

**ESTUDO REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND  
MODIFICADAS COM POLÍMERO SUPERABSORVENTE E NANO  
PARTÍCULAS DE SÍLICA**

**LIVIA BORBA AGOSTINHO**

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

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

**ESTUDO REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND MODIFICADAS COM POLÍMERO  
SUPERABSORVENTE E NANO PARTÍCULAS DE SÍLICA**

**LIVIA BORBA AGOSTINHO**

**ORIENTADORA: EUGÊNIA FONSECA DA SILVA**

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

**PUBLICAÇÃO: E.DM-003A/17**

**BRASÍLIA/DF: MARÇO - 2017**

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

**ESTUDO REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**  
**MODIFICADAS COM POLÍMERO SUPERABSORVENTE E NANO**  
**PARTÍCULAS DE SÍLICA**

**LIVIA BORBA AGOSTINHO**

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

**APROVADA POR:**

---

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

---

**Elton Bauer, DSc. (ENC-UnB)**  
**(Examinador Interno)**

---

**Roberto César de Oliveira Romano DSc. (USP)**  
**(Examinador Externo)**

**BRASÍLIA/DF, 10 DE MARÇO DE 2017.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

AGOSTINHO, LIVIA BORBA

Estudo Reológico De Pastas De Cimento Contendo Polímero Superabsorvente E Nano Partículas De Sílica [Distrito Federal] 2017.

xxi, 128p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2017).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1.Reologia

3.Nanosílica

I. ENC/FT/UnB

2.Polímero superabsorvente

4.Calorimetria

II. Título (Mestre)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGOSTINHO, L. B. (2017). Estudo reológico de pastas de cimento contendo polímero superabsorvente e nano partículas de sílica. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-003A/17, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 128p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Livia Borba Agostinho.

TÍTULO: Estudo reológico de pastas de cimento contendo polímero superabsorvente e nano partículas de sílica.

GRAU: Mestre

ANO: 2017

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

---

Livia Borba Agostinho

Rua Maria Dória Cunha, 83 Apto 401, Bairro Jardim Finotti

38408-080 Uberlândia – MG – Brasil

[liviaorbagostinho@gmail.com](mailto:liviaorbagostinho@gmail.com)

Aos meus pais Paulo e Sonia, e ao meu marido Leandro  
por acreditarem nos meus sonhos e também  
se esforçarem para que eles se realizem.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelo milagre da vida.

Aos meus pais, pelo amor e apoio incondicional, por curtirem cada conquista minha, por acreditarem em meus sonhos e por serem esse maravilhoso exemplo de vida.

Ao meu marido Leandro, pelo seu amor, paciência e companheirismo. Obrigada por ceder tantas vezes e por entender que minha paixão pela docência depende desse trabalho. Também à sua família, que torceram por mim.

À minha querida orientadora Eugênia, pela humildade e paciência em compartilhar um pouco de seu conhecimento e me guiar nessa estrada tortuosa sempre com muita dedicação e felicidade, obrigada por desde o primeiro dia confiar em mim e obrigada por me contagiar com sua paixão por ensinar.

Aos meus tios Fausto e Alani e ao meu primo Marcelo e sua esposa Ana Maria, pela acolhida durante o período de minha estadia em Goiânia.

A minha família que sempre me apoiou e incentivou, em especial as minhas primas (quase irmãs) Simone e Marcela pelas longas e confortantes conversas.

Ao Alexandre de Castro (Furnas), pela paciência no laboratório e longas e produtivas conversas com grande teor científico sobre reologia e estatística, sem elas, boa parte desse trabalho não poderia ter sido escrito. Obrigada pela coorientação neste trabalho.

À Daiane Cupertinho e Luciana Faria (Furnas) pelas várias horas de discussões em busca de novas respostas que mesmo esclarecedoras, só gerariam novas perguntas. Sem vocês não haveriam tantas respostas e sim, somente perguntas.

Aos técnicos Silvio e Solanda de Oliveira (Furnas), pela presteza e bom humor sempre na execução dos ensaios. E a toda a equipe de Furnas Centrais Elétricas de Aparecida de Goiânia pelo apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Estrutura e Construção Civil da Universidade de Brasília e todo o seu corpo docente, pela excelência em transmitir conhecimento.

À Furnas Centrais Elétricas, pela oportunidade de trabalhar em seus laboratórios, disponibilizando tempo, excelentes profissionais e suas instalações.

Aos meus amigos, não vou citar nomes para não ser injusta caso esqueça alguém, por perdoarem minha ausência nesse período de busca de conhecimento.

Aos meus colegas do PECC, pelo companheirismo, em especial ao Manoel Alejandro pelas produtivas discussões acadêmicas que ajudaram esse trabalho tomar forma, mesmo antes dele nascer, ao Paulo Francinete, por compartilhar resultados de suas pesquisas para auxiliar na interpretação de resultados e a Franciele, por seu apoio durante essa jornada.

Um muito obrigado especial à Maria Claudia, por ser sempre a amiga para todas as horas, obrigada pelos conselhos para a vida e para a vida de pós-graduando.

A Universidade Federal de Uberlândia, que no primeiro semestre do curso de mestrado, possibilitou a redistribuição de disciplinas, quando ainda era docente substituta, para que eu pudesse iniciar esse trabalho.

Ao prof. Ole Mejlhede Jensen pela doação do polímero superabsorvente utilizado nesta pesquisa, assim como às empresas: CIPLAN pela doação do cimento, a AKZONOBEL, pela doação da nanosílica coloidal e a BASF pela doação do aditivo superplastificante utilizados nesse trabalho.

À FAP-DF pela concessão de bolsa de estudos e acesso a eventos científicos. Investir em educação no Brasil atualmente é um ato de coragem.

“Para ter algo que você nunca teve, é preciso fazer algo que você nunca fez. ”

(Chico Xavier)

“Leve na sua memória para o resto de sua vida as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vencer as provas e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo”.

(Chico Xavier)

## **RESUMO**

### **ESTUDO REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND MODIFICADAS COM POLÍMERO SUPERABSORVENTE E NANO PARTÍCULAS DE SÍLICA**

**Autor: Livia Borba Agostinho**

**Orientadora: Eugênia Fonseca da Silva**

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

**Brasília, março de 2017**

Esse trabalho trata do uso da técnica da reometria rotacional (ensaios de fluxo e ensaios oscilatório) para a determinação de parâmetros reológicos de pastas de cimento Portland de alta resistência ao longo do tempo. O estudo foi feito em pastas de cimento modificadas com polímero superabsorvente e nanosílica. O projeto experimental foi feito utilizando dois teores de polímero superabsorvente (0,15% e 0,30%) e de nanosílica (1% e 2%) além da referência e das pastas híbridas. O teor de 1,2% de aditivo superplastificante foi constante para todas as misturas, sendo mantido baixo para que não houvesse interferência na determinação das propriedades reológicas no decorrer do tempo. A relação a/c utilizada no presente estudo foi constante de 0,4 para que fosse possível a realização de todos os ensaios propostos, respeitando a limitação do equipamento. Os resultados mostram que o ensaio de fluxo é satisfatório para a determinação das propriedades reológicas, principalmente a viscosidade. Para a determinação da tensão de escoamento partindo dos dados de fluxo rotacional, é necessária a utilização de um modelo reológico, que nesse trabalho foi utilizado Hershel-Bulkley. Com relação à determinação da tensão de escoamento a partir de dados oscilatórios, mesmo sem o consenso da melhor metodologia a ser utilizada, apresentou resultados coerentes, porém ainda necessitando maiores estudos para aperfeiçoamento da determinação dos pontos corretos de tangência à curva  $G'$  por taxa de deformação, que permita a correta determinação da tensão inicial de escoamento do fluido. O PSA tem leve influência sobre as propriedades reológicas, já a presença de nanosílica provoca grandes alterações tanto na viscosidade quanto na tensão de escoamento das pastas estudadas. As pastas contendo 2% de NS apresentaram resultados de viscosidade e principalmente tensão de escoamento muito superiores às demais misturas. Para as pastas contendo 2% de NS, a presença do PSA causou leves reduções (menor que 10%) nas propriedades reológicas, colocando em dúvida o teor de absorção do PSA quando em contato com adições minerais.

## **ABSTRACT**

### **STUDY OF PORTLAND PASTES MODIFIED WITH POLYMER SUPERABSORBENT AND NANO PARTICLES OF SILICA**

**Author: Livia Borba Agostinho**

**Supervisor: Eugênia Fonseca da Silva**

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

**Brasília, march of 2017**

This work deals with the use of rotational rheometry (flow and oscillatory tests) for the determination of rheological parameters over time. The study was made in Portland cement pastes of high resistance modified with superabsorbent polymer and nanosilica. The experimental design was done using two superabsorbent polymer contents (0.15% and 0.30%) and nanosilica (1% and 2%) besides reference and hybrid pastes. The content of 1.2% of superplasticizer additive was constant for all the mixtures, being kept low so that there was no interference in the determination of rheological properties over time. The w/b ratio used in the present study was constant of 0.4 so that it was possible to perform all the proposed tests, respecting the limitation of the equipment. The results show that the flow test is satisfactory for the determination of rheological properties, mainly viscosity. For the determination of the yield stress from the rotational flow data, it is necessary to use a rheological model, which in this work was used Hershel-Bulkley. Due to the determination of the yield stress from oscillatory data, even without the consensus of the best methodology to be used, it presented coherent results, but still requiring further studies to improve the determination of the correct points of tangency to the  $G'$  curve by deformation rate, allowing the correct determination of the initial yield stress of fluid flow. The PSA has slight influence on the rheological properties, since the presence of nanosilica causes large changes in both the viscosity and the yield stress of the pastes studied. The pastes containing 2% of NS showed viscosity results and mainly yield stress much higher than the other mixtures. For the pastes containing 2% of NS, the presence of SAP caused slight reductions (less than 10%) in the rheological properties, casting doubt on the absorption of SAP when in contact with mineral additions.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	MOTIVAÇÃO DA PESQUISA .....	3
1.2	OBJETIVOS .....	4
1.2.1	Objetivo geral.....	4
1.2.2	Objetivos específicos.....	4
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	CONCEITOS DE REOLOGIA .....	7
2.1.1	Propriedades reológicas.....	11
2.2	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS .....	13
2.2.1	Ensaio de Fluxo .....	15
2.2.2	Ensaio Oscilatório .....	16
2.3	IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	19
2.4	POLÍMERO SUPERABSORVENTE (PSA) .....	22
2.4.1	Mecanismo de atuação .....	23
2.4.2	Influência do PSA nas propriedades reológicas.....	25
2.5	NANOSÍLICA .....	27
2.6	CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO ISOTÉRMICA .....	31
2.7	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	36
3.2	CONTRIBUIÇÕES DESSA PESQUISA.....	38
3.3	MATERIAIS.....	39
3.3.1	Cimento .....	39
3.3.2	Aditivo Superplastificante (SP).....	41

3.3.3	Polímero Superabsorvente (PSA).....	42
3.3.4	Nanosílica (NS).....	42
3.4	MÉTODOS .....	43
3.4.1	Preparo das amostras e sequência de realização dos ensaios .....	45
3.4.2	Ensaio de Fluxo .....	47
3.4.3	Ensaio Oscilatório .....	51
3.4.4	Estudo Reológico .....	54
3.5	CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO ISOTÉRMICA .....	54
3.5.1	Preparo e execução do ensaio.....	55
4	ANÁLISES E RESULTADOS .....	60
4.1	ESTUDO REOLÓGICO.....	60
4.1.1	Apresentação dos resultados .....	60
4.1.2	Análise de Variância (ANOVA) .....	65
4.1.3	Superfícies de Resposta.....	68
4.1.4	Ensaio de Fluxo .....	73
4.1.5	Ensaio Oscilatório .....	80
4.2	ENSAIOS CALORIMÉTRICOS .....	87
5	CONCLUSÕES.....	90
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS.....	93
	APÊNDICE A .....	97
A.1	ESTUDO PILOTO .....	97
A.1.1	Escolha do Aditivo Superplastificante .....	98
A.1.2	Determinação do teor de SP e relação a/c .....	100
	APÊNDICE B .....	104
B.1	CURVAS DE FLUXO.....	104

B.2 RESULTADOS DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS obtidos pelos ensaios  
DE FLUXO 123

APÊNDICE C ..... 125

C.1 DADOS OBTIDOS PELOS ENSAIOS OSCILATÓRIOS ..... 125

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo proposto por Newton para definição da viscosidade.....	7
Figura 2.2 - Classificação dos Fluidos .....	8
Figura 2.3 - Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante e (6) dilatante com tensão de escoamento .....	9
Figura 2.4 - Comportamento reológico dos fluidos não-newtonianos dependentes do tempo e sua área de histerese. ....	10
Figura 2.5 - Representação esquemática da perturbação causada pela presença de partículas e/ou aglomerados imersas entre as linhas de fluxo do líquido sob cisalhamento: (a) linhas de fluxo no líquido; (b) perturbação causada pela presença de uma partícula com pequeno diâmetro; (c) perturbação causada por uma partícula com maior diâmetro e (d) perturbação causada por um aglomerado de pequenas partículas. ....	11
Figura 2.6 - Tipos de geometria dos reômetros rotacionais: a) cilindros coaxiais, b) cone-placa e c) placas paralelas .....	14
Figura 2.7 – Representação esquemática do reômetro AR-G2, utilizado no presente trabalho. ....	14
Figura 2.8 - Ilustração esquemática dos tipos de ensaio do reômetro rotacional de placas paralelas: a) ensaio de fluxo, b) ensaio oscilatório.....	14
Figura 2.9 - Ilustração ensaio de fluxo. ....	16
Figura 2.10 - Esquema ilustrativo do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta, em fase e defasada. ....	17
Figura 2.11 - Ilustração do ensaio de varredura de deformação ao longo do tempo (a), e método de determinação da deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear .....	18
Figura 2.12 - Reografia da diferença de comportamento entre pasta de cimento, argamassa e concreto com o aumento da adição de aditivo superplastificante, onde $\tau_0$ : tensão de escoamento e $\mu$ : viscosidade plástica .....	21
Figura 2.13 - Representação de uma partícula de PSA, a base de ácido poliacrilato, seca e inchada, após absorção de água.....	22
Figura 2.14 - Aspecto dos polímeros com amplitude de 100x: a) polimerização por solução ou polimerização em gel, b) polimerização por suspensão inversa.....	23

Figura 2.15 - Representação esquemática da evolução do PSA em função do tempo em um material cimentício: (a) primeiros 5 minutos - dispersão homogênea de partículas de cimento, água, PSA e agregado; (b) de 5 a 10 minutos - o PSA alcançou a absorção final; (c) após 7 dias - a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece	24
Figura 2.16 - Relação entre o tamanho e a área superficial da partícula.....	28
Figura 2.17 - Representação esquemática dos efeitos da adição de nanossílica em concretos e argamassas.....	29
Figura 2.18 - Representação gráfica da curva de evolução de calor gerada durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento.....	31
Figura 3.1 - Organograma do programa experimental.....	36
Figura 3.2 - Matriz de dosagem experimental.....	37
Figura 3.3 - Distribuição granulométrica do cimento CPV ARI utilizado nessa pesquisa.....	41
Figura 3.4 - Reômetro rotacional AR G2.....	43
Figura 3.5 – Características da geometria utilizada para essa pesquisa: a) Placa superior ranhurada; b) Placa inferior como adesivo texturizado; c) raio da placa (R) e distância entre placas (h); d) Detalhe do anel de proteção com uma lâmina de água utilizado nos ensaios de varredura de tempo.....	45
Figura 3.6 - Processo de pesagem dos materiais: a) pesagem do cimento b) pesagem dos elementos líquidos e identificação c) pesagem do PSA.....	46
Figura 3.7 - Processo de mistura das pastas: a) mistura manual; b) misturador mecânico.....	46
Figura 3.8 - Esquema de varredura da taxa de cisalhamento de um ensaio de fluxo.....	47
Figura 3.9 - Representação dos resultados do ensaio de fluxo, das rampas a serem descartadas e dos valores escolhidos para análise da tensão inicial de escoamento e viscosidade das misturas.....	48
Figura 3.10 - Teste de modelo reológico que melhor se adapta aos dados obtidos.....	49
Figura 3.11 - Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento mostrando a estabilização da viscosidade a altas taxas.....	50
Figura 3.12 - Imagem da tela do programa computacional <i>TRIOS</i> que mostra como foi feita a análise para obtenção dos valores de tensão de escoamento no ensaio de fluxo.....	50
Figura 3.13 - Gráfico resultante do ensaio de varredura de deformação, com a curva de derivada de $G'$ pelo tempo e ponto de cruzamento de $G'$ e $G''$ .....	52
Figura 3.14 - Metodologia para determinação da tensão de escoamento de espumas utilizada por Rouyer; Cohen-Addad, Hohler (2005).....	52

Figura 3.15 - Metodologia para obtenção da tensão de escoamento partindo do cruzamento das retas tangentes no ponto de derivada igual a 0 e de derivada igual a $tg(-40^\circ)$ (Metodologia Onset). .....	53
Figura 3.16 - Pastas em repouso entre ensaios. ....	54
Figura 3.17 - Vista geral do calorímetro por condução isotérmica. ....	55
Figura 3.18 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio: a) pesagem do cimento; b) Pesagem do PSA; c) Pesagem do conjunto ampola e seringas; d) colocação dos elementos líquidos nas seringas; e) Conjunto pesado com os elementos líquidos; f) Colocação do conjunto ampola e seringas dentro do calorímetro por condução isotérmica.....	56
Figura 3.19 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio externo: a) pesagem da ampola; b) introdução da pasta na ampola; c) realização do lacre da ampola.....	57
Figura 3.20 - Resultados de calorimetria das pastas REF e PSA30 NS2 misturadas dentro e fora do calorímetro.....	58
Figura 3.21 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio: a) pasta REF com mistura INTERNA; b) pasta REF com mistura EXTERNA c) pasta PSA30 NS2 com mistura INTERNA d) pasta PSA30 NS2 com mistura EXTERNA.....	58
Figura 4.1 - Correlação dos dados obtidos pelos ensaios de fluxo e pelos ensaios oscilatórios de varredura de deformação, calculados pelo ponto “onset” e para $G' = G''$ .....	61
Figura 4.2 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo.....	62
Figura 4.3- Resultados médios de tensão de escoamento para o traço de referência e os traços contendo diferentes teores de PSA obtidos: (a) pelas rampas de ida e (b) pelas rampas de volta. ....	63
Figura 4.4 - Valores de viscosidade obtidos pelos ensaios de fluxo e respectivos desvios padrão. ....	64
Figura 4.5 - Valores de tensão inicial de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo e respectivos desvios padrão. ....	65
Figura 4.6 - Gáfcico de Pareto que permite visualizar os efeitos do tempo, PSA e NS com maior significancia na análise de variância da viscosidade. ....	67
Figura 4.7 - Gáfcico de Pareto que permite visualizar os efeitos do tempo, PSA e NS com maior significancia na análise de variância da tensão de escoamento.....	68
Figura 4.8 - Superfícies de resposta para viscosidade. ....	69
Figura 4.9 - Superfícies de resposta para Tensão de escoamento. ....	70

Figura 4.10 - Agrupamento pelo teste de Duncan com relação à viscosidade das pastas analisadas.....	72
Figura 4.11 - Agrupamento pelo teste de Duncan com relação à tensão de escoamento das pastas analisadas.....	72
Figura 4.12 – Resultados de viscosidade determinado pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 0,15% e 0,30% de PSA e a REF ao longo do tempo. ....	74
Figura 4.13 - Dados de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 0,15% e 0,30% de PSA e a REF ao longo do tempo. ....	75
Figura 4.14 - Dados de viscosidade obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 1% e 2% de NS e a REF ao longo do tempo .....	76
Figura 4.15 - Dados de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 1% e 2% de NS e a REF ao longo do tempo .....	76
Figura 4.16 – Aparência das pastas após a realização dos ensaios de fluxo. a) Pasta REF decorridas 4 horas do contato água/sólidos b) Pasta REF NS2 decorridas 3 horas do contato água/sólidos. ....	77
Figura 4.17 - Dados de viscosidade obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas estudadas ao longo do tempo. ....	78
Figura 4.18 - Resultados de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo de todas as pastas estudadas ao longo do tempo. ....	79
Figura 4.19 – Resultados experimentais de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas de referência e daquelas com adição de 1% de NS e 0,15 e 0,30% de PSA ensaiadas ao longo do tempo. ....	80
Figura 4.20 - Valores de tensão de escoamento obtidos pela metodologia Onset para as pastas propostas no estudo reológico. ....	81
Figura 4.21 – Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia Onset e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 2% de NS.....	82
Figura 4.22 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia Onset e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 1% de NS.....	83
Figura 4.23 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia Onset e pelos ensaios de fluxo para as pastas sem adição de NS.....	83
Figura 4.24 - Valores de tensão de escoamento obtidos pela metodologia $G' \text{ igual } G''$ para todas as pastas propostas no estudo reológico. ....	84

Figura 4.25 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia G' igual G'' e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 2% de NS. ....	84
Figura 4.26 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia G' igual G'' e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 1% de NS. ....	85
Figura 4.27 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia G' igual G'' e pelos ensaios de fluxo para as pastas sem adição de NS.....	86
Figura 4.28 - Curvas de fluxo de calor liberado em função do tempo. ....	87
Figura 4.29 -Curvas de calor acumulado em função do tempo. ....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparativo de parâmetros reológicos de diferentes materiais a base de cimento. .....	21
Tabela 4.1 - Matriz de dosagem experimental .....	37
Tabela 3.1 - Caracterização física e mecânica do cimento CPV ARI utilizado nessa pesquisa. .....	40
Tabela 3.2 - Caracterização química do cimento CPV ARI utilizado nessa pesquisa. ....	40
Tabela 3.3 - Aditivos Superplastificantes e suas características. ....	41
Tabela 3.4 - Características do polímero superabsorvente. ....	42
Tabela 3.5 - Características da nanosílica utilizada nesse trabalho de acordo com o fabricante .....	43
Tabela 3.6 - Características do Reômetro de pastas AR G2 utilizado neste trabalho. ....	43
Tabela 3.7 - Parte da tabela de dados resultantes dos ensaios de fluxo no tempo.....	51
Tabela 3.8 –Especificações do equipamento TAM AIR utilizado nos ensaios de calorimetria de condução isotérmica. ....	55
Tabela 4.2 - Resultados de viscosidade - médias das quatro últimas rampas obtidas pelos ensaios de fluxo. ....	63
Tabela 4.3 - Resultados de tensão de escoamento - médias das quatro últimas rampas obtidas pelos ensaios de fluxo.....	64
Tabela 4.4 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de tempo, teor de PSA, teor de NS para a Viscosidade.....	66
Tabela 4.5 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de tempo, teor de PSA, teor de NS para a tensão de escoamento .....	67
Tabela 4.6 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria por condução isotérmica das pastas. ....	88

