DE CLORETOS E ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO USO DE SÍLICA ATIVA NA DURABILIDADE DO CONCRETO ARMADO**. Dissertação, Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana, Universidade Federal da Bahia. Salvador-BA. 2016.

POURCHEZ, J. et al. HEC influence on cement hydration measured by conductometry. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1777-1780, Junho 2006.

POURCHEZ, J.; GROSSEAU, P.; RUOT, B. Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 179-188, 2010.

RAMLI, M.; TABASSI, A. A. Effects of polymer modification on the permeability of cement mortars under different curing conditions: A correlational study that includes

pore distributions, water absorption and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 28, p. 561-570, 2012.

REBMANN, M. S. **DURABILIDADE DE CONCRETOS ESTRUTURAIS COM BAIXO CONSUMO DE CIMENTO PORTLAND E ALTA RESISTÊNCIA**. Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2011.

REIS, J. F. A. **Determinação de parâmetros reológicos de concretos através do ensaio de abatimento de tronco de cone modificado: Estudo de Caso**. UNESP. [S.I.]. 2008.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2010.

RIBEIRO, J. L. S. **Contribuição para avaliação da compatibilidade eletroquímica entre argamassas de reparo e concreto carbonatado**. Universidade de São Paulo. [S.I.]. 2009.

RIPPER, T.; SOUZA, V. C. M. D. **Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto**. 1^o. ed. [S.I.]: PINI, 1998.

ROY, D. M.; SCHEETZ, B. E.; SILSBEE, M. R. Processing of optimized cements and concretes via particle packing. **Journal of Materials Education**, 1993.

SANTOS, W. J. D. **Argamassa de Alto Desempenho**. Universidade Federal de Juiz de Fora, Dissertação. Juiz de Fora. 2011.

SANTOS, W. J. D. **Desenvolvimento de Metodologia de Dosagem de Argamassas de Revestimento e Assentamento**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, Tese. [S.I.]. 2014.

SELMO, S. M. D. S. **Dosagem de Argamassas de Cimento Portland e Cal para Revestimento Externo de Fachada**. Universidade de São Paulo, Dissertação. São Paulo. 1989.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanosílica e dispersante policarboxílico. **Revista Matéria**, v. 15, p. 12-20, 2010.

SHAH, Z. **Efeito de tensoativos na polimerização em emulsão**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. [S.I.]. 2012.

SILVA, A. P.; SEGADÃES, A. M.; DEVEZAS, T. C. Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina. **Cerâmica**, v. 50, p. 345-354, 2004.

SILVA, D. A. **Efeitos dos polímeros HEC E EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland. Tese.** Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina. 2001.

SNEE, R. D.; MARQUARDT, D. W. Screening Concepts and Designs for Experiments with Mixtures. **Technometrics**, v. 18, p. 19-29, Fevereiro 1976.

TANNER, R. I. **Engineering rheology**. 2. ed. New York: Oxford, University Press, 2002.

VASQUEZ, A. M. A. **Estudo das propriedades reológicas de polipropilenos em fluxos de cisalhamento e fluxos elongacionais. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais).** Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

VOGT, C. **Influence of ultrafine particles on concrete properties and application to concrete mix design.** School of Architecture and the Built Environment, Divison of Concrete Structures. Stockolm, Sweden. 2010.

WALLEVIK, O. H.; WALLEVIK, J. E. Rheology as tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1279-1288, 2011.

WYRZYKOWSKI, M. et al. Pore structure of mortars with cellulose ether additions – Study of the air-void structure. **Cement & Concrete Composites**, v. 62, p. 117-124, 2015.

YAHIA, A. Effect of solid concentration and shear rate on shear-thickening response of high-performance cement suspensions. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 517-521, 2014.

ZHANG, M.-H. et al. Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1700-1707, 2010.