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\varepsilon$ :	Deformação
$\delta$ :	Ângulo de Fase
$\eta$ :	Viscosidade
$\mu$ :	Viscosidade Plástica de Bingham
$\mu\text{m}$ :	Micrometro
$\eta\text{m}$ :	Nanometro
$\tau$ :	Tensão de Cisalhamento
$\tau_0$ :	Tensão de Escoamento de Bingham
$\dot{\gamma}$ :	Taxa de cisalhamento
$a/c$ :	Relação Água Cimento
$a/c_i$ :	Água de Cura Interna
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ARR:	Aditivo Redutor de Retração
ASTM:	American Society for Testing and Materials
$C_3S$ :	Silicato Tricálcico
$CaO$ :	Óxido de cálcio (cal livre)
CAD:	Concreto de Alto Desempenho
CAR:	Concreto de Alta Resistência
cm:	Centímetro ( $10^{-2}\text{m}$ )
$\text{cm}^3$ :	Centímetro cúbico
CPV ARI:	Cimento Portland tipo V Alta Resistência Inicial
C-S-H:	Silicato de cálcio hidratado
DF:	Distrito Federal
DTU:	Universidade Técnica da Dinamarca
g:	grama
h:	Horas
gap:	Espaço entre as placas paralelas
$G'$ :	Módulo de armazenamento
$G''$ :	Módulo de perda
$G^*$ :	Módulo complexo
GPa:	Giga pascal

GO:	Estado de Goiás
mg:	miligrama
min:	minutos
MPa:	Megapascal
NBR:	Norma Brasileira Registrada no INMETRO
NM:	Norma Mercosul
PECC:	Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil
PSA:	Polímetro Superabsorvente
RILEM:	Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux
SAP:	Super Absorbent Polymer
SP:	Aditivo Superplastificante
UnB:	Universidade de Brasília

# 1 INTRODUÇÃO

Essa dissertação está inserida na linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção”, do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC), da Universidade de Brasília (UnB), na ênfase construção civil. Nesta instituição já foram publicadas dissertações e teses que estudaram propriedades no estado fresco de compostos cimentícios como concreto, argamassa e pastas de cimento podendo citar 12 trabalhos, dentre eles os mais recentes de Couto (2016) que fez caracterização reológica de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo diferentes tipos de polímeros Superabsorventes pela técnica de reometria rotacional e as teses de Manzano (2016) intitulada Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência Modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) Como Agentes de Cura Interna e de Mendes (2016), intitulada Estudo dos Parâmetros de Autoadensabilidade e de Reologia de Argamassas e de Concretos Autoadensáveis.

O presente trabalho está inserido no projeto de pesquisa da Universidade de Brasília, de investigações experimentais sobre estratégias de mitigadoras de retração autógena em concretos de alta resistência e nele buscou-se estudar o efeito ao longo do tempo, da adição de polímero superabsorvente (PSA) e de nano partículas de sílica nas propriedades reológicas de pastas de cimento Portland de alta resistência.

Nas últimas décadas, os avanços alcançados no projeto de estruturas de concreto armado têm buscado estruturas mais esbeltas e mais leves, para aumentar a produtividade no canteiro de obras. Porém, para conseguir executar essas estruturas, os materiais de construção civil, principalmente o concreto teve que evoluir também.

A nova versão da norma de cálculo de estruturas de concreto, ABNT NBR 6118:2014, prevê projetos de estruturas com resistência característica à compressão de até 90 MPa, valores longínquos aos da década de 80 no Brasil que previa pela ABNT NBR NB 1:1978 somente a resistência característica à compressão mínima exigida para cálculo de estruturas de concreto de 9MPa, sem estipular um valor máximo. Porém sabe-se que os valores praticados na época dificilmente ultrapassavam 30MPa.

Com o advento dos aditivos plastificantes e, posteriormente, dos superplastificantes (SP), foi possível reduzir a relação água/cimento ( $a/c$ ) dos concretos atingindo resistências à compressão cada vez mais elevadas, sem prejuízo na trabalhabilidade.

Porém, somente há poucos anos se deu a devida importância ao estudo da retração autógena que ocorre pronunciadamente em concretos com baixas relação a/c, devido à microestrutura de sua matriz ser mais densa e refinada, associada ao elevado consumo de material cimentício.

Para mitigar essa retração várias soluções já foram propostas, porém a utilização da água de cura interna pelo uso de materiais porosos, adicionados ao concreto, previamente saturados em água, fornecendo-a aos capilares à medida que a hidratação avança (como o PSA ou agregados leves), vem se consolidando como uma alternativa eficaz.

O PSA é um material que já é utilizado há um tempo na indústria de cosméticos, principalmente para fabricação de fraldas e absorventes, somente a sua utilização na indústria da construção civil que é recente. As primeiras patentes desse material na construção civil foram publicadas por DOW e Hoechst, em 1989, tratando de argamassas contendo o PSA, entretanto esses produtos nunca foram disponibilizados no mercado.

Em 2009 foi criado pela RILEM um comitê técnico para estudar o uso dos polímeros superabsorventes (PSA) em micro-concretos, o TC 225 SAP. Este comitê publicou em 2012 o documento *Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction: state-of-the-art report* (RILEM, 2012) além de um artigo com a compilação dos resultados interlaboratoriais. Até a publicação desse documento muito pouco se sabia da aplicação do PSA em concretos, mesmo havendo indicações que essa utilização já existisse (MECHTCHERINE, et al., 2012).

Esse primeiro relatório teve como objetivo condensar informações e conhecimentos sobre o tema para prover boas referências e base sólida para pesquisas futuras. Em 2015 criou-se então um novo comitê técnico pela RILEM (TC 260 RSC) visando formular recomendações de boas práticas para construtores sobre a utilização do PSA em meio cimentício.

Esse material é normalmente feito de cadeias de copolímeros ramificados e sintéticos que, quando em contato com a meio aquoso, pela diferença de potencial, incha, retendo água em seu interior. Os polímeros recomendados para uso em material cimentício devem devolver essa água ao sistema à medida que a hidratação avança e não antes disso para não elevar a relação a/c.

Neste cenário, o PSA constitui uma alternativa promissora no combate à retração autógena e como regulador de água nos capilares em estruturas com micro-estrutura densa. Entretanto, o PSA causa deficiência em suas propriedades mecânicas, pois onde antes havia um polímero inchado com água, após fornecer essa água para os capilares, fica no lugar um poro. Essa perda nas propriedades mecânicas vai depender da dosagem, do tipo do polímero utilizado, seu tamanho e seu formato. A presença de poros isolados, na maioria das vezes é compensada pela alta efetividade do PSA em mitigar a retração autógena das misturas de alta resistência.

Buscando compensar a perda nas propriedades mecânicas e possibilitar o uso do PSA em meio cimentício sem prejuízos, tem-se usado juntamente com o PSA outras adições, como a nanosférica (NS), para tentar aumentar principalmente, a resistência à compressão, (POURJAVADI et al., 2012, 2013). Porém esses estudos não contemplaram a determinação de retração autógena e das propriedades reológicas dessas misturas.

Por ser uma composição nova, muitas análises ainda precisam ser feitas para entender a influência de cada adição (PSA e NS) isoladamente e em conjunto. Sabe-se que a NS, pela sua elevada área específica, tende a adsorver mais água livre da mistura, o que pode alterar as propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade). Já o PSA, pela demanda de água de cura interna, também pode ocasionar alterações na reologia das misturas cimentícias.

Os métodos usuais regidos por norma, para determinação da consistência do concreto, tais como abatimento de tronco de cone e ensaios de espalhamento, são conhecidos como ensaios que determinam apenas um parâmetro e não são suficientes para explicar seu comportamento reológico (TATTERSALL; BANFILL, 1983).

Deve-se obter valores de pelos menos duas constantes em termos de quantidades físicas fundamentais. Os reômetros, que são instrumentos precisos, permitem, com auxílio de *softwares* computacionais, uma caracterização minuciosa das propriedades reológicas dos materiais cimentícios. A técnica mais utilizada para caracterizar reologicamente materiais à base de cimento é a reometria rotacional (ensaio de fluxo e oscilatório).

Os compostos cimentícios sofrem reações químicas e físicas a partir do momento do contato da água com o cimento e demais adições, fazendo com que a pasta se enrijeça até perder a trabalhabilidade (início de pega). Essa cinética de hidratação do cimento, faz com que as propriedades reológicas das misturas se alterem no decorrer do tempo, criando a necessidade de estudar a influência da adição de PSA e NS no tempo.

Dentre tudo que se sabe sobre o PSA, vários autores têm estudado seus efeitos na mitigação da retração autógena, nas propriedades mecânicas e na durabilidade dos concretos. Porém o estudo dos efeitos nas propriedades no concreto fresco e seu impacto nos parâmetros reológicos foram muito pouco estudados, sobretudo por se tratar de um componente novo que está sendo utilizado em meio cimentício.

## **1.1 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA**

Poucas pesquisas foram realizadas para avaliar as propriedades reológicas de misturas de pastas e argamassas de cimento contendo PSA podendo citar, Paiva et al. (2009); Mechtcherine et

al. (2013); Secrieru (2012); Mechtcherine; et al. (2015), Senff et al. (2015) e Secrieru et al. (2016), Couto (2016) e Manzano (2016). Dentre os trabalhos citados somente Mechtcherine; et al. (2015) fez combinações híbridas de argamassas de cimento com PSA e micro partículas de sílica, porém enfatizou seus estudos na variação do tipo de PSA e realizou ensaios com somente um teor de micro sílica.

Santos (2016) analisou se adição de nanosílica (NS) em microconcretos contendo PSA conseguiria compensar perda nas propriedades mecânicas (resistência à compressão principalmente), devido aos vazios deixados pelas partículas de PSA. Ao adicionar nanosílica a essas misturas, a autora concluiu que sua aplicação conjunta é bastante promissora, pois todas as misturas contendo nanosílica obtiveram valores superiores nas propriedades mecânicas estudadas do que as misturas contendo somente PSA e permanecendo com baixos índices de retração autógena.

Os poucos estudos sobre misturas cimentícias contendo PSA e NS motivaram essa pesquisa. A combinação dessas adições pode influenciar na trabalhabilidade do concreto, especialmente no bombeamento, lançamento e espalhamento nas formas. Baseado no trabalho de Couto (2016) e Manzano (2016), observou-se que, apesar da determinação precisa da viscosidade a partir dos ensaios de fluxo, houve uma maior dificuldade na determinação da tensão de escoamento a partir desse ensaio, talvez pelo alto teor de aditivo superplastificante empregado. Essa dificuldade motivou a busca por outras metodologias de obtenção da tensão de escoamento utilizando técnicas de ensaios oscilatórios e a utilização de um teor de aditivo superplastificante não excessivo, dentro do intervalo estabelecido pelo fabricante.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo geral**

Esta pesquisa tem como objetivo geral analisar a influência ao longo do tempo da adição de polímero superabsorvente (PSA) e nanosílica (NS) nas propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade) de pastas de cimento Portland.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

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

- Avaliar o comportamento do ensaio de fluxo para a determinação da tensão de escoamento e da viscosidade das pastas de cimento no estado fresco;

- Avaliar a aplicabilidade dos ensaios oscilatórios de varredura de deformação para a determinação da tensão de escoamento.
- Avaliar a influência do polímero superabsorvente nas propriedades reológicas de pastas de cimento Portland no decorrer do tempo.
- Avaliar a influência da nanosílica nas propriedades reológicas de pastas de cimento Portland no decorrer do tempo.
- Avaliar a influência do polímero superabsorvente e da nanosílica em conjunto, nas propriedades reológicas de pastas de cimento Portland no decorrer do tempo.
- Avaliar a cinética das reações de hidratação das pastas de cimento contendo PSA, nanosílica e misturas híbridas ao longo do tempo pela técnica de calorimetria por condução isotérmica.

### **1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO**

No primeiro capítulo consta a introdução ao tema, sua importância e justificativa do estudo proposto. São apresentados também os objetivos gerais e específicos do trabalho e sua estrutura.

O segundo capítulo contém a revisão bibliográfica, com conceitos gerais de reologia, calorimetria, propriedades reológicas e os diferentes tipos de ensaios reológicos. Buscou-se elucidar a importância do estudo de pastas de cimento. Fez-se uma pesquisa bibliográfica sobre o polímero superabsorvente e a nanosílica além da influência dessas adições nas propriedades reológicas.

O terceiro capítulo descreve o projeto experimental, os materiais e métodos utilizados nos para preparação das amostras e execução dos ensaios propostos para esse trabalho. Foram também apresentadas as metodologias utilizadas para obtenção e tratamento das propriedades analisadas nesta pesquisa.

O quarto capítulo apresenta os resultados experimentais e análise estatística dos obtidos no projeto experimental proposto, por meio de tabelas e gráficos que possam elucidar nas análises. Foram feitas análises dos dados obtidos baseadas em bibliografias anteriores ou em resultados obtidos por outros pesquisadores. O capítulo está subdividido em estudo reológico e ensaios calorimétricos. No subitem de estudo reológico está contida a análise estatística dos dados determinados nos ensaios.

No quinto capítulo encontram-se as considerações finais, incluindo as conclusões baseadas nos dados experimentais e sugestões para futuros trabalhos que possam dar continuidade a esta pesquisa.

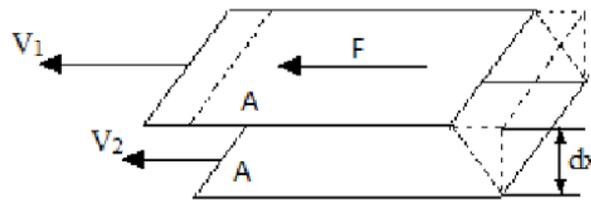
Por fim estão apresentadas as referências utilizadas no trabalho assim como os Apêndices.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONCEITOS DE REOLOGIA

Reologia (rheos = fluir e logos = estudo) é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou sollicitação mecânica externa (SHYSHKO, 2013). As variáveis relacionadas ao comportamento reológico dos materiais são, em sua maioria, tensão inicial de escoamento ( $\tau_0$ ) e viscosidade ( $\eta$ ), onde  $\eta$  é a constante de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e a tensão exercida sobre umas das lâminas, chamada de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), baseado no modelo de Newton, exemplificado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Modelo proposto por Newton para definição da viscosidade.



Considerando que entre duas placas paralelas “A”, em movimento com velocidades diferentes ( $V_1$  e  $V_2$ ) e separadas por uma distância “dx” infinitesimal, existe um fluido; a viscosidade ( $\eta$ ) pode ser definida como a relação diretamente proporcional entre a taxa ( $\dot{\gamma}$ ) com a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) aplicada, como descrito na Equação 2.1.

$$\tau = \frac{F}{a} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad 2.1$$

O líquido que obedece a esta equação é chamado Newtoniano, onde a viscosidade é uma característica própria do material, sendo constante devido a linearidade entre taxa de cisalhamento e tensão aplicada. Porém, nem todos os fluidos exibem esse comportamento, ou seja, existem os fluidos não-newtonianos que não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento podendo então ser classificados segundo a Figura 2.2.

Figura 2.2 - Classificação dos Fluidos



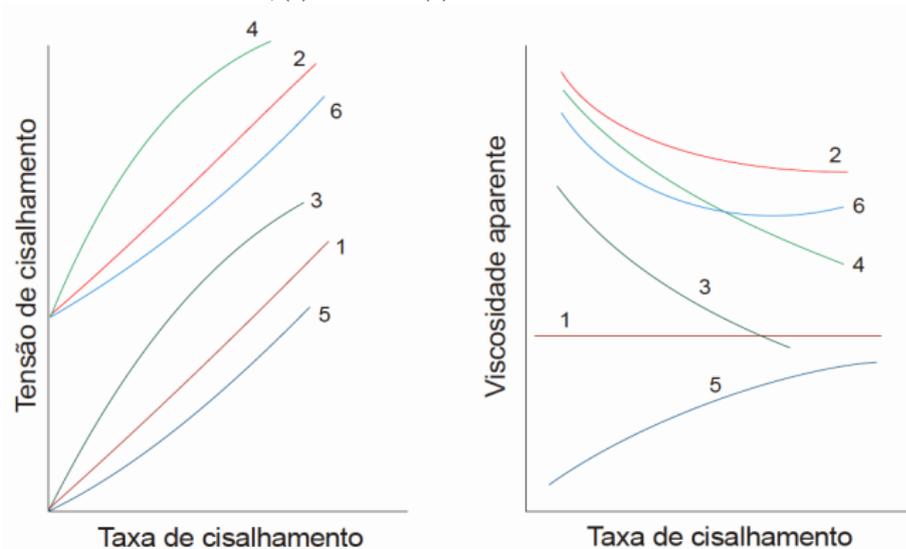
Fonte: (SCHRAMM, 2006)

Os fluidos não-Newtonianos são aqueles que não apresentam linearidade entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento, podendo ser classificados em função do seu comportamento em relação ao tempo como dependentes ou independentes. Aqueles em que seu comportamento reológico não depende do tempo podem ser:

- Pseudoplástico: quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento (Modelo de Potência);
- Dilatante: caracterizam-se pelo aumento da viscosidade aparente do fluido à medida que se eleva a taxa e/ou a tensão de cisalhamento (Modelo de Potência).
- Bingham: com aspecto de um sólido até que a tensão aplicada sobre ele ultrapasse a tensão limite de escoamento. A partir de então se comporta como fluido e sua viscosidade aparente é linear.

As propriedades de fluxo de cada tipo de fluido, com seu comportamento reológico, são representadas na Figura 2.3 por curvas de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ).

Figura 2.3 - Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante e (6) dilatante com tensão de escoamento



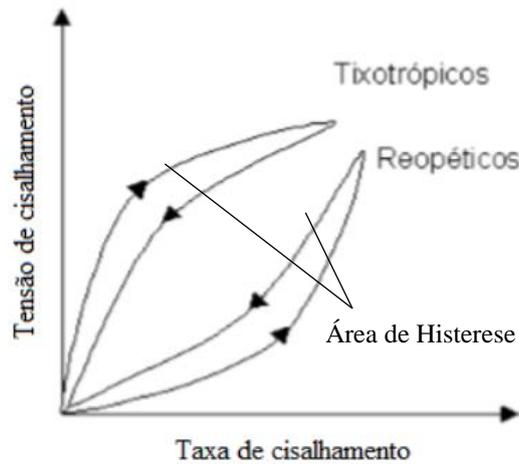
Fonte: adaptado por (PILEGGI, 2001).

Já os fluidos dependentes do tempo podem ser classificados como tixotrópicos ou reopéticos. Com o intuito de avaliar o comportamento dos fluidos dependentes do tempo, são determinados ciclos de cisalhamento (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento), ou seja, aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento.

- Tixotropia: acontece quando uma taxa de cisalhamento é aplicada e mantida constante. Assim, a viscosidade aparente diminui em função do tempo. Nos materiais tixotrópicos a curva de aceleração apresenta valores de tensão de cisalhamento superiores aos valores da curva de desaceleração e a área entre as curvas corresponde ao grau de tixotropia do material, denominada de área de histerese. Esse conceito normalmente é aplicado a materiais inertes.
- Reopexia: comportamento inverso à tixotropia, onde ocorre o aumento da viscosidade aparente em função do tempo, em fluidos submetidos a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Nos materiais reopéticos a curva de desaceleração exibe valores maiores de tensão de cisalhamento comparados com a curva de aceleração e a área entre as curvas corresponde ao grau de reopexia do material, denominada também de área de histerese, nesse caso, negativa.

A Figura 2.4 mostra o comportamento reológico dos fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo, podendo observar que quando há o comportamento tixotrópico a rampa de volta se encontra por baixo da rampa de ida e o inverso ocorre quando há o comportamento reopético.

Figura 2.4 - Comportamento reológico dos fluidos não-newtonianos dependentes do tempo e sua área de histerese.



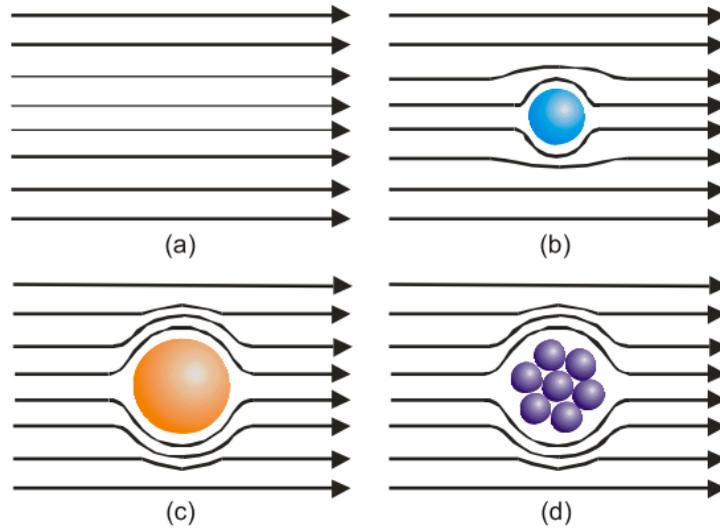
Fonte (PINTO, 2012)

Os comportamentos tixotrópico e reopético são conceitos aplicados, a rigor, a materiais *não* reativos e reversíveis e, assim, nenhum destes comportamentos poderia ser utilizado para avaliação reológica de materiais cimentícios, que a cada instante apresentam uma nova estrutura devido às reações de hidratação do cimento. Para as pastas de cimento, as curvas de aceleração e desaceleração dificilmente irão se sobrepor, pois sua estrutura inicial não se recupera ao seu estado inicial. Com isso, Legrand (1971), determinou que as pastas de cimento apresentam uma falsa tixotropia.

Já os fluidos viscoelásticos, são fluidos que possuem características intermediárias de líquidos viscosos e sólidos elásticos, ou seja, de líquidos com propriedades elásticas ou sólidos com propriedades viscosas. Assim, materiais viscoelásticos possuem propriedades elásticas e viscosas simultâneas, sendo capazes de exibir uma recuperação elástica parcial após a deformação. A viscoelasticidade das pastas de cimento será discutida com maior atenção, posteriormente, nesse trabalho.

Para Pandolfelli et al. (2000), os fluidos têm alterações em seu comportamento conforme suas características de suspensão, ou seja, dependem do teor sólido/líquido de sua composição. A presença de unidades sólidas (partículas e/ou aglomerados) móveis imersas em uma suspensão, modifica o perfil de escoamento das lâminas paralelas do líquido (Figura 2.1), passando a formar linhas de fluxo que contornam o elemento sólido, como indicado na Figura 2.5. A viscosidade sendo uma medida de resistência do fluido ao escoamento, a dificuldade do fluxo em contornar as unidades sólidas, significa aumento na viscosidade (PILEGGI, 2001).

Figura 2.5 - Representação esquemática da perturbação causada pela presença de partículas e/ou aglomerados imersas entre as linhas de fluxo do líquido sob cisalhamento: (a) linhas de fluxo no líquido; (b) perturbação causada pela presença de uma partícula com pequeno diâmetro; (c) perturbação causada por uma partícula com maior diâmetro e (d) perturbação causada por um aglomerado de pequenas partículas.



Fonte: (PILEGGI, 2001)

Dispersões em que a concentração de sólidos é menor que 5%, sofrem mínima influência das partículas sobre as linhas paralelas de fluxo, tendo então valores constantes de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, permanecendo o comportamento Newtoniano. Ao elevar o teor de sólidos, as partículas começam a se interagir, mudando o comportamento do fluido (PILEGGI, 2001).

Cada tipo de fluido pode ser representado por um modelo matemático, que envolve tensão e taxa de cisalhamento. Na Tabela 2.1 são mostrados os modelos mais utilizados para a caracterização dos fluidos.

Tabela 2.1 - Modelos matemáticos propostos para representar o comportamento reológico dos fluidos.

Modelo	Equação	Observações
Newtoniano	$\tau = \eta \dot{\gamma}$	$\tau$ : Tensão de cisalhamento $\dot{\gamma}$ : Taxa de cisalhamento $\eta$ : Viscosidade $K$ : Índice de consistência $n$ : Índice de comportamento $n < 1$ , o fluido é pseudoplástico $n > 1$ o fluido é dilatante $n = 1$ o fluido é Newtoniano
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$	
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$	
Potência	$\tau = K \eta \dot{\gamma}^n$	

### 2.1.1 Propriedades reológicas

Viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento. A viscosidade plástica é governada pela concentração relativa da mistura, definida como a razão

entre a proporção de materiais sólidos (em volume) e sua densidade de empacotamento (CASTRO; LIBORIO; PANDOLFELLI, 2011).

Para uma suspensão com grande concentração de sólidos (fluido não-newtoniano), como as pastas de cimento (foco do estudo desse trabalho), os principais fatores que influenciam a viscosidade são: a concentração volumétrica de sólidos, as características do meio líquido (viscosidade, densidade, etc.), a temperatura, as características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial específica, rugosidade, etc.) e o tipo de interação entre partículas (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

Quando for utilizado dispersante (aditivo superplastificante), outros fatores também influenciam na reologia como: concentração, composição química, peso molecular, a conformação espacial da molécula de dispersante e a espessura da camada de dispersante adsorvida em torno das partículas. É importante utilizar o aditivo superplastificante respeitando os limites propostos pelo fabricante, respeitando o seu teor de saturação, pois o excesso de aditivo superplastificante pode causar reações adversas, como por exemplo o retardo de pega.

Para determinar a viscosidade de um fluido o método mais utilizado é a análise do perfil reológico a partir das curvas de fluxo (tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento) sendo uma medida da taxa de aumento do esforço de cisalhamento com tensão crescente (VANCE; SANT; NEITHALATH, 2015).

A tensão de escoamento é interpretada fisicamente como a tensão que precisa ser aplicada no material a fim de que seu escoamento inicie. Determinar a tensão de escoamento é uma tarefa crítica, principalmente nos processos industriais, sendo que, para o concreto, é importante determinar a pressão mínima necessária para que ele consiga se deslocar dentro de um tubo (normalmente durante o bombeamento) (DINKGREVE et al., 2016).

Recentemente duas classes de tensão de escoamento foram diferenciadas a partir de seu comportamento de fluxo. O valor da tensão o qual abaixo dela o fluido para de escoar é chamada tensão de escoamento dinâmico. Já o valor crítico o qual a partir dele o fluido começa a escoar desde o repouso é chamado de tensão de escoamento estático (ORVALEZ et al., 2013).

Alguns autores sugerem que podem haver dois tipos de fluidos, fluidos com tensão de escoamento simples ou tixotrópicos. Para fluidos com tensão de escoamento simples, a viscosidade do material depende somente da taxa de cisalhamento e a tensão de escoamento é bem definida. Normalmente tem valores de tensão de escoamento estático e dinâmico próximos (ORVALEZ et al., 2013).

Para materiais com tensão de escoamento tixotrópico, os valores de tensão de escoamento estático e dinâmico se distanciam. A viscosidade depende não somente da taxa de cisalhamento, mas também do histórico de deformação da amostra. Isto implica que para esse tipo de material, o comportamento reológico é dado pela competição entre criação espontânea de sua microestrutura e desagregação dessa microestrutura por fluxo (ORVALEZ et al., 2013; DINKGREVE et al., 2016)

## **2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

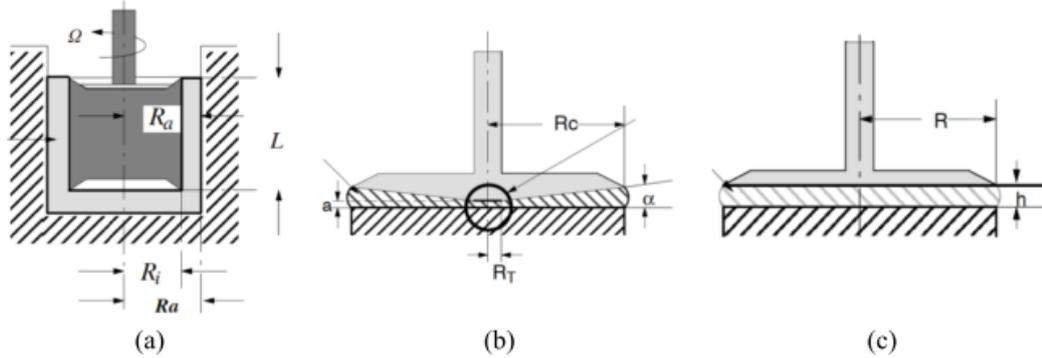
Atualmente, profissionais mensuram a característica de concretos, argamassas e pastas de cimento no estado fresco visando a adequada aplicação e transporte, por ensaios do tipo monoponto, como o abatimento de tronco de cone, fator de compactação, consistômetro VB, espalhamento de mesa, dentre outros. Porém, esses ensaios somente dão uma indicação simples de comportamento sob determinada circunstância, normalmente em escala numérica, baseada em ensaio empírico. Nesses casos os valores encontrados podem considerar concretos idênticos, que se comportam de forma diferentes em outras condições que não a de ensaio (TATTERSALL e BANFILL, 1983).

Quase todos os ensaios propostos dependem da suposição tácita de que o número de constante é apenas um como por exemplo, valor de abatimento de tronco de cone. Entretanto, está bem aceito que uma constante não é suficiente para determinar a trabalhabilidade. Há estudos que sugerem que duas constantes podem ser suficientes, para fins práticos, sendo possível expressar essas duas constantes em termos de quantidades físicas fundamentais (TATTERSALL e BANFILL, 1983). Segundo Wallevik, (2006), há um consenso de que essas propriedades fundamentais são a tensão de escoamento e a viscosidade plástica.

Em busca das constantes físicas (tensão de escoamento e a viscosidade plástica) provenientes de quantidades fundamentais, existem vários reômetros disponíveis atualmente no mercado para caracterização reológica dos concretos, argamassas e pastas, que são capazes de determina-las em função de outras variáveis como tempo, temperatura, pressão, velocidade angular e torque.

A reometria rotacional é a mais comumente utilizada na determinação das propriedades reológicas das pastas de cimento (viscosidade e tensão de escoamento). Os reômetros podem ser classificados em relação a variável controlada (tensão ou deformação controlada) e em relação à geometria do sensor (cilindros coaxiais, cone-placa e placas paralelas). Na Figura 2.6 são apresentadas as geometrias dos reômetros rotacionais.

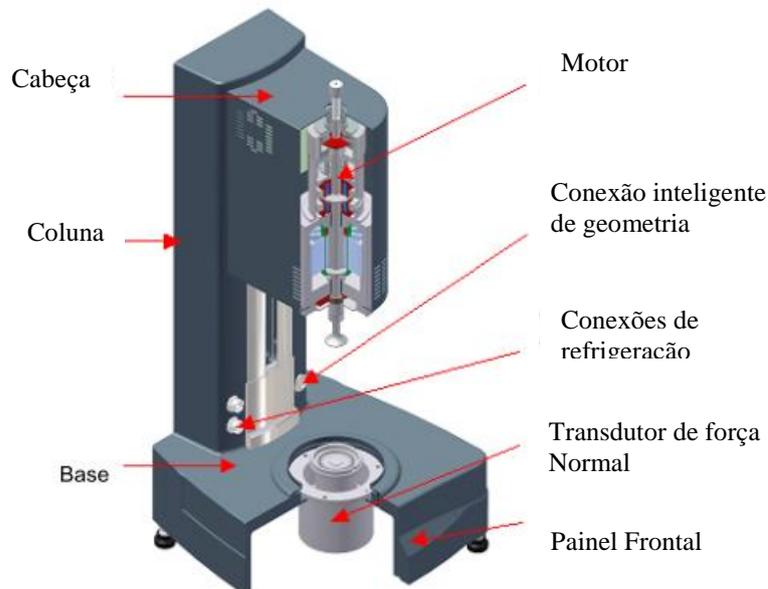
Figura 2.6 - Tipos de geometria dos reômetros rotacionais: a) cilindros coaxiais, b) cone-placa e c) placas paralelas



Fonte: (SCHRAMM, 2006)

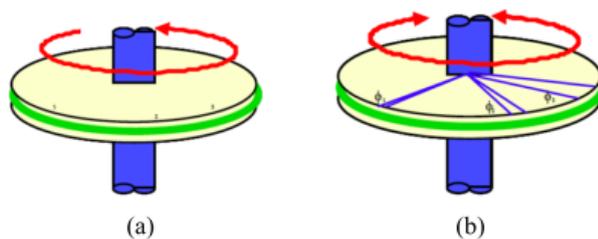
Como métodos de ensaios usando o reometria rotacional, existem basicamente duas técnicas mais difundidas que são o ensaio de fluxo contínuo e o ensaio oscilatório, ambos são realizados num mesmo equipamento conforme ilustrado na Figura 2.7. O esquema de funcionamento das duas técnicas está ilustrado na Figura 2.8.

Figura 2.7 – Representação esquemática do reômetro AR-G2, utilizado no presente trabalho.



Fonte: (TA INSTRUMENTS, 2010)

Figura 2.8 - Ilustração esquemática dos tipos de ensaio do reômetro rotacional de placas paralelas: a) ensaio de fluxo, b) ensaio oscilatório



Fonte: BETIOLI et al. (2009)

É importante enfatizar a utilização do ensaio oscilatório de varredura de tempo por Couto (2016), que buscou analisar a ação fluidificante do aditivo superplastificante pelo tempo e seu possível efeito retardador de pega. Esse método de ensaio é muito utilizado para avaliar as propriedades dos materiais cimentícios desde sua mistura até o início de pega. (NACHBAUR et al., 2001).

Um método clássico para determinar a tensão de escoamento de um fluido é pelas curvas de fluxo, podendo ser determinado por extrapolação da curva ao eixo de tensão pela adequação da curva a um modelo reológico proposto, como por exemplo Herschel-Bulkley.

Outros autores como Mbasha et al. (2015) e Dinkgreve et al. (2016), no entanto, conseguiram obter valores de tensão de escoamento a partir de ensaios oscilatórios, como o ensaio de varredura de deformação realizado nesse trabalho. Porém, ainda não existe metodologia pré-estabelecida e comprovada de obtenção da tensão de escoamento a partir de dados oscilatórios.

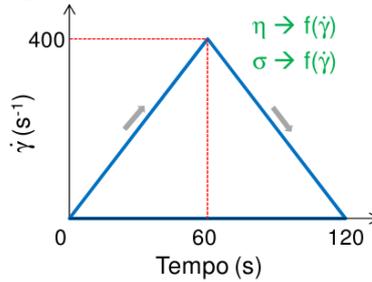
### 2.2.1 Ensaio de Fluxo

Também conhecido como ensaio estático ou de cisalhamento estacionário, essa metodologia consiste em aplicar uma força ou deformação e determinar a resistência do material a este esforço aplicado. Com a variação da taxa ou da tensão de cisalhamento, pode-se traçar a curva de escoamento e, por conseguinte, as equações adequadas de estado reológico. Obtém-se, assim, as propriedades reológicas: viscosidade e tensão de escoamento (QUARCIONI, 2008).

Pode ser apresentado o comportamento reológico das pastas, por meio de curvas de tensão por taxa de cisalhamento e viscosidade por taxa de cisalhamento. O ensaio simula o comportamento do material durante o seu manuseio e aplicação. Os materiais cimentícios têm sua viscosidade dependente tanto da taxa de cisalhamento quanto do tempo.

Quando uma suspensão é submetida à uma taxa de cisalhamento gradualmente crescente e, posteriormente, essa taxa é uniformemente reduzida à zero (Figura 2.9), a curva descendente poderá ou não coincidir com a curva anterior (curva ascendente). Os tipos de curvas de cisalhamento usadas para classificar os fluidos variam entre si em função da influência das condições de ensaio. A forma exata dessa curva para um determinado material depende além de suas propriedades, da maneira com que a curva é obtida e, em particular, da taxa de acréscimo e de redução da taxa de cisalhamento (TATTERSALL & BANFILL, 1983).

Figura 2.9 - Ilustração ensaio de fluxo.



Fonte (ROMANO, 2013)

As curvas de fluxo permitem determinar a tensão de escoamento, por extrapolação dos dados de esforço de cisalhamento, a deformação nula. No entanto, o endurecimento devido à hidratação não pode ser determinada utilizando uma única amostra porque a microestrutura é continuamente quebrada durante o ensaio (CHEN; STRUBLE; ZHANG, 2006). Uma desvantagem dessa técnica é o fato dessa tensão ser determinada quando a pasta de cimento está fluindo, após sua estrutura ter sido quebrada (estado viscoso).

### 2.2.2 Ensaio Oscilatório

Desde o instante em que os grãos de cimento entram em contato com a água, é gerada uma suspensão fluida que se consolida com o tempo, devido a fenômenos químicos e físicos. Por isto, a variação das propriedades viscoelásticas e a cinética com que o material se consolida podem ser determinadas a partir de ensaios oscilatórios, que podem ser divididos em três grupos, variando o tipo de varredura: de deformação, de frequência e de tempo (ROMANO, 2013).

Realizar um teste oscilatório com um reômetro rotacional significa que o rotor (placa superior ou cone) não está mais girando continuamente em uma direção, mas sendo desviado, alternadamente, em uma função de tempo senoidal de pequeno ângulo para a direita e esquerda. A amostra colocada no *gap* de cisalhamento é forçada a se deformar de acordo com uma função senoidal similar, gerando tensões de resistência na amostra como mostra a Figura 2.8 (SCHRAMM, 2006).

A amostra é submetida a uma deformação senoidal, obtendo a tensão ou deformação seguindo os modelos expressos nas equações (2.1)(2.2).

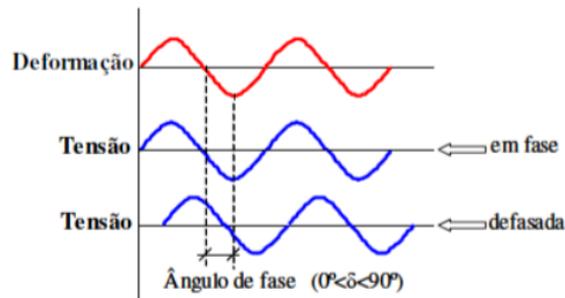
$$\gamma = \gamma_o \times \cos \omega t \quad (2.1)$$

$$\tau = \tau_o \times \cos(\omega t + \delta) \quad (2.2)$$

Onde  $\omega$  é a velocidade angular,  $t$  é o tempo,  $\gamma_o$  é a amplitude máxima de deformação e  $\delta$  é o ângulo de fase entre tensão e deformação. Os limites de comportamento dos materiais são: sólido

Hookeano (tensão e deformação em fase,  $\delta = 0$ ), tendo resposta puramente elástica e fluido newtoniano (tensão e deformação com defasagem de  $90^\circ$ ,  $\delta = 90^\circ$ ). Entretanto a maioria dos materiais não se comportam como sólidos ou líquidos ideais, sendo então uma combinação ou podendo ser chamados de viscoelásticos ( $0 < \delta < 90^\circ$ ) como mostra a Figura 2.10 (BETIOLI et al., 2009).

Figura 2.10 - Esquema ilustrativo do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta, em fase e defasada.



Fonte: (BETIOLI, 2007)

Partindo das equações (2.1)(2.2, o módulo  $G^*$  denominado módulo complexo, pode ser calculado relacionando a tensão pela deformação como mostra a equação (2.3). Sendo um número complexo pode ser dividido em componentes elástica ou de armazenamento ( $G'$ ) e módulo viscoso ou de perda ( $G''$ ), expressos nas equações (2.4) e (2.5) respectivamente.

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.3)$$

$$G' = \frac{\tau_o}{\gamma_o \cos \delta} \quad (2.4)$$

$$G'' = \frac{\tau_o}{\gamma_o \sin \delta} \quad (2.5)$$

Num reômetro com controle de tensão é aplicado um esforço de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude e mede-se a deformação resultante. Parâmetros reológicos tais como módulo e viscosidade são computados e o módulo é transformado em módulo elástico (ou de armazenamento) e módulo viscoso (ou perda). O módulo elástico  $G'$  quantifica a deformação elástica do material (recuperável), e o módulo viscoso  $G''$  quantifica a dissipação viscosa (comportamento mais parecido com o de um líquido) (DINKGREVE et al., 2016).

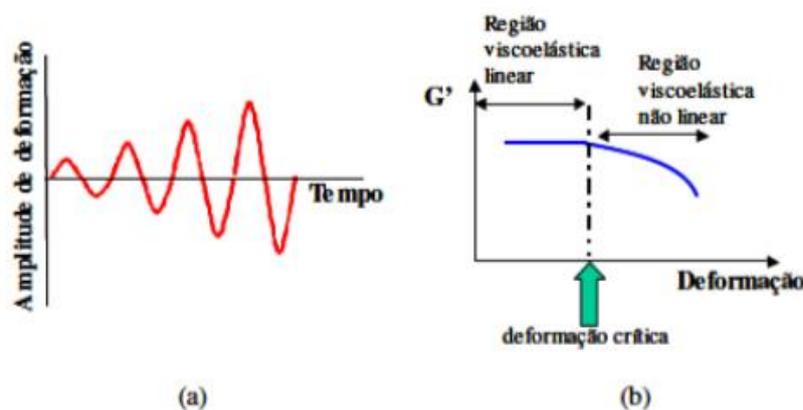
Para um sólido elástico, o módulo de elasticidade domina, o módulo viscoso é pequeno e a deformação medida está em fase com a tensão aplicada (retardamento de fase zero). Para um líquido viscoso, o módulo viscoso domina, o módulo de elasticidade é pequeno e a tensão medida é defasada em  $90^\circ$  com a deformação de aplicação de (retardamento de fase de  $90^\circ$ ) (CHEN; STRUBLE; ZHANG, 2006).

Assim, um material pode ser facilmente identificado como um sólido elástico ou um líquido viscoso. Suspensões floculadas (suspensões cujas partículas aderem formando uma rede tridimensional) tipicamente apresentam comportamento elástico em baixa taxa de cisalhamento e comportamento viscoso em alta taxa. Por outro lado, as suspensões dispersas mostram tipicamente comportamento viscoso em todos os níveis de tensão. A medição de  $G'$  e  $G''$  utilizando o cisalhamento oscilatório permite diferenciar os dois tipos de suspensão. A pasta de cimento é considerada como um material viscoelástico porque contém comportamentos elásticos e viscosos sob tensão de cisalhamento aplicada (CHEN; STRUBLE; ZHANG, 2006).

Chamado também de teste dinâmico, os ensaios oscilatórios relacionam a velocidade angular ou frequência imposta com a tensão ou deformação oscilatória resultante. Segundo Betioli (2007), é indicado quando se pretende avaliar a cinética da hidratação do cimento com o tempo. Graças à capacidade de aplicação de pequenas deformações, esse ensaio consegue avaliar o desenvolvimento micro estrutural das misturas em condições de repouso sem danificar a estrutura da amostra com o passar do tempo (HAN; FERRON, 2015). Garante-se assim, que as medições sejam realizadas dentro do regime viscoelástico linear, onde o módulo elástico independe da deformação aplicada (SCHULTZ; STRUBLE, 1993).