ANEXO A

Figura A.1. Polinômio de Scheffé da equação 35 obtido através software *Design Expert*®

Final Equation in Terms of U_Pseudo Components:

$$\begin{aligned} \text{Tensão de Escoamento} = & \\ & +13,85 * A \\ & +3,90 * B \\ & -896,74 * C \\ & -9,98 * D \\ & +235,62 * E \\ & +62,41 * F \end{aligned}$$

The equation in terms of coded factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. By default, the high levels of the factors are coded as +1 and the

Figura A.2. Polinômio de Scheffé da equação 35 obtido através software *Design Expert*®

Final Equation in Terms of Actual Components:

$$\begin{aligned} \text{Viscosidade} = & \\ & +4,14587 * \text{Cimento} \\ & +11,44698 * \text{Silica ativa} \\ & +497,42467 * \text{MHEC} \\ & +26,22337 * \text{PVA} \\ & -37,97730 * \text{Dispersante} \\ & -10,34682 * \text{Água} \end{aligned}$$

The equation in terms of actual factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. Here, the levels should be specified in the original units for each factor. This equation should not be used to determine the relative impact of each factor because the coefficients are scaled to accommodate the units of each factor and the intercept is not at the center of the design space.

Figura A.3. Polinômio de Scheffé da Tabela 21 obtido através software Design Expert®

Final Equation in Terms of U_Pseudo Components:

$$\begin{aligned} \text{Tensão de Escoamento} = & \\ & -5127,17 * A \\ & +19,11 * B \\ & -3930,42 * C \\ & +555,81 * D \\ & +83,33 * E \\ & +32,73 * F \\ & +1526,32 * AB \\ & +4927,52 * AC \\ & +55861,13 * AD \\ & +2024,03 * AE \\ & +16020,96 * AF \\ & +4834,14 * BC \\ & -764,13 * BD \\ & +0,000 * BE \\ & +0,000 * BF \\ & +0,000 * CD \\ & +0,000 * CE \\ & +0,000 * CF \\ & +0,000 * DE \\ & +0,000 * DF \\ & +0,000 * EF \end{aligned}$$

The equation in terms of coded factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. By default, the high levels of the factors are coded as +1 and the low levels of the factors are coded as -1. The coded equation is useful for identifying the relative impact of the factors by comparing the factor coefficients.

Figura A.4. Polinômio de Scheffé da Tabela 21 obtido através software Design Expert®

Final Equation in Terms of U_Pseudo Components:

$$\begin{aligned} \text{Viscosidade} = & \\ & -60,18 * A \\ & +0,50 * B \\ & -97,35 * C \\ & +2,59 * D \\ & +3,88 * E \\ & +1,92 * F \\ & +17,14 * AB \\ & +59,42 * AC \\ & +673,24 * AD \\ & +39,45 * AE \\ & +192,78 * AF \\ & +101,44 * BC \\ & +0,52 * BD \\ & +0,000 * BE \\ & +0,000 * BF \\ & +0,000 * CD \\ & +0,000 * CE \\ & +0,000 * CF \\ & +0,000 * DE \\ & +0,000 * DF \\ & +0,000 * EF \end{aligned}$$

The equation in terms of coded factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. By default, the high levels of the factors are coded as +1 and the low levels of the factors are coded as -1. The coded equation is useful for identifying the relative impact of the factors by comparing the factor coefficients.

Figura A.5. Proporção otimizada obtido através software Design Expert®

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Cimento	is in range	0,6	0,667	1	1	3
B:Silica ativa	is in range	0	0,09	1	1	3
C:MHEC	is in range	0	0,0025	1	1	3
D:PVA	is in range	0	0,008	1	1	3
E:Dispersante	is in range	0,003	0,006	1	1	3
F:Água	is in range	0,29	0,32	1	1	3
Viscosidade	maximize	0,04	0,7	1	1	4
Tensão de Escoame	minimize	0,5	8	1	1	3
Absorção de água	minimize	0,183	0,491	1	1	3
Resistência à tração	maximize	3,7	12,5	1	1	3
Resistência à compr	maximize	27,2	64,6	1	1	4

Solutions

Number	Cimento	Silica ativa	MHEC	PVA	Dispersante	Água	Viscosidade
1	<u>0,667</u>	<u>0,031</u>	<u>0,001</u>	<u>0,008</u>	<u>0,003</u>	<u>0,290</u>	<u>0,464</u>
2	0,667	0,030	0,001	0,008	0,004	0,290	0,452

Tensão de Escoame Absorção de Resistência à tração n Resistência à Desirability

<u>2,667</u>	<u>0,274</u>	<u>11,606</u>	<u>50,971</u>	<u>0,703</u>	<u>Selected</u>
2,584	0,273	11,992	49,875	0,699	