Também chamado de ensaio oscilatório, o teste de varredura de deformação é realizado em uma faixa de frequência, onde varrer a frequência significa que a frequência de deformação é aumentada passo a passo. Um declínio na curva de ângulo por frequência no intervalo de 0 a 90°, significa um aumento do comportamento viscoso e uma correspondente redução do comportamento elástico de uma amostra testada como é mostrado na Figura 2.11, que representa a deformação crítica ou que a estrutura se rompe (SCHRAMM, 2006). É esta deformação que é fixada para realização dos ensaios oscilatórios de varredura de tempo.

Figura 2.11 - Ilustração do ensaio de varredura de deformação ao longo do tempo (a), e método de determinação da deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear



Fonte - (BETIOLI, 2007).

Em baixas taxas de deformação, as partículas de cimento estão muito próximas, fazendo com que a pasta se comporte como um sólido. Assim que a tensão aplicada atinge um determinado valor, as partículas começam a se separar e inicia o fluxo. Esse valor de tensão corresponde a tensão de escoamento inicial do material (MBASHA et al., 2015).

No ensaio de varredura de deformação, a frequência é mantida constante e varia-se a deformação, de modo a obter a deformação crítica do material, isto é, a máxima deformação em que a estrutura gerada pela hidratação não se rompe. Já o ensaio de varredura de frequência se dá com deformação constante, abaixo da deformação crítica e alteração da frequência de oscilação. Esses ensaios são decisivos para determinar parâmetros para o ensaio de varredura de tempo, que deve ser executado sem exceder o limite de escoamento das pastas, mantendo as partículas unidas e capazes de, diante das deformações impostas, recuperar-se (ROMANO, 2013).

O teste de varredura de deformação permite determinar a tensão de escoamento de um fluido, porém, Rouyer et al. (2005) notaram que não existe um único e rígido critério que permita determinar a tensão de escoamento a partir de dados oscilatórios. Essa tensão pode ser determinada no ponto onde  $G'$  se iguala a  $G''$  (onde as contribuições elásticas e viscosas são iguais) proposto por Renou et al. (2010), Kugge et al. (2011) e Perge et al. (2014).

Chen et al. (2006) sugeriu que num ensaio de varredura de deformação, quando aplicada uma tensão e  $G'$  começa a apresentar uma queda acentuada, está determinada a tensão de escoamento. Já Betioli (2007), considerou a deformação crítica o ponto antecedente ao ponto onde  $G'$  reduz 10%.

Dinkgreve et al. (2016), concluíram em seu trabalho que determinar a tensão de escoamento a partir de dados oscilatórios é ambígua, devido à correta localização dos pontos de tangência e interseções à curva proveniente dos ensaios oscilatórios, para determinar o valor preciso da tensão de escoamento.

O valor da tensão de escoamento também depende do modelo de cálculo a ser utilizado, já que cada modelo pode se ajustar aos dados experimentais de forma diferente. Por outro lado, o ensaio de varredura de deformação estima a tensão de escoamento, representando o ponto de mudança de seu estado elástico para viscoso. Isto é feito medindo a tensão de cisalhamento senoidal e a tensão correspondente (NEHDI; AL MARTINI, 2009).

### **2.3 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DAS PASTAS DE CIMENTO**

Parece razoável afirmar que a reologia do concreto é influenciada pelo comportamento da pasta de cimento, que é um importante material lubrificante do concreto, e espera-se que seu estudo

forneça informações úteis para auxiliar no entendimento do comportamento do concreto. É a pasta de cimento que confere ao concreto a aparência de mais ou menos “fluido”, além de ser a primeira a ser modificada quando se busca variar o comportamento reológico (CYR, 1999).

Ao contrário do concreto, o estudo reológico de pastas de cimento é menos complexo, por ser um material de granulometria fina e possuir diversos equipamentos comerciais que possibilitam esse estudo (RILEM, 2005).

O cimento em contato com a água tem suas propriedades reológicas modificadas com o tempo. A princípio, forma um material fluido que, devido a reações químicas e físicas, se solidifica com o tempo. Essa transformação caracteriza a pasta de cimento como um material viscoelástico, ou seja, apresenta característica viscosa quando ainda está fluida (sem forma geométrica definida e escoamento irreversível quando submetida a forças externas), e característica de sólido com o passar do tempo (forma definida e recuperação do equilíbrio quando cessada a força externa). Várias pesquisas apontam que as pastas de cimento tem comportamento viscoelástico desde as primeiras horas de hidratação até o tempo de início de pega (SCHULTZ; STRUBLE, 1993, CYR, 1999)

Essa viscoelasticidade pode ser determinada por ensaios oscilatórios pois, caso o material não exceda a tensão de escoamento, as partículas permanecem unidas e o material se comporta como um sólido, sendo capaz de recuperar elasticamente as deformações impostas. Acima dessa tensão, o material escoar, passando a comportar-se como fluido (SCHULTZ; STRUBLE, 1993).

A cinética de hidratação do cimento altera as propriedades reológicas de suspensões em função do tempo. Durante o período de indução, também chamado de período de dormência (ver capítulo 2.7), a pasta encontra-se trabalhável, devendo ser feita a avaliação das propriedades reológicas nesse tempo. De acordo com Cyr (1999), os primeiros estudos reológicos consideraram que as suspensões cimentícias, por simplificação, nesse período de dormência, tem comportamento de suspensões não reativas. Porém, mesmo tendo as reações de hidratação com baixa intensidade, essas são capazes de alterar consideravelmente as propriedades reológicas das pastas (STRUBLE; LEI, 1995).

Correlacionando a mudança reológica em função do tempo com as reações de hidratação, pode-se concluir que inicialmente o balanço entre as forças de atração e repulsão gera uma floculação mecanicamente reversível das partículas, ou seja, as partículas podem se desaglomerar pela aplicação de um esforço mecânico, embora voltem a flocular após um intervalo de tempo. Com a evolução da hidratação, a formação de hidratos próximos aos pontos de contato entre as partículas aumenta a parcela da força van der Waals, mesmo com pouco hidrato formado,

resultando numa coagulação das partículas de cimento, que é mecanicamente irreversível (BETIOLI, 2007).

Segundo Banfill (2003), se tentar comparar os parâmetros reológicos da pasta de cimento com os do concreto, não se encontrará relação direta. Ainda segundo esse autor, há uma tendência de comportamento reológico de materiais com base cimentícia, que variam segundo a presença dos agregados. As propriedades de fluxo são regidas pelas interfaces sólido-água, tendo sua fração dominante a interface água-cimento, sendo diluída com a presença de agregados. Banfill, (2003) comparou as propriedades reológicas de materiais a base de cimento, baseado em uma revisão da literatura de dados desde 1980 e os valores encontrados por ele estão expostos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Comparativo de parâmetros reológicos de diferentes materiais a base de cimento.

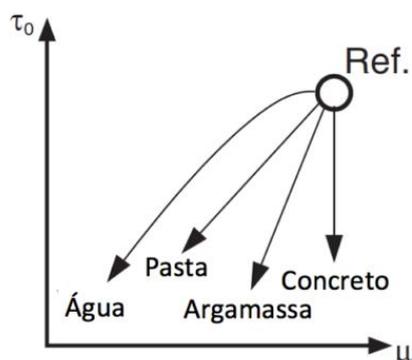
	<b>Pasta de Cimento</b>	<b>Argamassa</b>	<b>Concreto Fluido</b>	<b>Concreto Auto adensável</b>	<b>Concreto convencional</b>
Tensão de escoamento (Pa)	10-100	80-400	400	50-200	500-2000
Viscosidade (Pa.s)	0,01-1	1-3	20	20-100	50-100
Ruptura Estrutural	Significativa	Leve	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma

Fonte: (BANFILL, 2003)

O efeito da cinética de dispersão e coagulação para partículas de cimento e ainda o processo de quebra dos produtos de hidratação nas primeiras idades são mais proeminentes nas pastas de cimento devido à ausência de agregados que funcionam como eficientes dispersantes. É difícil prever o efeito do agregado devido à sua influência em diferentes parâmetros simultaneamente (WALLEVIK, 2009; CYR, 1999).

Wallevik e Wallevik, (2011) explicitaram em uma de suas reografias (Figura 2.12) que, quando o aditivo superplastificante (SP) é adicionado ao concreto, a viscosidade plástica ( $\mu$ ) permanece relativamente inalterada. Enquanto que para a pasta de cimento, o SP poderia reduzir a viscosidade plástica de uma maneira semelhante, como quando a água é adicionada.

Figura 2.12 - Reografia da diferença de comportamento entre pasta de cimento, argamassa e concreto com o aumento da adição de aditivo superplastificante, onde  $\tau_0$ : tensão de escoamento e  $\mu$ : viscosidade plástica



Fonte: (WALLEVIK; WALLEVIK, 2011)

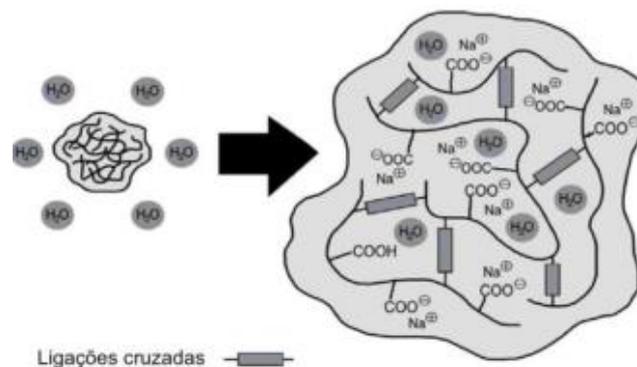
Segundo Wallevik et al. (2009) o estudo de pastas de cimento requer um maior cuidado devido ao seu comportamento dependente do tempo ser regido pela combinação de coagulação, dispersão e re-coagulação das partículas de cimento (resultando em um comportamento semelhante ao tixotrópico), em conjunto com ruptura de ligações quimicamente formadas entre as partículas (resultando em um comportamento de ruptura estrutural). Essa falsa tixotropia e ruptura estrutural são mais pronunciados nas pastas, em relação ao concreto e à argamassa.

## 2.4 POLÍMERO SUPERABSORVENTE (PSA)

O polímero superabsorvente é um dos materiais mais fascinantes na tecnologia dos polímeros modernos, sendo um material sintético que têm a capacidade de absorver uma grande quantidade de líquido do ambiente e de retê-lo dentro da sua estrutura, sem dissolução (RILEM, 2012).

Os PSAs são polieletrólitos reticulados que começam a inchar em contato com água ou soluções aquosas, resultando na formação de um hidrogel. Na prática da engenharia, os PSAs são, na sua maioria, poliacrilatos interligados por ligações covalentes cruzadas (Figura 2.13) ou poliacrilatos- poliacrilamidas copolimerizados.

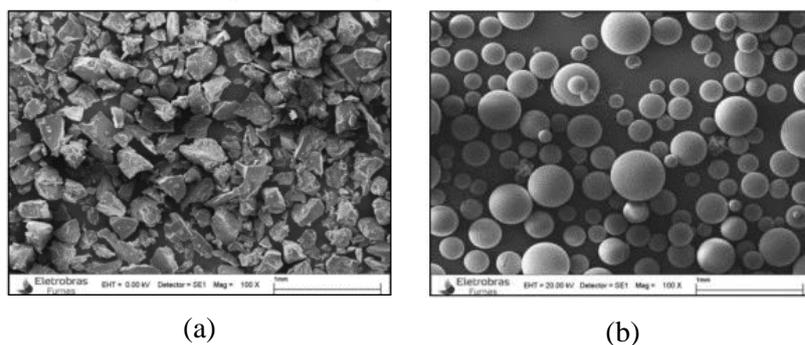
Figura 2.13 - Representação de uma partícula de PSA, a base de ácido poliacrilato, seca e inchada, após absorção de água.



Fonte: (FRIEDRICH, 2012).

A apresentação de PSA mais comumente disponível é seca, em pó granular e duro, com uma variedade de tamanho de partícula de aproximadamente 100 a 1000  $\mu\text{m}$  (ASSMANN, 2013). Os PSAs podem ser produzidos por dois processos: polimerização por solução (também chamado de polimerização em gel), que normalmente fornecem partículas em forma irregular semelhantes a um vidro quebrado ou polimerização por suspensão inversa, que fornecem partículas esféricas (ou em forma de framboesa) como é mostrado a Figura 2.14.

Figura 2.14 - Aspecto dos polímeros com amplitude de 100x: a) polimerização por solução ou polimerização em gel, b) polimerização por suspensão inversa.



Fonte: (MANZANO, 2016)

### 2.4.1 Mecanismo de atuação

Para um melhor entendimento da influência dos PSAs nas propriedades reológicas ao longo do tempo é preciso entender a cinética da migração de água para dentro e para fora das partículas de polímero (absorção e desorção). Estes mecanismos dependem da natureza química do polímero.

Quando um PSA de ligação cruzada é introduzido num meio aquoso, as unidades iônicas dissociam-se e criam uma densidade de carga ao longo das cadeias que geram repulsões eletrostáticas e tendem a expandir o gel, promovendo o inchamento. A capacidade de absorção de um PSA, em termos gerais, depende das propriedades do polímero e do ambiente de exposição, sendo o tipo de PSA, a densidade dos grupos aniônicos e da estrutura reticulada do PSA, o tamanho das partículas, a concentração iônica do líquido e a temperatura do sistema os principais parâmetros que podem influenciar a capacidade de absorção do PSA (RILEM, 2012).

De acordo com Friedrich (2012), existe uma propriedade dos PSAs muito finos (tamanho de partículas inferior a 100  $\mu\text{m}$ ) chamada bloqueio de gel (*gel blocking*). Se os PSAs são colocados em contato com água, em estado puro, ocorre pouca absorção na superfície e as partículas levemente inchadas se aglomeram e não desagregam mais. Se a intenção é que os PSAs finos inchem como partículas individuais, é muito mais efetivo distribuí-los antes do inchamento, por exemplo, pré-misturando os com o cimento, antes da mistura. É possível se obter uma dispersão eficiente do polímero, evitando o bloqueio de gel, misturando-o por 30 segundos com o cimento, antes da adição de água (ASSMANN, 2013).

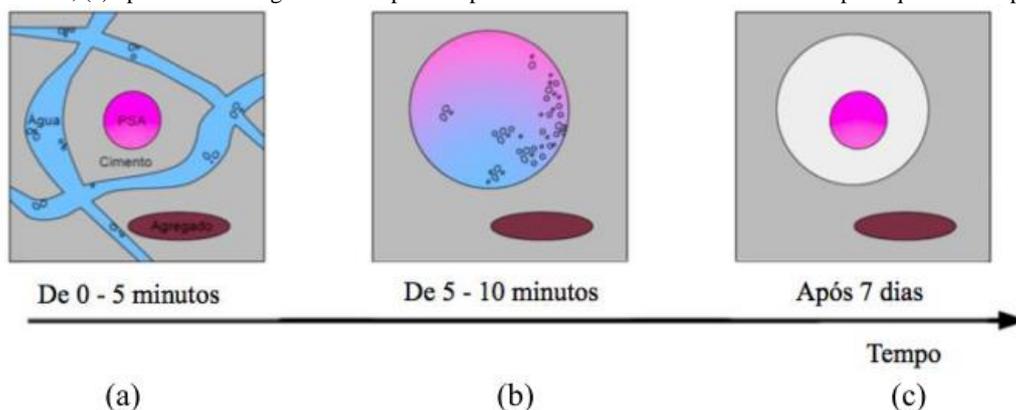
Com o processo de hidratação do cimento e diminuição da umidade relativa do meio cimentício, há um aumento da concentração de íons na solução, passando então a pressão osmótica ser maior no meio externo do que no interno, levando à desorção, ou passagem da água pela membrana do PSA de dentro para fora. O processo de desorção do polímero pode ser descrito

como uma competição pela água entre o PSA e a pasta de cimento (MONNIG, 2009). Em resumo, quando a umidade relativa (UR) do PSA é maior do que a UR da pasta, a água migra do PSA para o material cimentício.

A cinética de dessorção do polímero superabsorvente numa pasta de cimento depende de alguns fatores como: as propriedades do polímero, a cinética das reações de hidratação, a microestrutura da pasta e a interface entre a pasta de cimento e o polímero, através da qual o transporte de água ocorre (LURA; JENSEN, 2007).

Na Figura 2.15, é mostrada a representação esquemática da capacidade de absorção e dessorção do PSA em meio cimentício. Nota-se que, no período de 5 a 10 minutos (Figura 2.10b), o polímero encontra-se completamente inchado e nesse período é importante o estudo do efeito do PSA nas propriedades reológicas do concreto, dado que o polímero se comporta como um agregado miúdo na mistura (MÖNNIG, 2009). É importante entender a cinética de absorção e dessorção do PSA em meio cimentício ao longo do tempo, assunto que ainda não foi completamente entendido.

Figura 2.15 - Representação esquemática da evolução do PSA em função do tempo em um material cimentício: (a) primeiros 5 minutos - dispersão homogênea de partículas de cimento, água, PSA e agregado; (b) de 5 a 10 minutos - o PSA alcançou a absorção final; (c) após 7 dias - a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece



Fonte: (MONNIG, 2009).

O fato do PSA se comportar como um agregado miúdo como afirma Monnig (2009) em meios cimentícios no estado fresco é importante para determinar a quantidade de líquido absorvida até o equilíbrio, visando fornecer a essas misturas, a quantidade exata de água de cura interna ( $a/c_i$ ), para não ocorrer a retirada de água de mistura para o inchamento do polímero (o que prejudicaria a trabalhabilidade), ou deixar mais água livre na mistura que o previsto (o que aumentaria a relação  $a/c$ ).

Andrade Neto (2014), Couto (2016) e Manzano (2016) fizeram a caracterização do PSA utilizado nessa pesquisa, determinando sua capacidade de absorção em meio cimentício, pelo

método de espalhamento de argamassa (slump flow) regido pela norma DIN 18555-2 e obtiveram o teor de 15g de água por grama de polímero.

O conceito do método é comparar o espalhamento de uma argamassa, contendo uma quantidade determinada de PSA com o espalhamento de argamassas sem PSA e diferentes relações a/c. Assumindo-se que a água absorvida pelo PSA não contribui para o espalhamento e então, fazendo com que o PSA funcione como agregado miúdo nas misturas, determina-se sua capacidade de absorção. Para isso, considera-se que a quantidade de água não absorvida pelo PSA é igual à quantidade de água adicionada a argamassa sem PSA que apresenta a curva de espalhamento similar à do traço com PSA.

#### **2.4.2 Influência do PSA nas propriedades reológicas**

Secieru et al. (2016), trabalharam com micro concretos com relação a/c de 0,30 sem adição de PSA variando a temperatura de ensaio de 10°C, 20°C e 30°C. Fez também misturas contendo PSA, onde nesses casos, teve uma relação a/c de 0,35 (sendo 0,05 de água de cura interna) para as mesmas variações de temperatura. Nesse trabalho, pôde-se concluir que as propriedades reológicas são muito influenciadas pela temperatura, porém essa variação na temperatura tem maior efeito na tensão de escoamento do que na viscosidade.

Com relação à adição do PSA nas misturas, Secieru et al. (2016) também concluíram que em todas elas, independente do teor adicionado ou da temperatura, alteram as propriedades reológicas tendo maiores valores tanto de tensão de escoamento quanto de viscosidade. Uma das hipóteses para essa conclusão citada pelos autores é que o PSA absorve a água livre (as vezes até mais do que aquela água extra adicionada).

Senff et al., (2015) fizeram uma análise variando o percentual de PSA e a relação a/c de argamassas. Também concluíram que a adição de PSA altera principalmente a tensão de escoamento e que o PSA tende a absorver a água livre da mistura, necessitando aumentar a relação a/c para manter a trabalhabilidade. Algumas amostras ensaiadas conseguiram manter o mesmo nível de parâmetros reológicos que as misturas sem PSA, porém para isso, a relação a/c teve que ser mantida alta para os parâmetros de concretos de alta resistência (entre 0,69 e 0,72). Mesmo assim ajustes com o superplastificante eram necessários.

Os mesmos autores afirmam que o comportamento reológico dessas misturas normalmente é definido pelo valor da tensão de escoamento e depende da relação a/c. Para o PSA usado na pesquisa de Senff et al. (2015), observou-se que sua absorção persistiu após os primeiros ensaios reológicos, mostrando a importância do estudo aprofundado na cinética de absorção e dessorção

do polímero. Mesmo para teores maiores de PSA (chegando a 0,9%), houve a constatação de capilares menores e poros isolados, ao contrário das misturas sem PSA. Mesmo com a presença de muito polímero, a mistura ainda apresentou menos capilares do que a mesma mistura sem o PSA. Uma justificativa para isso seria que o PSA cria uma microestrutura heterogênea com vazios maiores e descontínuos limitando assim o fenômeno da capilaridade.

Mechtcherine et al. (2015), fizeram várias combinações de dosagens de argamassas variando a granulometria do PSA, a relação  $a/c$ , o teor de SP e o teor de adição de micro sílica. Um fato importante observado é que a granulometria do PSA interfere diretamente na cinética de absorção e dessorção do polímero, uma vez que com a mesma quantidade de água extra adicionada, o PSA mais fino apresentou maiores valores de viscosidade e tensão de escoamento. Isso se deu possivelmente por ter uma maior área de absorção e atingir o equilíbrio (inchamento) mais rapidamente. Pôde-se observar que, quanto maior a relação  $a/c$ , maior a absorção de água e que a presença de sílica altera também a cinética de absorção e dessorção, pois promove uma certa competição das partículas pela água presente na mistura.

Paiva et al. (2009), estudaram argamassas com aditivo retentor de água e PSA em diversas quantidades, variando a relação  $a/c$  e também o teor de plastificante. Esse trabalho foi o primeiro a concluir que o PSA altera os parâmetros reológicos da mistura uma vez que retira água do sistema quando não for adicionada água de cura interna ( $a/c_i$ ) e que, em misturas contendo o PSA, foi necessário um torque maior do equipamento para realizar o ensaio de reologia. A presença de PSA exigiu um maior teor de plastificante para manter a trabalhabilidade e o formato esférico do PSA não interfere na ação do plastificante diferentemente o aditivo retentor de água que pode causar um entrelaçamento entre suas cadeias.

Couto (2016), fez dois tipos de análises durante seu trabalho. Na primeira etapa da pesquisa analisou somente um tipo de PSA em diferentes percentuais de massa em relação à massa de cimento (0%, 0,1%, 0,2% e 0,3%) e também o efeito da variação da relação água/cimento ( $a/c$ ), (0,25, 0,30, 0,35 e 0,40), pois variou-se a água de cura interna de acordo com o percentual de PSA adicionado. Na segunda etapa foi feito estudo da variação do PSA nas propriedades reológicas, mantendo fixa a água de cura interna (0,05) e variou-se o teor de PSA adicionado de forma a manter a mesma relação  $a/c$  total para todas as misturas.

Para esse mesmo trabalho, também foi possível concluir, assim como nos anteriores, que a presença de PSA altera os parâmetros reológicos das pastas em relação à mistura sem polímero, porém não se conseguiu determinar um padrão de comportamento com a variação do teor de PSA, devido a uma elevada variação nos valores de tensão de escoamento obtidos.

Manzano (2016), analisou as propriedades reológicas de misturas com 4 polímeros superabsorventes diferentes e concluiu em seu estudo que a adição de PSA em pastas de cimento tendem a aumentar a viscosidade das misturas com relação às pastas de referência. Concluiu também que a tensão de escoamento tende a variar mais com a diminuição da relação a/c do que com a adição de PSA nas pastas.

Manzano (2016), também sugeriu que como a água de cura interna participa da hidratação, que a comparação das propriedades dos microconcretos contendo PSA seja feita com misturas de referência com a mesma relação a/c<sub>total</sub>. Dessa maneira, o efeito do polímero nas propriedades mecânicas e elásticas não é penalizado. Porém quando se fala de reologia, é preciso fazer as comparações de pastas contendo o mesmo a/c<sub>básico</sub> (sem contar a/c<sub>i</sub>), uma vez que o polímero absorveu a água de cura interna prevista e esta não está interferindo nas propriedades reológicas.

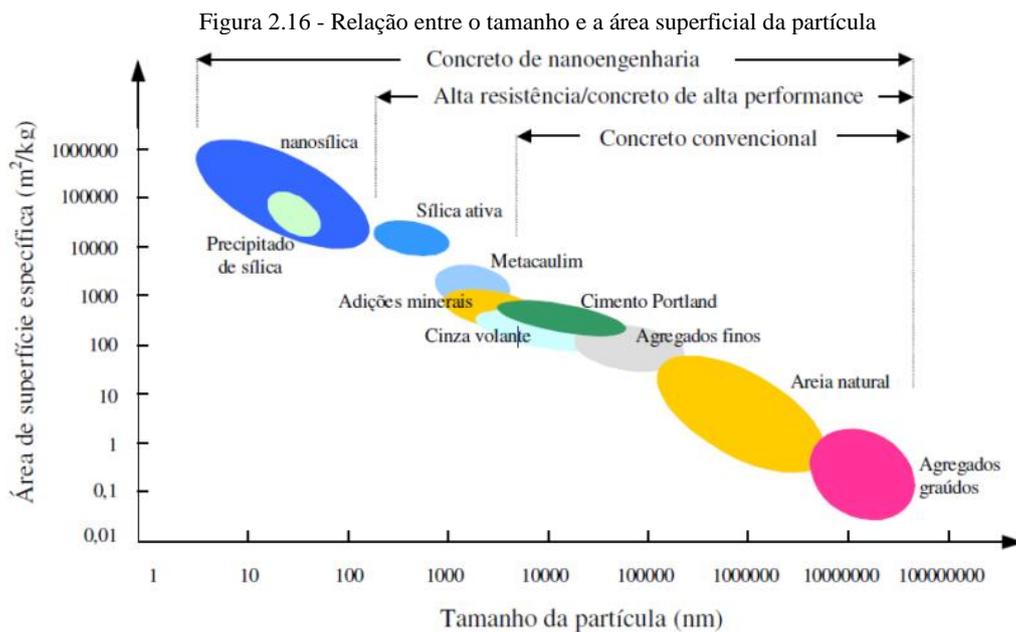
O estudo da influência do PSA nas propriedades reológicas ainda necessita de maiores esforços, pois dentre os teores utilizados de PSA para a mitigação da retração autógena e resistência ao gelo-degelo (varia de 0,1% a 0,7% da massa de cimento dependendo da capacidade de absorção do polímero) apresentados na literatura técnica, pouco ainda se investigou quanto à influência dessa adição nas propriedades reológicas, principalmente quanto à resultados obtidos de dados oscilatórios.

## **2.5 NANOSÍLICA**

Nas últimas décadas, nota-se um interesse cada vez maior na utilização de adições minerais junto ao material cimentício, visando economizar energia e preservar recursos naturais, além de proporcionar vantagens técnicas ao produto final.

Quando se fala em escala nano, o nome vem da unidade nanômetro (nm), medida que corresponde à bilionésima parte do metro ( $10^{-9}$  m). Com isso as nanopartículas apresentam uma elevada área superficial e, conseqüentemente, uma alta reatividade. Essa característica em materiais que serão utilizados em meio cimentício, podem representar uma alteração tanto nas propriedades no estado fresco como endurecido.

A Figura 2.16 mostra um diagrama com a relação entre o tamanho e a área superficial de partículas de materiais utilizados em concretos e argamassas. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial do material.



Fonte: (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010)

Algumas adições minerais passaram a ser utilizadas com o objetivo de se obter concretos de alta resistência. Esta aplicação, além do bom resultado relacionado à durabilidade, também proporcionou às estruturas de concreto um melhor desempenho. O excelente resultado na atividade pozolânica de alguns desses materiais fez com que fossem denominadas adições minerais altamente reativas. Atualmente, como principais pozolanas altamente reativas têm-se a sílica ativa, o metacaulim e a cinza da casca de arroz com queima controlada (ANDRADE, 2015).

Nanossílica são partículas amorfas de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), em escala nanométrica, não porosas que possuem reatividade superior quando comparadas às partículas de tamanho maior. Grãos em escala nanométrica participam de forma mais efetiva das reações pozolânicas, resultando em materiais com desempenho superior àqueles sem a utilização de nanopartículas. Entretanto, fenômenos da hidratação do cimento Portland interagindo com a nanossílica são muito complexos e ainda não completamente compreendidos (ANDRADE, 2015).

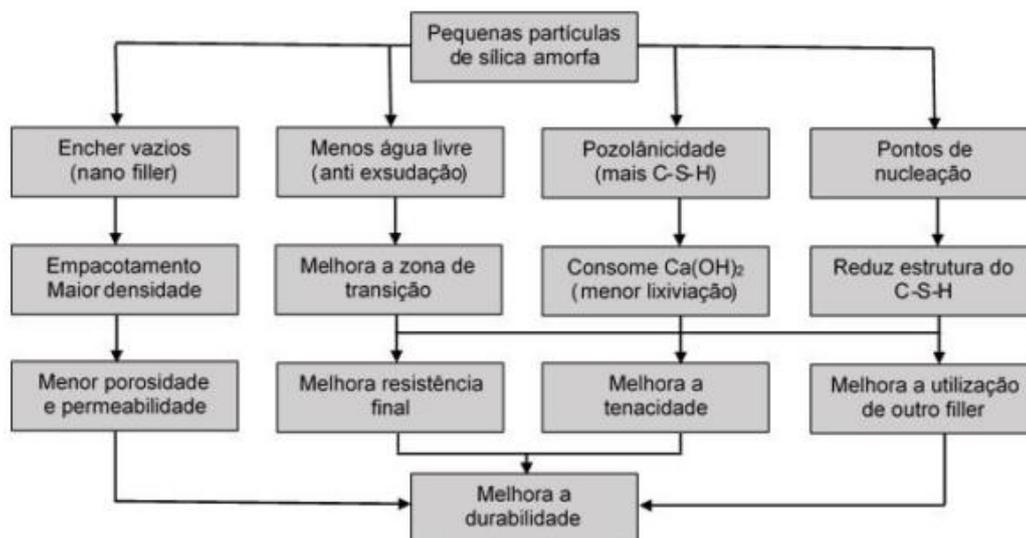
Segundo Dantas (2013), quando se alteram as dimensões de um material de micro para nano, ocorrem mudanças significativas em sua condutividade elétrica, absorção ótica, reatividade química e propriedades mecânicas. Com a redução no tamanho, mais átomos localizam-se na superfície das partículas, alterando consideravelmente a energia de superfície e sua morfologia.

Quando se adiciona partículas de micro ou nanossílica aos materiais cimentícios, em adição ou substituição parcial do cimento, ocorre uma alteração das propriedades físicas e químicas do material, devido à sua participação no processo de hidratação (SENFF, 2009). Fisicamente ele atua como fíler, situando-se nos espaços entre os grãos maiores, melhorando a distribuição dos produtos

de hidratação e com isso, criando uma estrutura mais densa, mais impermeável e resistente. Quimicamente tem ação pozolânica, reagindo com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , resultando em mais C-S-H preenchendo os vazios capilares e melhorando a zona de transição (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).

Um dos avanços proporcionados pelo estudo do concreto em nano escala é que o empacotamento das partículas pode ser melhorado com o uso de nanopartículas de sílica, levando a uma maior compactação da sua estrutura, pois podem agir como pontos de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação, resultando em melhores propriedades mecânicas e, com o refinamento da microestrutura, melhora também a durabilidade das estruturas ao ataque de agentes agressivos. A Figura 2.17 mostra uma representação esquemática dos efeitos da adição de nanossílica em concretos e argamassas.

Figura 2.17 - Representação esquemática dos efeitos da adição de nanossílica em concretos e argamassas.



Fonte: (BIANCHI, 2014)

Alguns pesquisadores também atribuem as melhorias das propriedades (resistência e durabilidade) dos concretos e argamassas contendo nanossílica ao efeito da aceleração da hidratação da pasta de cimento (SOBOLEV et al., 2006; SENFF et al., 2009). A nanossílica além de se comportar como agente de melhoria da microestrutura, atua como um ativador para acelerar as reações pozolânicas do composto (SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008). O efeito da aceleração das reações de hidratação está relacionado com a elevada área superficial das partículas de nanossílica que funcionam como pontos de nucleação para a precipitação do C-S-H. Em função da área de superfície muito grande, a nanossílica reage muito rapidamente com o hidróxido de cálcio, para formar silicato de cálcio hidratado adicional

De acordo com Bjornstrom et al. (2004), ainda não foi determinado se a aceleração da hidratação do cimento na presença de nanosílica é devido à sua reatividade química (atividade pozolânica) ou a sua considerável área superficial. Santos (2016) confirmou que a nanosílica acelera as reações de hidratação ao observar que traços de micro-concretos com 1 e 2% de nanosílica apresentaram uma redução no tempo zero (transição suspensão-sólido) de 45%, nos dois teores adicionados, em comparação ao traço de referência.

Segundo Sanchez e Sobolev (2010), a nanosílica, quando bem dispersa, aumenta a viscosidade das misturas cimentícias, contribuindo para a suspensão dos grãos de cimento e dos agregados a qual é benéfica no combate à segregação.

Vários autores já concluíram a melhora das propriedades mecânicas de concretos com adição de nanosílica, porém suas alterações nas propriedades no estado fresco foram pouco estudadas. Sabe-se que a nanosílica, pela sua elevada área superficial, demanda mais água adsorvida, podendo retirar água livre da mistura e com isso alterar suas propriedades reológicas. Poujavadi et al. (2012) e Santos (2016), combinaram nanopartículas de sílica e PSA, porém somente Poujavadi et al. (2012) avaliou as propriedades reológicas das misturas.

Poujavadi et al. (2012) avaliou pastas variando o teor de PSA (0%, 0,1% e 0,3%) e o teor de NS (0%, 0,5% e 1,0%), utilizando mini slump, cone marsh e o reômetro Physica MCR 300 (Anton-Paar). A tensão de escoamento e a viscosidade foram obtidas pela modelagem da curva de desaceleração, por Bingham, nas taxas entre 0,5 e 35 s<sup>-1</sup>, onde houve melhor ajuste dos dados.

Os autores concluíram que tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento são altamente incrementados com a presença de nanosílica e, em maior intensidade, que na presença do PSA. Eles também notaram que o PSA tende a diminuir o valor da tensão de escoamento, principalmente na presença de NS, chegando a 25% de redução quando comparadas as pastas contendo 1% de NS sem PSA com 0,1% de PSA. Esta observação não apenas sugere um efeito plastificante introduzido pelo PSA, mas também que este efeito é mais pronunciado na presença de NS.

Estudos demonstram que apesar da já comprovada eficácia da nanosílica em aumentar a resistência mecânica dos materiais cimentícios, não há ainda um consenso sobre o melhor percentual e em quais condições de mistura seria possível obter o melhor desempenho para materiais de base cimentícia (SENFF et al., 2009; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; KONG et al., 2013).

Mechtcherine et al. (2015), fizeram misturas em que substituíram 10% de cimento em massa por micropartículas de sílica. Concluíram que houve um maior aumento da viscosidade com o

tempo e que, quando a micro sílica é utilizada em quantidade moderada e bem dispersa, tem o “efeito rolamento” que diminui a fricção interna quando levada a altas taxas de cisalhamento, diminuindo a viscosidade e a tensão de escoamento.

Santos (2016), trabalhando com microconcretos com relação a/c de 0,3, fez um estudo da adição de PSA e NS para melhorar as propriedades dos concretos de alta resistência e concluiu que a utilização do teor de 2% de NS não é justificada quando em conjunto com o PSA, pois este não melhora expressivamente as propriedades mecânicas além da melhoria promovida pelo teor de 1%.

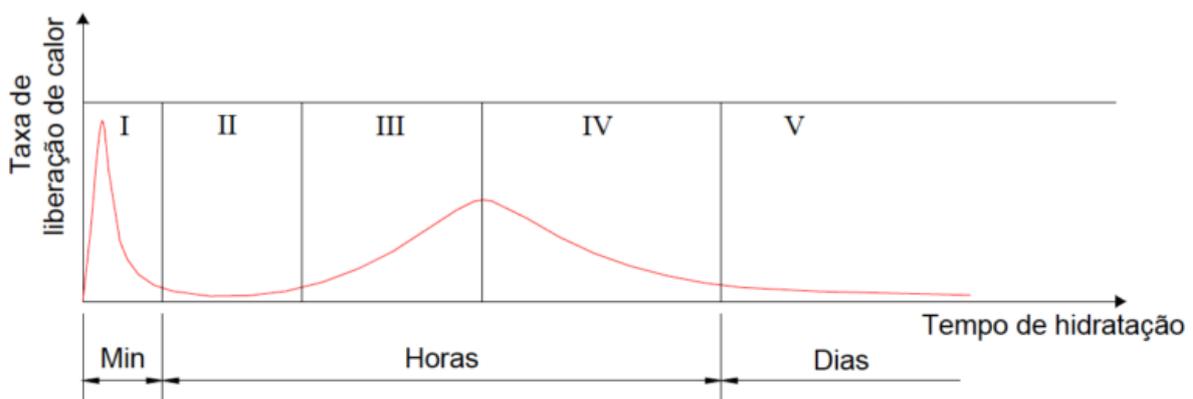
Ainda não há consenso sobre o teor ideal de nanosílica a ser utilizado nas misturas de base cimentícia. Alguns autores sugerem que as porcentagens devem ser baixas, variando entre 1% até 3%, enquanto outros afirmam que o teor deveria estar entre 3% e 5%. (KONG et al., 2012; ZHANG; ISLAM; PEETHAMPARAN, 2012; FERNANDEZ et al., 2013;).

## 2.6 CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO ISOTÉRMICA

A calorimetria de condução isotérmica quantifica diretamente o calor liberado na hidratação do cimento por meio do monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando esta e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração provocada pelo calor liberado (QUARCIONI, 2008). Empregando esta técnica, pode ser avaliada, de forma simplificada e eficiente, a velocidade das reações de hidratação, ao longo do tempo, pelas curvas de evolução de calor.

A técnica de calorimetria por condução isotérmica permite acompanhar a cinética de hidratação do cimento e esse processo pode ser dividido em diversos estágios, como ilustrado na Figura 2.18.

Figura 2.18 - Representação gráfica da curva de evolução de calor gerada durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento.



Fonte (JAWED et al., 1983 adaptado por MANZANO, 2016)

O estágio I - dissolução inicial, acontece nos primeiros minutos logo após a adição da água, quando os grãos de cimento começam a reagir e os componentes facilmente solúveis em água como álcalis, sulfato de cálcio começam a se dissolver. Nesta fase, apresenta-se o primeiro pico da evolução do calor de hidratação. Do ponto de vista reológico, é o estágio mais importante, pois a taxa de dissolução inicial de  $C_3A$  pode ser aumentada pelos álcalis dissolvidos. A principal reação responsável deste pico é a dissolução do aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e do sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ), formando etringita (AFt). Passados alguns minutos, um gel amorfo rico em alumina e silicato (também com um alto teor de cálcio e sulfato) é formado ao redor da superfície dos grãos de cimento.

Este gel causa o período II – indução, também chamado de período de dormência, tem algumas horas de duração e com taxa de hidratação baixa que pode variar de acordo com a temperatura, composição do cimento, relação a/c, aditivos químicos, dentre outros. É nesse período que o concreto deve ser transportado e aplicado, pois ainda está trabalhável (BIANCHI, 2014).

O estágio III – aceleração, é responsável pelo segundo pico exotérmico. É causado pela supersaturação iônica da fase aquosa (mecanismo de dissolução-precipitação). Nesta fase, os principais constituintes do cimento, o silicato tricálcico ( $C_3S$ ) e o silicato dicálcico ( $C_2S$ ), reagem com a água e formam rapidamente o silicato de cálcio hidratado amorfo (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ). Ocorre também a diminuição dos íons sulfato e de cálcio, devido a formação de etringita. Nesta ocorre a perda de trabalhabilidade, ou seja, a pega do cimento.

O período IV - desaceleração, inicia-se com a redução da taxa de calor, devido à baixa concentração dos íons na solução. A hidratação agora é controlada pelo mecanismo topoquímico. Finalmente, ocorre o estágio V - reação lenta, associado com a transformação de AFt em Monossulfato (AFm).

Poucos estudos foram encontrados na literatura sobre a utilização da técnica de calorimetria isotérmica em materiais cimentícios modificados com PSAs. Destacam-se os trabalhos de: Zhutovsky e Kovler (2013), Justs et al. (2014), Justs et al. (2015), Wang et al. (2016) e Manzano (2016).

Zhutovsky e Kovler (2013) avaliaram a eficiência de diferentes tipos de cura variando a relação a/c das pastas (0,21, 0,25, 0,33 e 0,45) e utilizando o PSA como agente de cura interna. A presença do PSA e água de cura interna deslocaram as curvas um pouco para a direita, indicando um leve retardo e uma pequena redução do pico principal de liberação de calor. Concluíram que

quanto menor a relação a/c, maior a eficiência dos diferentes tipos de cura, incluindo a cura interna (PSA).

Justs et al. (2014) avaliaram o efeito da adição de PSA em pastas com baixa relação a/c (0,20 e 0,30). Os autores concluíram que os picos principais de hidratação das pastas contendo polímero são inferiores e aparecem antes, se comparados com as misturas sem PSA que possuem a mesma relação a/c total. Esse comportamento é causado pela liberação gradual da água de cura interna do PSA. Por outro lado, nas pastas com mesmo a/c básico, aquelas com PSA sofreram ligeiro retardado em comparação com a mistura de referência. Duas possíveis explicações para isso são: a lixiviação da fração solúvel do PSA que pode interferir na hidratação, e a absorção de íons alcalinos pelo PSA.

Manzano (2016), realizou ensaios calorimétricos em pastas com relação a/c básica de 0,30 e variou o tipo de PSA adicionando também a/c<sub>i</sub>. Mesmo com o retardo provocado pelo aditivo superplastificante, foi possível avaliar que a adição dos polímeros mudou o perfil das curvas calorimétricas. Foi observado, assim como em outros trabalhos, o deslocamento para a direita do segundo pico de liberação de calor, ou seja, um leve retardo no tempo de pega para as pastas contendo PSA.

A utilização da técnica de calorimetria isotérmica pode se tornar uma ferramenta adequada para o entendimento do processo de absorção e desorção dos PSAs na matriz cimentícia, parâmetro fundamental que determina a eficiência dos polímeros como agentes mitigadores da retração autógena e seu comportamento durante o estado fresco, podendo identificar a retenção de água ou liberação precoce durante o período fluido das pastas. Essa metodologia também permite dar subsídios sobre a participação da água incorporada pelo polímero, na cinética de hidratação do cimento, ao longo do tempo.

## **2.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS**

O uso de planejamento experimental vem ganhando mais atenção e sendo aplicado nas mais diversas áreas científicas e industriais, face a redução de custos e trabalhos exploratórios. Em qualquer área de pesquisa, busca-se especificar quais variáveis são importantes em algum estudo (CALADO; MONTGOMERY, 2003). A estatística permite descrever e compreender relações entre variáveis de forma imediata, permite a tomada de decisões melhores e mais rápidas além de facilitar essa tomada de decisão.

Análises de variância (ANOVA) são técnicas de estatísticas utilizadas para descobrir fatores que produzam mudanças sistemáticas em alguma variável de interesse (FONSECA, et al., 1995).

O objetivo da análise de variância é avaliar se as diferenças observadas entre as médias das amostras são estatisticamente significantes. A variação de médias das amostras pode ser consequência da variação amostral ou de uma boa evidência da diferença entre as médias das populações (LAPONI, 2005).

A presença dos espúrios pode aumentar o desvio padrão, deslocar a média e conseqüentemente gerar problemas de exatidão. O espúrio é um valor que não se enquadra na distribuição do restante dos dados, portanto deve ser analisado com cuidado antes de ser excluído. Para isso pode-se utilizar de testes de hipóteses para tratar os espúrios, como por exemplo o teste de Dixon, normatizado pela ASTM E178:2008.

O planejamento fatorial é bastante utilizado quando se tem duas ou mais variáveis independentes ou fatores, permitindo a combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma variável sujeita a todas as combinações das demais.

A partir dos dados medidos, é possível modelar uma equação matemática, visando prever novos valores da variável de resposta em pontos diferentes daqueles usados nos experimentos, mas dentro da faixa experimental (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

A metodologia da superfície de resposta é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas que permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, melhorando e aperfeiçoando os processos ou produtos. Busca-se verificar a influência de 2 fatores simultaneamente na variável de resposta, uma vez que um fator pode interferir no efeito de outro. A superfície de resposta é a descrição gráfica do modelo matemático, o que simplifica a interpretação dos resultados (MONTGOMERY; RUNGER, 2003)

Nesta pesquisa tem-se 2 fatores que variam em 3 níveis cada: PSA variando de 0%, 0,15% e 0,30% e NS variando de 0%, 1% e 2%. Tem-se ainda uma outra variável que varia 5 níveis que é o tempo (0, 40, 80, 120 e 180 minutos). A análise dessa combinação de fatores e níveis permite determinar a curvatura na função de resposta com o modelo de regressão genérico dado por:

$$\bar{x} = \mu + \alpha x + \beta y + \gamma z + \delta x^2 + \xi y^2 + \theta z^2 + \lambda xy + \zeta xz + \phi yz + \varepsilon$$

Onde:

$\bar{x}$  = variável de resposta (variável a ser analisada)

$\mu$  = média geral

$\varepsilon$  = erro aleatório

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \xi, \theta, \lambda, \zeta, \phi$  = coeficientes de efeito das variáveis independentes (fatores)

x = variável independente: PSA = Teor de PSA (%) x 10.000;

y = variável independente: NS = Teor de NS (%) x 100;

z = variável independente: Tempo de leitura (em minutos).

Uma análise do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é frequentemente usada para julgar a adequação de um modelo de regressão. Normalmente refere-se a  $R^2$  como a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo de regressão (MONTGOMERY.; RUNGER, 2003).

O erro aleatório incorpora todas as fontes de variabilidade no experimento, incluindo medida, fatores incontroláveis, diferença entre unidades experimentais (material, equipamento, etc.) e ruído geral do processo (variabilidade ao longo do tempo, efeitos do ambiente, etc.) (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Dessa forma são testados os efeitos dos fatores individualmente e da combinação entre eles em relação ao erro aleatório do modelo analisado.

Com a análise de variância também é possível realizar o agrupamento daqueles fatores que se comportam de forma semelhante, de modo a categorizar os efeitos que podem gerar comportamentos semelhantes ou distintos. Um desses métodos é o teste de comparações múltiplas de médias pelo método Duncan.

As análises estatísticas e determinações das equações de predição para a viscosidade e tensão de escoamento, foram feitas utilizando o programa computacional *Statistica 10*® da empresa *Statsoft*.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

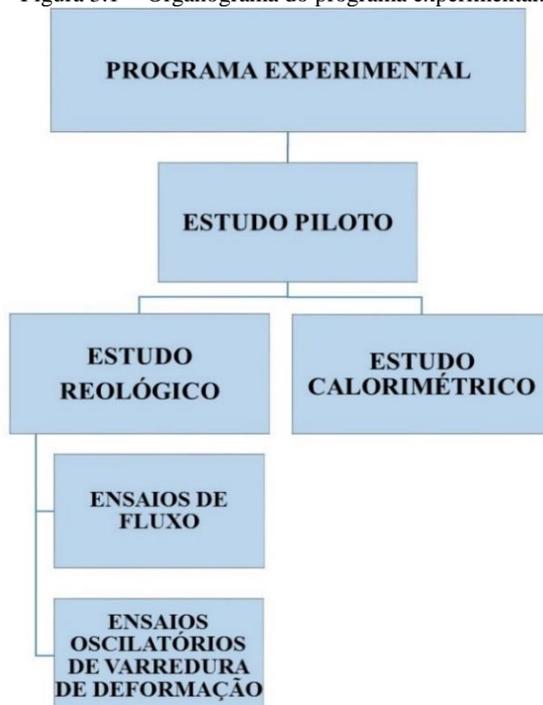
O programa experimental dessa pesquisa foi desenvolvido no Laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A. - Aparecida de Goiânia – GO (Gerência de Serviços e Inovação Tecnológica de FURNAS – GST.E – denominada apenas Laboratórios de FURNAS) e está dividido em três grandes etapas.

A primeira trata de um estudo piloto para escolha dos materiais e as quantidades a serem utilizadas, com a finalidade de atender a capacidade dos equipamentos tanto para a determinação das propriedades reológicas como para o estudo calorimétrico (Apêndice A).

A segunda e principal parte, trata do estudo reológico pelos ensaios de fluxo (buscando determinar viscosidade e tensão de escoamento) e pelo ensaio de varredura de deformação (tensão de escoamento) de todas as pastas propostas no programa experimental, com o intuito de avaliar a influência das adições nas propriedades reológicas, em função do tempo, isoladamente e em conjunto.

Na terceira e última etapa, complementa a pesquisa, a realização dos ensaios calorimétricos em todas as pastas de cimento propostas, buscando entender a cinética de hidratação do cimento na presença das adições, bem como o mecanismo de absorção e dessorção do PSA. Na Figura 3.1 é apresentada uma representação esquematizada do programa experimental dessa pesquisa.

Figura 3.1 - Organograma do programa experimental.



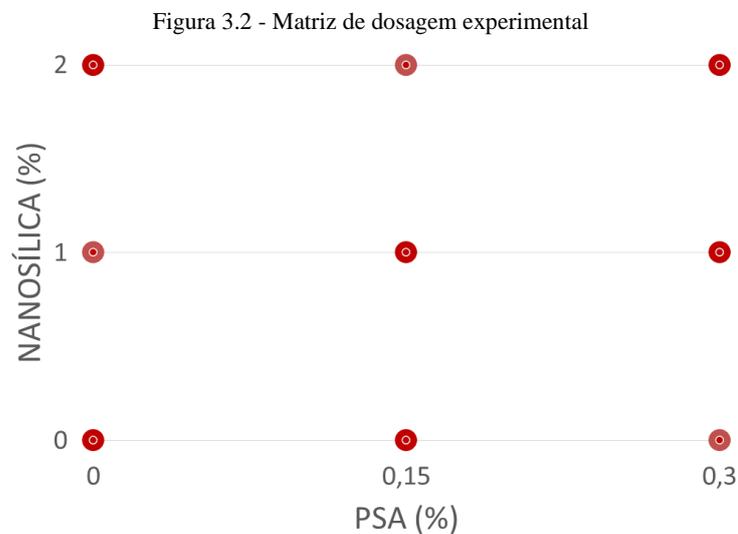
Após a realização do estudo piloto (Apêndice A), determinou-se o programa experimental apresentado na Tabela 3.1 onde fixou-se a relação a/c de 0,4 e o teor de SP para todas as pastas de 1,2%. As variáveis independentes são o teor de PSA e NS, obtendo tensão de escoamento e viscosidade como as variáveis de resposta para o estudo reológico.

Tabela 3.1 - Matriz de dosagem experimental

Traço	Composição	Variáveis de Resposta	
REF	a/c + SP + 0%NS	Tensão de escoamento	Viscosidade
REF NS1	a/c + SP + 1%NS		
REF NS2	a/c + SP + 2%NS		
REF PSA15	a/c + SP + 0,15% PSA +a/ci + 0%NS		
PSA15 NS1	a/c + SP + 0,15% PSA +a/ci + 1%NS		
PSA15 NS2	a/c + SP + 0,15% PSA +a/ci + 2%NS		
REF PSA30	a/c + SP + 0,30% PSA +a/ci + 0%NS		
PSA30 NS1	a/c + SP + 0,30% PSA +a/ci + 1%NS		
PSA30 NS2	a/c + SP + 0,30% PSA +a/ci + 2%NS		

a/c = 0,40  
SP = 1,2%

A matriz experimental do estudo reológico e calorimétrico desse trabalho está apresentada na Figura 3.2.



Foi utilizado o mesmo teor de aditivo superplastificante em todas as misturas, assim como a mesma técnica de mistura e execução dos ensaios, buscando eliminar qualquer possível influência dessas variáveis e possibilitando analisar com mais clareza o comportamento das demais adições (PSA e NS) nas propriedades reológicas das amostras estudadas.

Todas as misturas contendo PSA possuem uma quantidade de água adicional a ser absorvida pelo polímero (água de cura interna), evitando que seja retirada a água da mistura. Para determinar o valor dessa água adicional, é necessário a determinação da capacidade de absorção

do PSA. O valor da absorção do PSA A foi determinado por Andrade Neto (2014), Couto (2016) e Manzano (2016) de 15g/g e foi utilizado nesse trabalho.

A dosagem de 0,3% de PSA, em relação à massa de cimento foi definida a partir dos resultados de mitigação da retração autógena realizados por Manzano (2016). Em seus estudos foram realizados ensaios de determinação de retração autógena e propriedades mecânicas em microconcretos com teores de PSA de 0,1%, 0,2% e 0,3%.

Esse mesmo autor mostrou que o teor de 0,3% de PSA é uma alternativa viável, pois mesmo com perda de resultado nas propriedades mecânicas e elásticas, é possível projetar um concreto para qualquer nível de resistência, sem apresentar retração autógena até os 28 dias. Diante do exposto, optou-se pelo limite superior de 0,3% de PSA por se tratar de uma alternativa viável e um limite extremo exequível, que possibilita uma maior amplitude de resultados e análises.

Com relação à nanosílica, Santos (2016) fez dosagens de microconcretos com 1% e 2% de NS e concluiu que as misturas com 1% de NS se mostraram a melhor alternativa técnico-econômica em presença do PSA. As misturas contendo 2% de NS não apresentaram melhora significativa nas propriedades mecânicas além das melhorias obtidas com o teor de 1%. Mesmo assim, optou-se pelo teor máximo de 2% para a simulação de um cenário mais crítico. A adição de 2% de NS chegou a aumentar em 31% a resistência à flexão do concreto, podendo se tornar viável caso essa propriedade tenha que ser melhorada. A partir dessa dosagem foram realizados os estudos reológicos e calorimétricos propostos anteriormente.

### **3.2 CONTRIBUIÇÕES DESSA PESQUISA**

Quanto à determinação das propriedades reológicas de materiais cimentícios contendo PSA, foram encontrados somente 6 trabalhos na literatura científica. Destes, somente um faz pesquisas de compostos contendo PSA e micropartículas de sílica. Não foi encontrado na literatura, estudos que correlacionam o uso de PSA e partículas na escala nano, quanto à determinação das propriedades reológicas.

A determinação precisa da variável tensão de escoamento de pastas cimentícias, continua sendo um desafio, pois depende, não somente da composição das pastas, mas também do modelo reológico apropriado ajustar os pontos experimentais, da metodologia de ensaio, podendo variar a geometria utilizada, a taxa aplicada sobre a amostra, a temperatura, dentre outros fatores.

Quanto à determinação da tensão de escoamento de materiais cimentícios partindo de dados oscilatórios, muito ainda deve ser investigado, pois ainda não há consenso quanto aos pontos exatos de tangência que devem ser utilizados para a determinação do ponto onde há a mudança do

comportamento do fluido, saindo do repouso e iniciando o escoamento ou da tensão mínima para que o escoamento não seja interrompido (tensão de escoamento estática e dinâmica).

O presente trabalho, visa dar mais uma contribuição quanto às exigências necessárias para a apropriada determinação das propriedades reológicas (viscosidade e tensão de escoamento), de pastas de cimento Portland de alta resistência ao longo do tempo analisando a influência do PSA e NS nas propriedades reológicas de pastas de cimento Portland de alta resistência ao longo do tempo.

### **3.3 MATERIAIS**

Os materiais constituintes foram escolhidos pela disponibilidade na região (exceto o PSA que não é comercializado no Brasil) e pensando na utilização de adições minerais (NS) que visam o aumento de propriedades tecnológicas e redução do consumo de clínquer. Os materiais foram obtidos por doações e utilizados na forma como fornecidos pelos fabricantes, ou seja, sem beneficiamento. A caracterização dos materiais constituintes das pastas foi realizada por Neto (2014), Silva Jr. (2016), Manzano, (2016) e Couto (2016) Neste estudo foram utilizados os mesmos materiais empregados pelos autores citados anteriormente que são pesquisadores do grupo de estudo de investigações experimentais sobre estratégias de mitigadoras de retração autógena em concretos de alta resistência do PECC.

#### **3.3.1 Cimento**

O cimento utilizado na presente pesquisa é o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial CPV-ARI, por uma recomendação do comitê da RILEM, (TC 225 SAP) nos estudos da aplicação de PSA em compostos cimentícios, do uso do cimento CEM I, que equivale ao CP I S brasileiro. Devido à dificuldade de obtenção desse cimento, optou-se pela utilização do CPV-ARI pela quantidade de clínquer presente nesse cimento que segue as recomendações do CEM I onde deve haver no máximo 5% de adições, minimizando assim o seu efeito nas propriedades avaliadas. Outra justificativa da utilização do cimento CPV-ARI é o fato dele ser muito utilizado em concretos de alta resistência (CAR).

As caracterizações físicas, mecânicas e químicas do cimento CPV-ARI utilizado nesta pesquisa estão apresentadas nas Tabela 3.2 e Tabela 3.3 e a curva de distribuição granulométrica pelo método de granulometria a laser está apresentada na Figura 3.3.

As caracterizações químicas e físicas apresentaram valores dentro dos limites previstos pelas normas específicas de cada ensaio. É importante salientar o baixo teor de resíduo insolúvel e não se constatou evidência de material pozolânico. Os teores de óxido de cálcio e óxido de magnésio estão em níveis aceitáveis, o que provavelmente não irá causar reação expansiva do cimento devido à hidratação tardia destes compostos (CaO e MgO).

Figura 3.3

Tabela 3.2 - Caracterização física e mecânica do cimento CPV ARI utilizado nessa pesquisa.

PROPRIEDADES DETERMINADAS		CP V - ARI	Limitações: NBR 5733: 1991	Método de Ensaio
Finura	Retido na # 200 (%)	0,4	≤ 6,0	NBR 11579/2012
Área específica (cm <sup>2</sup> /g) Blaine		5.440	≥ 3000	NBR 16372/2015
Tempo de Pega (h:min)	Início (h:min)	02:30	≥ 1:00 h	NBR NM 65/2003
	Fim (h:min)	03:10	≤ 10:00 h	NBR NM 65/2003
Resistência à Compressão (MPa)	1 dia	32,1	≥ 14,0	NBR 7215/1996
	3 dias	37,2	≥ 24,0	NBR 7215/1996
	7 dias	41,8	≥ 34,0	NBR 7215/1996

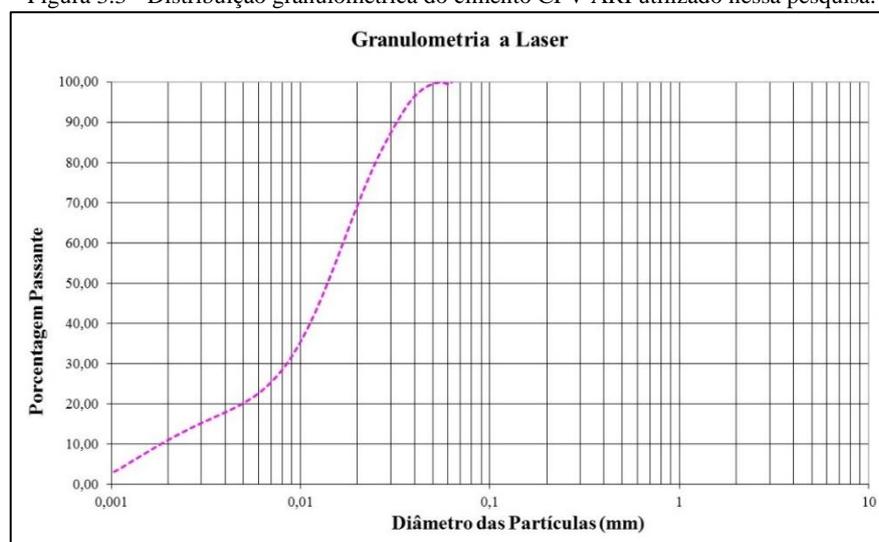
Tabela 3.3 - Caracterização química do cimento CPV ARI utilizado nessa pesquisa.

PROPRIEDADES DETERMINADAS		CP V - ARI	Limitações: NBR 5733: 1991	Método de Ensaio
Perda ao fogo		1,82	≤ 4,5	NBR NM 18/2012
Resíduo insolúvel		0,79	≤ 1,0	NBR NM 15/2012
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )		3,28	**	NBR NM 16/2012
Óxido de magnésio (MgO)		4,36	≤ 6,5	NBR NM 11-2/2012
Dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> )		24,41	N.E	NBR NM 11-2/2012
Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		3,02	N.E	NBR NM 11-2/2012
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		7,09	N.E	NBR NM 11-2/2012
Óxido de cálcio (CaO)		53,74	N.E	NBR NM 11-2/2012
Óxido de cálcio livre (CaO)		2,16	≤ 3,0	NBR NM 13/2012
Álcalis Totais	Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,29	N.E	NBR NM 17/2012
	Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	0,77	N.E	NBR NM 17/2012
	Equiv. alcalino	0,80	N.E	NBR NM 17/2012
Álcalis Solúveis em Água	Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,18	N.E	NBR NM 17/2012
	Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	0,64	N.E	NBR NM 17/2012
	Equiv. alcalino	0,60	N.E	NBR NM 17/2012
Sulfato de cálcio (CaSO <sub>4</sub> )		5,57	N.E	NBR NM 16/2012
N.E. = NÃO ESPECIFICADO				
** Quando C3A do clínquer < 8% - limite < 3				
** Quando C3A do clínquer > 8% - limite < 4,5				

As caracterizações químicas e físicas apresentaram valores dentro dos limites previstos pelas normas específicas de cada ensaio. É importante salientar o baixo teor de resíduo insolúvel e não se constatou evidência de material pozolânico. Os teores de óxido de cálcio e óxido de magnésio

estão em níveis aceitáveis, o que provavelmente não irá causar reação expansiva do cimento devido à hidratação tardia destes compostos (CaO e MgO).

Figura 3.3 - Distribuição granulométrica do cimento CPV ARI utilizado nessa pesquisa.



A distribuição granulométrica é tal que 50% das partículas apresentam diâmetro menor que 0,02mm. Portanto, o cimento CPV ARI utilizado nessa pesquisa tem resultados de caracterização de acordo com os requisitos mínimos exigidos pelas normas brasileiras.

### 3.3.2 Aditivo Superplastificante (SP)

No estudo piloto, foram testados três aditivos de duas marcas com grande aceitação no mercado da construção civil, sendo eles apresentados na Tabela 3.4, com suas características fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.4 - Aditivos Superplastificantes e suas características.

Características	Glenium 51	Viscocrete 6900	Glenium EXPA
Base Química	Eterpolicarboxilato	Policarboxilato	Eterpolicarboxilato
Aspecto	Líquido viscoso	Líquido viscoso	Líquido viscoso
Cor	Branco turvo	Marrom Claro	Branco turvo
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,067 – 1,107	1,10 ± 0,02	1,067 – 1,107
pH	6	5,5	6
Teor de sólidos (%)	30	51	31,5
Teor de cloretos (%)	Isento	Isento	Isento

O aditivo Glenium 51 vem sendo usado em diversos estudos realizados na linha de pesquisa de “Sistemas construtivos e desempenho de materiais e componentes” do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC-UnB). E também foi o aditivo superplastificante indicado pelo comitê da RILEM (TC 225 SAP) nos estudos iniciais de aplicação do PSA em meio cimentício.

O aditivo Glenium EXPA é considerado uma evolução do Glenium 51, porém corrigidas algumas características identificadas como negativas em seu comportamento, como a incorporação de ar e o retardo no tempo de pega do cimento. Esse comportamento foi observado por Couto (2016) e Manzano (2016), além de relatado por membros da equipe de Engenharia do Laboratório de FURNAS Centrais Elétricas de Aparecida de Goiânia-GO.

O Viscocrete 6900 foi testado com a intenção de obter resultados de um outro fabricante também com boa aceitação no mercado.

### 3.3.3 Polímero Superabsorvente (PSA)

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um PSA, doado pelo Prof. Ole Mejlhede Jensen e desenvolvido na Universidade Técnica de Dinamarca (DTU). Quimicamente, esse polímero é um ácido acrílico/acrilamida com ligações cruzadas covalentes, produzido pela técnica de polimerização por suspensão inversa (JENSEN e HANSEN, 2001). O PSA foi desenvolvido para uso especial em ambiente alcalino elevado, tais como a suspensão cimentícia.

Santos (2016), Couto (2016) e Manzano (2016) fizeram estudos comparativos entre 4 tipos diferentes de PSA (A, B, C e D) disponíveis, levando-se em conta a técnica de produção, granulometria e capacidade de absorção. Os três autores concluíram que o PSA A apresentava melhores resultados quanto à mitigação da retração autógena e quanto à retenção de água durante o estado fresco, justificando a escolha desse polímero para a realização desse trabalho.

O PSA a ser utilizado nessa pesquisa teve sua caracterização realizada por Andrade Neto (2014) e Manzano (2016) e estão apresentadas na Tabela 3.5. Ambos os autores obtiveram o resultado de absorção em meio cimentício do PSA A de 15g/g, ou seja, cada grama de polímero seco absorve 15 gramas de água em meio cimentício. Este dado é importante sobretudo para a determinação da água de cura interna ( $a/c_i$ ) a ser adicionada na mistura.

Tabela 3.5 - Características do polímero superabsorvente.

Característica	Resultado	Método
Massa Específica	1,456	Picnômetro
Absorção em meio aquoso (g/g)	95,8	Proveta graduada
	80,3	Microscópio ótico
Absorção em meio cimentício (g/g)	15,0	<i>Slump flow</i>

Fonte: (ANDRADE NETO, 2014; MANZANO, 2016)

### 3.3.4 Nanosílica (NS)

A nanosílica ( $\text{SiO}_2$ ) utilizada nessa pesquisa é uma solução aquosa de sílica coloidal com teor de sólidos de 30% fornecida por doação da empresa AKZONOBEL. Foi escolhida devido às

suas características físicas e químicas, considerando a existência prévia de fornecedor no Brasil, e ter sido utilizada com bons resultados anteriormente no PECC-UnB por Santos (2016) e Andrade (2015). As características da nanosílica fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Características da nanosílica utilizada nesse trabalho de acordo com o fabricante

Natureza química	Sílica amorfa
Apresentação – estado físico	Solução aquosa coloidal – líquido
Cor – odor	Claro (ligeiramente turvo) – odor suave
Teor de sílica (%)	30
Tamanho aproximado das partículas	~ 5nm
Área superficial	300 m <sup>2</sup> /g
pH	10,5 (9 – 11)
Viscosidade (MPa·s)	< 50
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,2
Teor NaO2 (%)	0,55

### 3.4 MÉTODOS

Para a realização dos ensaios reológicos foi utilizado o reômetro rotacional modelo AR G2 cujas características estão apresentadas na Tabela 3.7, fabricado pela *TA Instruments*, e acoplado a um computador para aquisição de dados como mostra a Figura 3.4.

Figura 3.4 - Reômetro rotacional AR G2.



Tabela 3.7 - Características do Reômetro de pastas AR G2 utilizado neste trabalho.

Torque	0,003 μN.m a 200 mN.m
Frequência	0,12 μHz a 100 Hz
Alcance de Frequência	7.5 E -7 a 628 rad s <sup>-1</sup>
Velocidade	10 <sup>-8</sup> a 300 Rad.s <sup>-1</sup>
Deformação mínima	0,00006
Força normal	0,005 a 50 N
Resolução de deslocamento angular	25 nRad

Para controle dos parâmetros de ensaio e aquisição de dados, foi utilizado o programa computacional *Rheology Advantage Instrument Control AR*. Os valores medidos nos ensaios reológicos de torque ( $\Gamma$ ) e velocidade angular ( $\Omega$ ), juntamente com as variáveis de ensaio de raio da geometria de placas paralelas ( $R$ ) e distância entre as placas ( $h$  ou gap), por meio das equações (3.1)(3.2)(3.3), possibilitam o cálculo das propriedades reológicas a serem analisadas: tensão de cisalhamento ( $\sigma$ ), taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e viscosidade ( $\eta$ ), respectivamente.

$$\sigma = \frac{2\Gamma}{\pi R^3} \quad (3.1)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{h} \quad (3.2)$$

$$\eta = \frac{\Gamma 2h}{\pi \Omega R^4} \quad (3.3)$$

Neste programa computacional é possível controlar o equipamento e inserir as características do ensaio desejadas, como a temperatura, a distância entre as placas (gap), a força normal na superfície de contato placa/amostra, a intensidade da taxa de cisalhamento aplicada, o tempo de incremento da taxa de cisalhamento (aceleração) e desaceleração, a quantidade e intervalo de realização de leituras e a duração total do ensaio.

Para interpretação e tratamento dos resultados foi utilizado o programa computacional *TRIOS*, também da *TA Instruments* devido à sua compatibilidade com o computador utilizado para a realização das análises e devido a sua interface simplificada. O software *TRIOS* fornece dados gráficos obtidos dos ensaios e também uma tabela com os dados medidos.

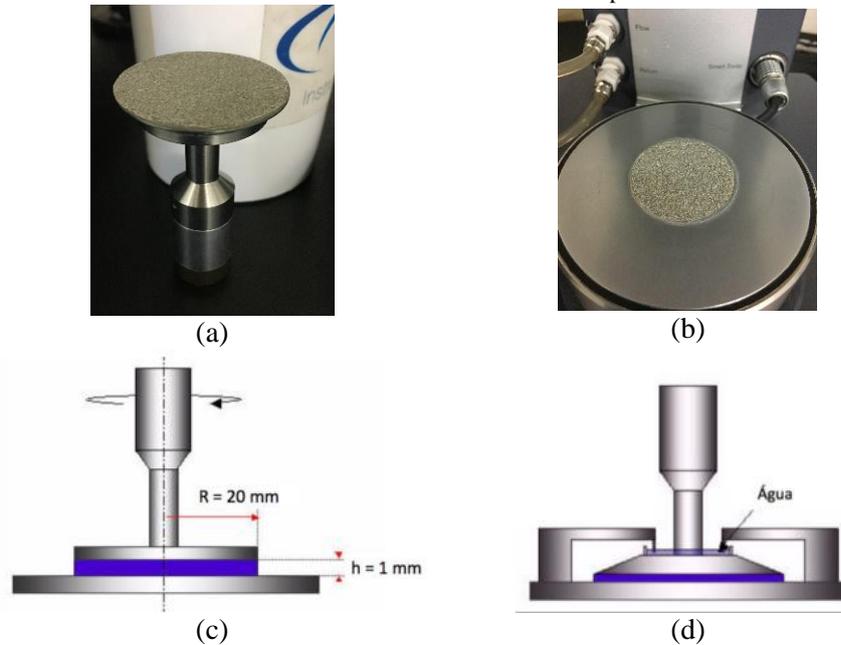
A geometria utilizada nos ensaios realizados no presente trabalho foi a de placas paralelas com raio ( $R$ ) de 20mm onde a placa superior possui ranhuras em sua superfície. Na placa inferior foi aplicado um adesivo texturizado para garantir o cisalhamento interno e evitar o escorregamento das placas à amostra, como mostra a Figura 3.5 (a) e (b) respectivamente. Os detalhes de dimensão do raio e gap estão exibidos na Figura 3.5 (c).

Durante os ensaios de varredura de tempo foi utilizado um anel de proteção com uma cavidade preenchida com água para evitar a secagem da amostra, como mostra a Figura 3.5 (d), criando uma atmosfera protetora, devido à longa duração do ensaio. Nos demais ensaios, não foi utilizado o anel de proteção.

A opção pela geometria de placas paralelas se deu pelas características da pasta cimentícia, sobretudo pela viscosidade, além da facilidade de manuseio e limpeza, utilização de pouca quantidade de amostra, possibilidade de acomodação de suspensões com diferentes tamanhos de

partículas, pelo ajuste do gap e possibilidade de obtenção de altas taxas de cisalhamento. A recomendação é que o gap deve ser pelo menos 10 vezes maior que o tamanho máximo de partículas da amostra e a altura mínima é sugerida pela TA INSTRUMENTS (2010) é de 1% do diâmetro da geometria.

Figura 3.5 – Características da geometria utilizada para essa pesquisa: a) Placa superior ranhurada; b) Placa inferior como adesivo texturizado; c) raio da placa (R) e distância entre placas (h); d) Detalhe do anel de proteção com uma lâmina de água utilizado nos ensaios de varredura de tempo.



Fonte: Adaptado de TA INSTRUMENTS (2010)

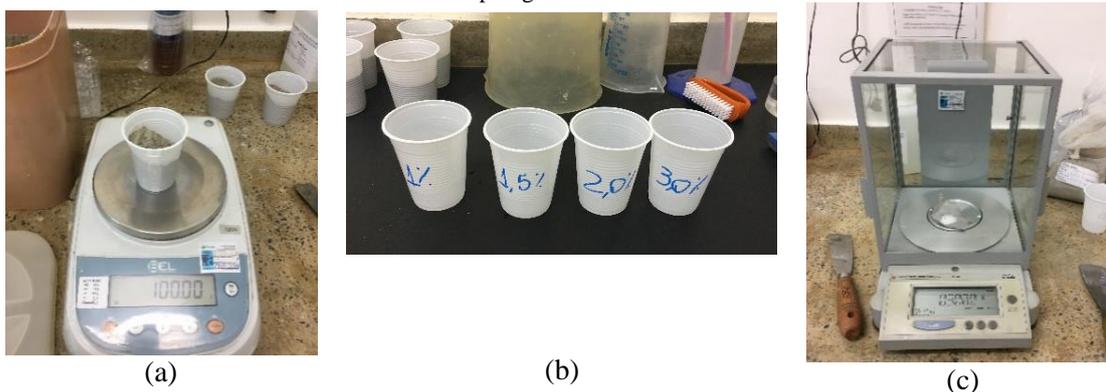
Todos os ensaios foram realizados em sala com temperatura controlada de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e o equipamento também foi programado para realizar os ensaios à mesma temperatura, entretanto, com o controle preciso do equipamento, observou-se que a temperatura se manteve praticamente constante em todos os ensaios, variando pouco mais de  $0,3^{\circ}\text{C}$  para mais ou para menos.

Para início do ensaio, a amostra é colocada no equipamento e a placa superior é abaixada controladamente até ficar à distância estipulada entre as placas paralelas (Gap). Em todos os ensaios realizados nesse trabalho, utilizou-se a distância entre placas de 1 mm (Gap). Este equipamento possui em sua placa inferior uma célula de carga capaz de medir o esforço normal na amostra durante todo o ensaio.

### 3.4.1 Preparo das amostras e sequência de realização dos ensaios

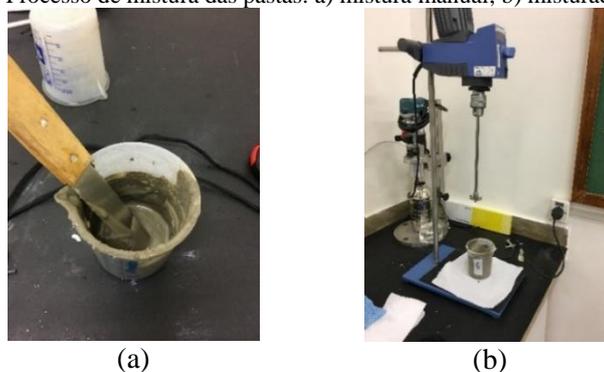
A preparação das amostras para todos ensaios reológicos e calorimétricos consistiu na pesagem dos materiais em balança de precisão com duas casas decimais, onde eram medidos separadamente o cimento e os materiais líquidos. O PSA foi pesado usando balança de precisão de quatro casas decimais, como mostra a Figura 3.6 (a), (b), e (c) respectivamente.

Figura 3.6 - Processo de pesagem dos materiais: a) pesagem do cimento b) pesagem dos elementos líquidos e identificação c) pesagem do PSA



Após a pesagem dos materiais, o PSA foi misturado ao cimento manualmente com o auxílio de uma espátula para evitar o aparecimento do efeito *gel bloking*, em seguida, os materiais secos eram transferidos dos copos para um béquer de plástico para posterior adição dos líquidos já pré-misturados (água, aditivo superplastificante e nanosílica coloidal). Em seguida, foi feita uma mistura manual das pastas utilizando uma espátula, por 1 minuto e posterior mistura mecânica utilizando um misturador modelo IKA RW 20 digital, submetidos a uma velocidade de rotação em torno de 2500 rpm, durante três minutos, como mostra a Figura 3.7 (a) e (b). Esta metodologia de preparo de amostra foi utilizada tanto para os ensaios do estudo piloto quanto para a etapa de estudos reológicos e calorimétricos.

Figura 3.7 - Processo de mistura das pastas: a) mistura manual; b) misturador mecânico.



Essa metodologia de mistura das pastas foi utilizada para todos os ensaios utilizando o reômetro (estudo piloto e estudo reológico) e está descrita a seguir.

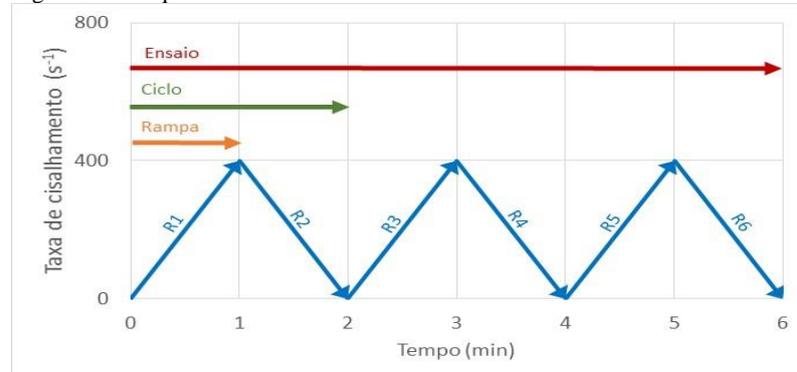
1. Preparo de cerca de 120ml de amostra;
2. Colocação de cerca de 2ml de amostra no reômetro;
3. Ajuste do Gap das placas paralelas ocasionando esmagamento da amostra até a distância desejada de 1mm;
4. Colocação do restante da amostra em repouso;

5. Início do ensaio de fluxo da primeira pasta, cerca de 8 min após o contato dos materiais secos com os líquidos;
6. Após realização das medições das seis rampas de ensaio de fluxo, deu-se início ao ensaio de varredura de deformação;
7. Para a etapa de escolha do aditivo superplastificante (estudo piloto), após o ensaio de varredura de deformação iniciava-se o ensaio de varredura de tempo;
8. Para o estudo reológico, após a medição das rampas de fluxo e do ensaio de varredura de deformação o equipamento era limpo para posterior realização das medições da segunda pasta (repetição das etapas 2 a 6);
9. Sequência de coleta de dados da primeira e segunda pastas ao longo do tempo até quatro horas do tempo de contato entre materiais sólidos - líquidos;
10. Coleta de dados das planilhas e confecção dos gráficos de cada ensaio.

### 3.4.2 Ensaios de Fluxo

O ensaio de fluxo realizado neste trabalho consistiu na execução de três ciclos compostos de duas rampas cada ciclo, sendo a primeira de aceleração da taxa de cisalhamento de zero a  $400 \text{ s}^{-1}$  e a segunda de desaceleração de  $400 \text{ s}^{-1}$  voltando a zero. Cada rampa teve duração de 60 segundos com captação de 30 pontos (sendo um ponto a cada dois segundos). Cada ciclo então teve duração de dois minutos e cada ensaio teve duração total de seis minutos perfazendo três ciclos. Um esquema da execução de um ensaio de fluxo está apresentado na Figura 3.8. Cada ensaio foi realizado no decorrer do tempo até quatro horas após o contato dos componentes líquidos com os componentes sólidos das misturas em intervalos que variaram de 40 minutos a uma hora entre as medições.

Figura 3.8 - Esquema de varredura da taxa de cisalhamento de um ensaio de fluxo.

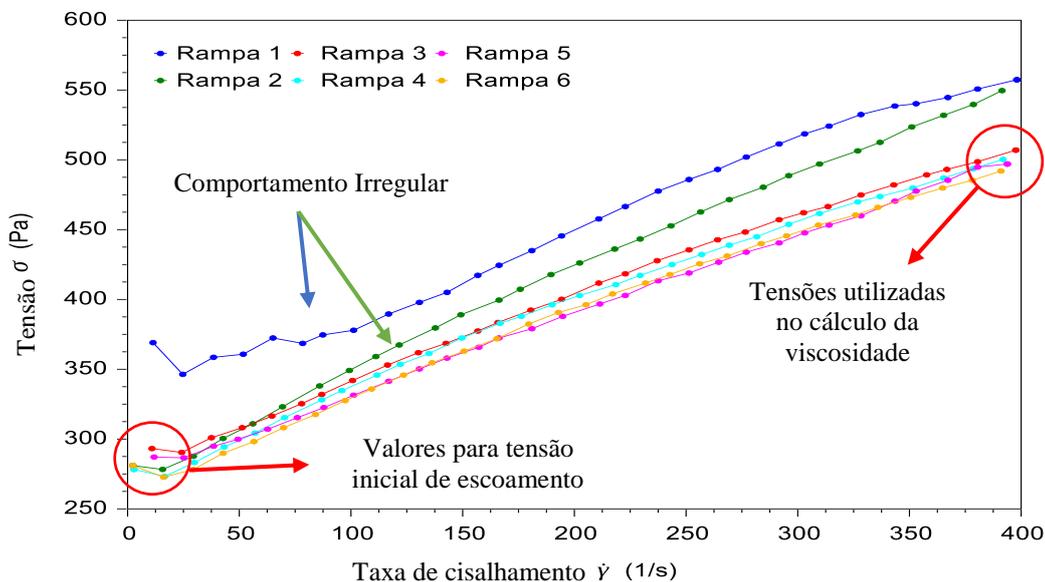


Dos resultados das seis rampas foram analisados somente as quatro últimas, uma vez que nas duas primeiras rampas a mistura ainda está em processo de homogeneização e aderência às placas paralelas e em alguns casos, principalmente nas pastas de maior viscosidade, apresentam

comportamento irregular nessas duas primeiras rampas. No segundo ciclo, com a amostra já homogênea é possível a coleta de dados representativos dos parâmetros reológicos (tensão inicial de escoamento e viscosidade), e o terceiro ciclo foi realizado para a comprovação dos dados obtidos no ciclo anterior. Os dois últimos ciclos representam a repetibilidade necessária para a análise estatística.

A Figura 3.9 mostra os resultados típicos de um ensaio de fluxo com os três ciclos, onde é possível observar a irregularidade dos resultados obtidos experimentalmente no primeiro ciclo e os valores utilizados para cálculo da viscosidade e tensão de escoamento da amostra, indicado com círculos na cor vermelha. A justificativa para a utilização desses valores é a seguir.

Figura 3.9 - Representação dos resultados do ensaio de fluxo, das rampas a serem descartadas e dos valores escolhidos para análise da tensão inicial de escoamento e viscosidade das misturas.

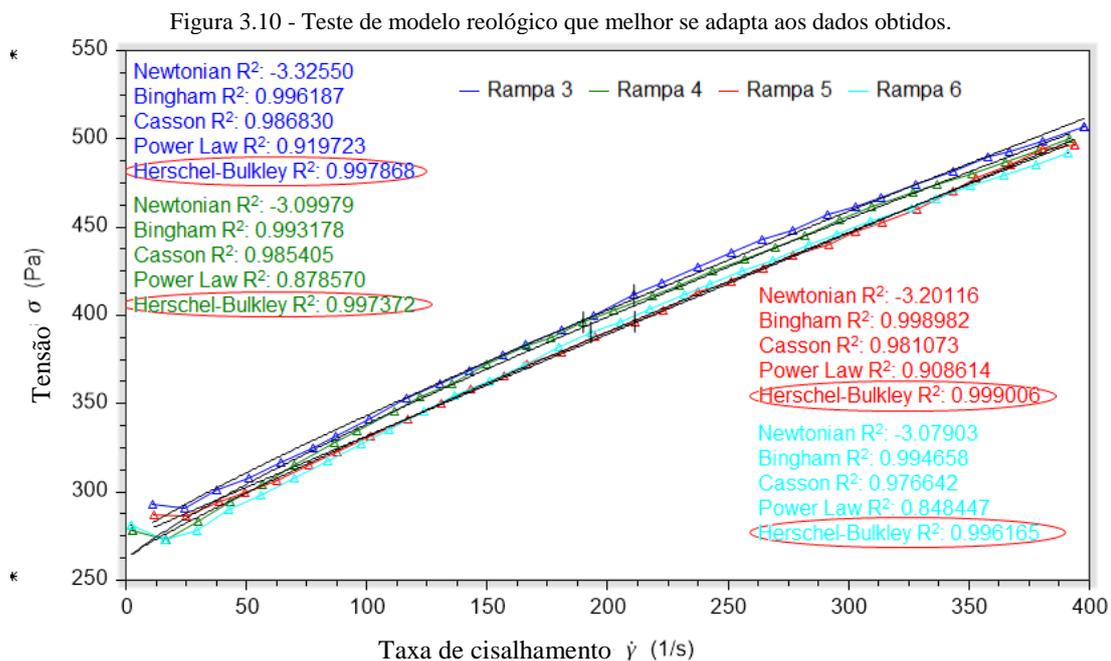


Há ferramentas do programa computacional *Trios* que possibilitam analisar as curvas obtidas pelos ensaios utilizando o reômetro. Uma dessas análises permite selecionar a rampa do ensaio de fluxo e verificar qual modelo reológico melhor se encaixa nos dados obtidos, dentre os modelos listados a seguir (*Best fit flow*):

Newtoniano:	$\tau = \eta \dot{\gamma}$
Bingham:	$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$
Casson:	$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_c \dot{\gamma})^{1/2}$
Lei de Potência:	$\tau = K \eta \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley:	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$

Onde:  $\tau$ : Tensão de cisalhamento;  $\dot{\gamma}$ : Taxa de cisalhamento;  $\eta$ : Viscosidade; K: Índice de consistência; n: Índice de comportamento.

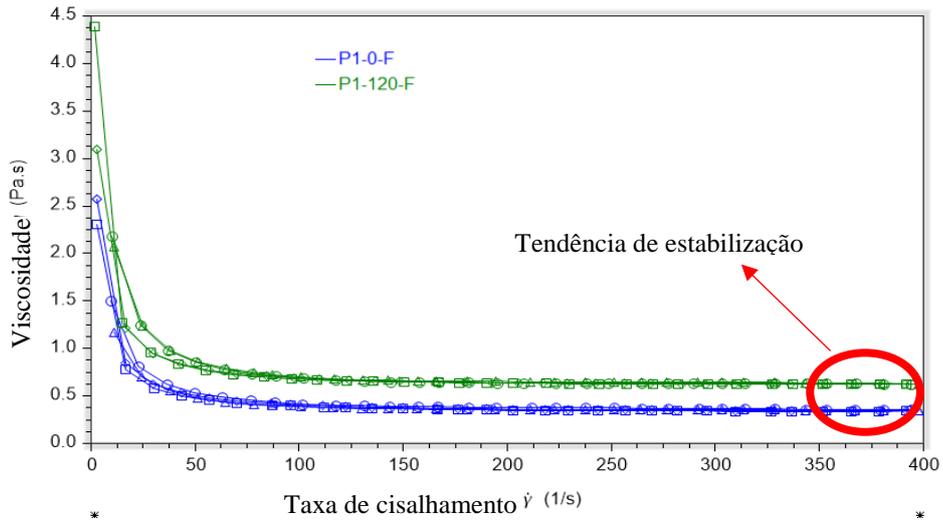
A Figura 3.10 mostra, para um ensaio de fluxo, a utilização da ferramenta de análise que determina o melhor modelo para as rampas obtidas (*Best fit flow*) a partir do valor de  $R^2$ . Quanto mais próximo da unidade for o valor de  $R^2$ , maior a compatibilidade do modelo com os dados experimentais. Nesse exemplo apresentado, foi possível verificar que para todas as rampas, o modelo de Herschel-Bulkley obteve valores de  $R^2$  mais próximos da unidade. Esse teste foi realizado em todas as amostras e observado que o modelo Herschel-Bulkley obteve maior adaptação aos resultados experimentais, sendo então fixado como modelo padrão para todas as análises.



O modelo em que se obteve o segundo maior valor de  $R^2$  foi o de Bingham, que pode ser considerado um caso específico de Herschel-Bulkley onde a variável  $n$  (índice de comportamento) tem valor unitário. Para o presente estudo, esses dois modelos obtiveram resultados muito próximos, porém optou-se por utilizar Herschel-Bulkley por ser um considerado mais genérico.

Em um ensaio de fluxo, observa-se nas curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento que a viscosidade tende a se estabilizar, quando em altas taxas, como mostra a Figura 3.11. O modelo de Herschel-Bulkley assim como os demais citados na Figura 3.10, é um modelo que considera a viscosidade como uma variável independente da taxa de cisalhamento. Entretanto essa independência somente é observada na incidência de altas taxas. Assim, considerou-se para o presente trabalho, os valores de viscosidade obtidos pelas tabelas de dados nos valores máximos de taxas de cisalhamento e calculadas as médias das quatro curvas de fluxo como mostrado na Figura 3.9.

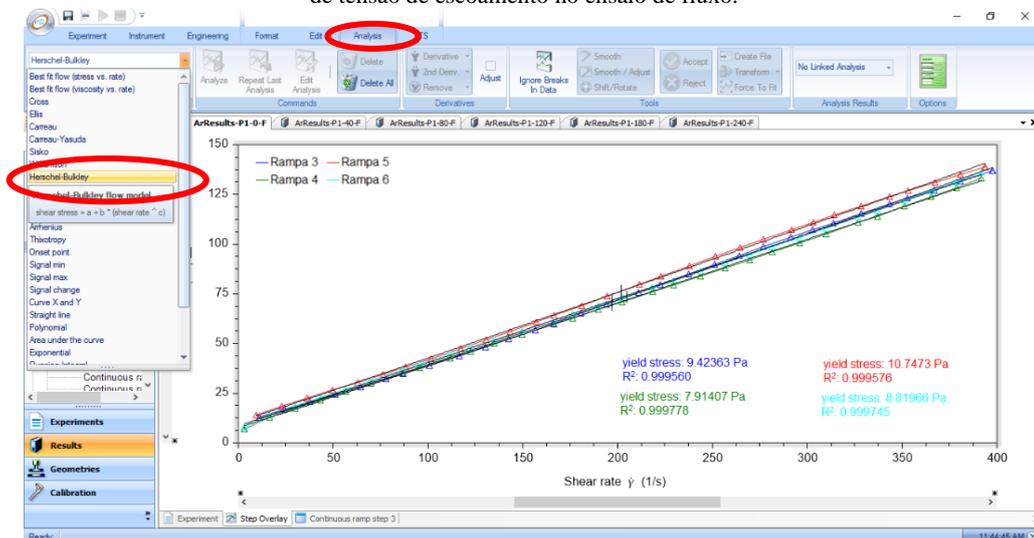
Figura 3.11 - Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento mostrando a estabilização da viscosidade a altas taxas.



Existem outros modelos que consideram a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento como os modelos de Cross, Carreau, Carreau-Yasuda, Sisko e Williamson, que permitem o cálculo da viscosidade a uma taxa de cisalhamento igual a zero e infinita. Entretanto, ao realizar o teste do modelo que melhor se adequa às curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento (*Best fit flow*), concluiu-se que as viscosidades calculadas tinham valores muito próximos aos obtidos pelas tabelas com altas taxas de cisalhamento, adotando então esses dados das tabelas no presente estudo.

Para a obtenção dos valores de tensão de escoamento em cada rampa do ensaio de fluxo, foi utilizada a ferramenta de análise do programa computacional *TRIOS*, onde foi selecionada cada curva dos dois últimos ciclos e aplicado o modelo de Herschel-Bulkley. Obteve-se o valor da tensão pela extrapolação da curva do modelo até sua intersecção com o eixo de tensão, sendo então para cada ensaio, obtidos 4 valores, como mostra a Figura 3.12.

Figura 3.12 - Imagem da tela do programa computacional *TRIOS* que mostra como foi feita a análise para obtenção dos valores de tensão de escoamento no ensaio de fluxo.



A partir desses dados obtidos nos ensaios de fluxo foi possível montar uma tabela usando o programa computacional *Excel* para organizar os dados para posterior análise. Uma parte dessa tabela está apresentada na Tabela 3.8 e os dados completos e todas as curvas de fluxo (quatro últimas rampas) estão contidos no Apêndice B.

Tabela 3.8 - Parte da tabela de dados resultantes dos ensaios de fluxo no tempo.

			TEMPO (min)					
			0	40	80	120	180	240
REF	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,344	0,549	0,565	0,629	0,638	0,713
		RAMPA 4	0,340	0,544	0,560	0,624	0,640	0,708
		RAMPA 5	0,353	0,551	0,560	0,627	0,642	0,716
		RAMPA 6	0,348	0,547	0,562	0,622	0,646	0,713
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	9,424	15,530	14,596	17,150	18,150	20,845
		RAMPA 4	9,196	10,641	9,794	9,813	10,546	11,105
		RAMPA 5	10,747	15,622	15,016	18,165	19,282	21,952
		RAMPA 6	10,212	9,061	8,142	11,864	9,806	12,178

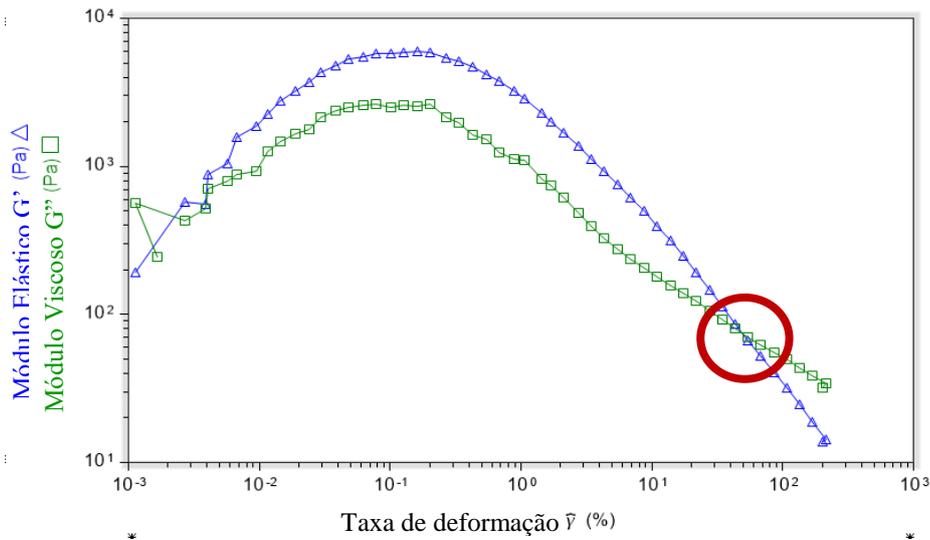
### 3.4.3 Ensaios Oscilatórios

Os ensaios oscilatórios compreendem os ensaios de varredura de deformação e foram realizados de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo laboratório de Furnas Centrais Elétricas (Aparecida de Goiânia), baseados na literatura científica:

- Temperatura: 23°C
- Frequência: 1 Hz
- Tipo de rampa de amplitude: logarítmica
- Início do deslocamento:  $1 \times 10^{-6}$  rad
- Fim do deslocamento  $5 \times 10^{-3}$  rad
- Pontos coletados 38

O ensaio de varredura de deformação fornece uma curva do comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e do módulo viscoso ( $G''$ ) durante o incremento da frequência de deformação como mostra a Figura 3.13. Nessa mesma figura é possível observar o formato das curvas de  $G'$  e  $G''$ , onde há o declínio das curvas e posterior cruzamento destas, que significa um aumento do comportamento viscoso ( $G''$ ) e uma correspondente redução do comportamento elástico ( $G'$ ), mostrando então o ponto em que a amostra sofre mudança do comportamento de sólido elástico para líquido viscoso (SCHRAMM, 2006, DINKGREVE et al., 2016).

Figura 3.13 - Gráfico resultante do ensaio de varredura de deformação, com a curva de derivada de  $G'$  pelo tempo e ponto de cruzamento de  $G'$  e  $G''$ .

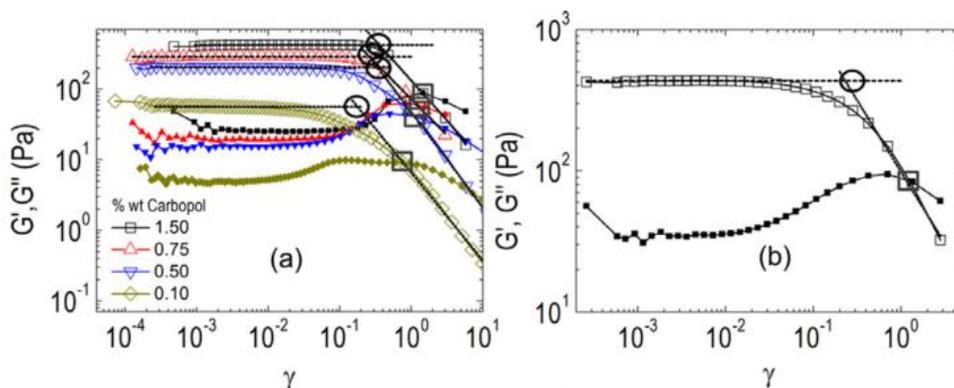


Como mencionado anteriormente no Capítulo 2, não existe consenso sobre a melhor metodologia a ser empregada para a determinação da tensão inicial de escoamento a partir de dados oscilatórios. Portanto, no presente trabalho foram adaptadas duas diferentes metodologias de Gomes (2002) e de Royer et al. (2005).

Uma das adaptações foi feita a partir do trabalho de Gomes (2002), que determinou o ponto de mudança de comportamento de concretos auto adensáveis, a partir da determinação do ângulo interno de cada ponto de uma curva de log de tempo de espalhamento versus dosagem de superplastificante (sp/c %). O teor de saturação era obtido no ponto em que o ângulo interno ( $\alpha$ ) estava no intervalo de  $140^\circ \pm 10^\circ$ .

Dinkgreve et al. (2016), baseado na teoria de Royer et al. (2005) por sua vez, determinaram a tensão de escoamento para espumas obtendo a intersecção da reta horizontal de  $G'$  obtido pela lei de potência e da reta tangente ao ponto onde  $G'=G''$  como mostram os círculos da Figura 3.14.

Figura 3.14 - Metodologia para determinação da tensão de escoamento de espumas utilizada por Rouyer; Cohen-Addad, Hohler (2005).

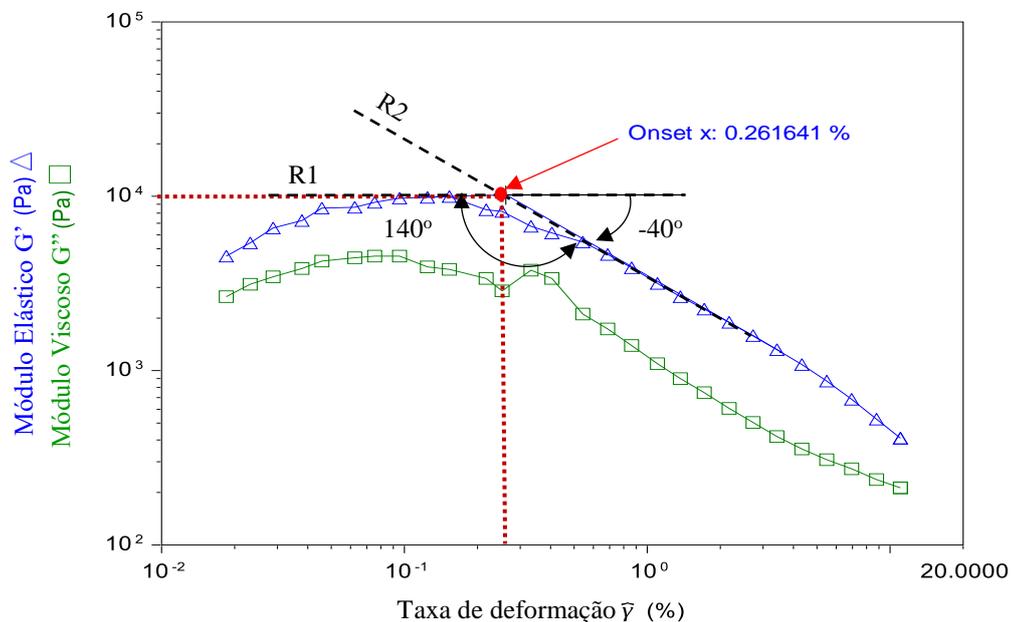


Fonte: (DINKGREVE et al., 2016)

Nessa pesquisa, a primeira metodologia adotada foi adaptada de adaptada de Gomes (2002) e consistiu em traçar a reta tangente ao ponto de inflexão da curva de  $G'$ , e ao ponto onde sua derivada era igual a tangente de  $-40^\circ$ , retas R1 e R2 respectivamente, de modo que o ângulo interno entre as retas tangentes seja de  $140^\circ$  conforme sugerido por Gomes (2002). O valor da tensão de escoamento era determinado pelo valor de  $G'$  no ponto de cruzamento das duas retas (R1 e R2) multiplicado pela taxa de deformação, que já era fornecida pelo *software* e chamada de Onset x.

A Figura 3.15 mostra a representação gráfica da metodologia utilizada que foi chamada nesse trabalho de metodologia Onset. Essa denominação se deu a partir da ferramenta de determinação de tangentes do programa computacional *Trios*, que tem o nome de Onset.

Figura 3.15 - Metodologia para obtenção da tensão de escoamento partindo do cruzamento das retas tangentes no ponto de derivada igual a 0 e de derivada igual a  $\text{tg}(-40^\circ)$  (Metodologia Onset).



A segunda metodologia para a determinação da tensão de escoamento utilizada nessa pesquisa, partiu de uma adequação do que foi feito por Dinkgreve et al., (2016), porém, utilizando o ponto de cruzamento da reta tangente ao ponto de inflexão da curva obtido pela derivada da curva em relação à deformação igual a zero e a reta tangente ao ponto  $G'=G''$ .

Todos os valores dos pontos de tangencia e valores de  $G'$  foram determinados de maneira precisa pela interpolação de dados medidos e tabelados nos ensaios de varredura de deformação e compilados pelo *software* *TRIOS*. A tabela completa com os dados calculados está apresentada no Apêndice C.

#### 3.4.4 Estudo Reológico

Durante o estudo reológico foram feitas análises do comportamento das pastas ao longo do tempo executando ensaios de fluxo e varredura de deformação até quatro horas após o contato dos componentes líquidos com os componentes sólidos das misturas. As primeiras determinações das propriedades reológicas a cada 40 minutos, até o tempo de duas horas de mistura e em seguida de hora em hora, até finalizar as determinações com quatro horas do início da mistura. Essa logística de tempo foi estipulada para que fosse possível ensaiar duas pastas distintas simultaneamente.

Após o primeiro ensaio, para a realização da próxima determinação, a pasta era mantida em repouso até o tempo estipulado (40 min ou 1 hora), quando era feita homogeneização da mesma no misturador mecânico a uma rotação de cerca de 250 rpm, por um minuto, para em seguida ser colocada no reômetro para execução do próximo ensaio. Na Figura 3.16 é possível ver duas pastas em repouso, que foram ensaiadas simultaneamente, onde colocava-se um pano úmido sobre o béquer para evitar perda de umidade da pasta para o ambiente.

Figura 3.16 - Pastas em repouso entre ensaios.



Não foi possível a realização dos ensaios previstos para a quarta hora de mistura das pastas contendo 2% de NS sendo estas as pastas REF NS2, PSA15 NS2 e PSA30 NS2, pois estavam extremamente densas ultrapassando o limite de exequibilidade do equipamento. Após a realização de todas as medições, as pastas eram fotografadas e descartadas.

### 3.5 CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO ISOTÉRMICA

Os ensaios de calorimetria por condução isotérmica foram realizados no Laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A. - Aparecida de Goiânia utilizando o calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR (Figura 3.17) composto de oito canais com controle de temperatura, fabricado pela *TA Instruments* com as características apresentadas na Tabela 3.9 e com aquisição de dados feita pelo *software PicoLog*.

Tabela 3.9 –Especificações do equipamento TAM AIR utilizado nos ensaios de calorimetria de condução isotérmica.

Amplitude de temperatura	5°C a 90°C
Tipo do termostato	Air
Estabilidade do termostato	±0,02°C
Capacidade máxima de amostra	20 ml
Limite de detecção	4µW
Precisão de detecção	±20µW

Figura 3.17 - Vista geral do calorímetro por condução isotérmica.



O objetivo desse ensaio é avaliar a liberação de calor proveniente das reações químicas do contato do cimento com a água e demais adições, possibilitando analisar a influência do PSA e da nanosílica nas reações de hidratação das pastas de cimento estudadas.

### 3.5.1 Preparo e execução do ensaio

Para a execução dos ensaios de calorimetria foram realizados testes de mistura para determinar a melhor metodologia para as pastas. Com a utilização de adições minerais (NS) e no PSA, suspeitou-se que a energia de mistura do misturador interno do equipamento seria insuficiente para dispersão adequada dos materiais. Com isso realizou-se ensaios com algumas pastas realizando as misturas dentro e fora do calorímetro.

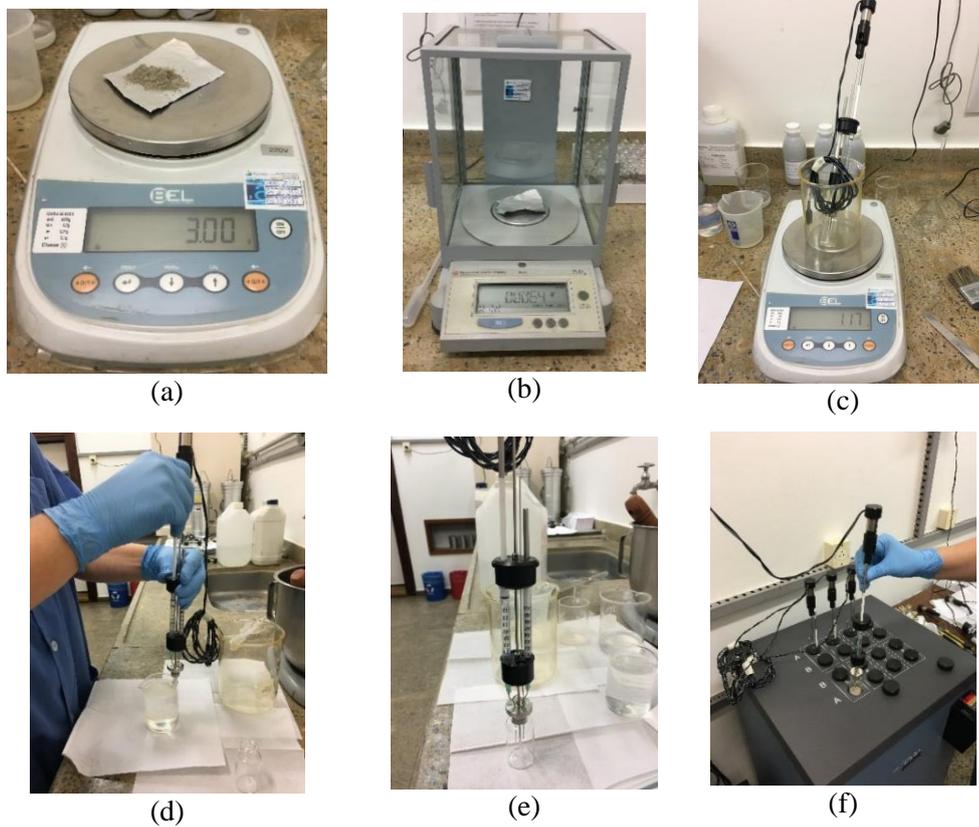
A sequência de preparo das amostras internamente e execução do ensaio está descrita a seguir:

1. Pesagem da diluição dos componentes líquidos em balança de precisão;
2. Pesagem de 3g do cimento;
3. Pesagem do PSA para as misturas especificadas;

4. Pesagem dos componentes líquidos (água, NS e SP) nas seringas do conjunto de ampola e misturador;
5. Introdução do cimento e PSA dentro da ampola;
6. Mistura externa dos componentes sólidos por 30 segundos;
7. Introdução do conjunto dentro do calorímetro de condução isotérmica;
8. Estabilização da temperatura (25°C) por no mínimo uma hora;
9. Cadastro das amostras no software e pesquisa de linha de base (estabilidade da leitura de calor gerado) de cada um dos canais do calorímetro;
10. Após atingir a linha base, pode ser iniciado o ensaio. Os motores de cada conjunto foram ligados individualmente para mistura interna das amostras. Começou-se a aquisição dos valores gerados de liberação de calor pelo software;
11. Foram injetados os componentes líquidos das seringas num tempo aproximado de 1 minuto e 30 segundos e posterior mistura por mais 10 minutos;
12. Duração total do ensaio de 72 horas com aquisição de dados com frequência média de 3 segundos.

Na Figura 3.18 estão apresentadas algumas etapas citadas acima do preparo e execução do ensaio interno.

Figura 3.18 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio: a) pesagem do cimento; b) Pesagem do PSA; c) Pesagem do conjunto ampola e seringas; d) colocação dos elementos líquidos nas seringas; e) Conjunto pesado com os elementos líquidos; f) Colocação do conjunto ampola e seringas dentro do calorímetro por condução isotérmica.



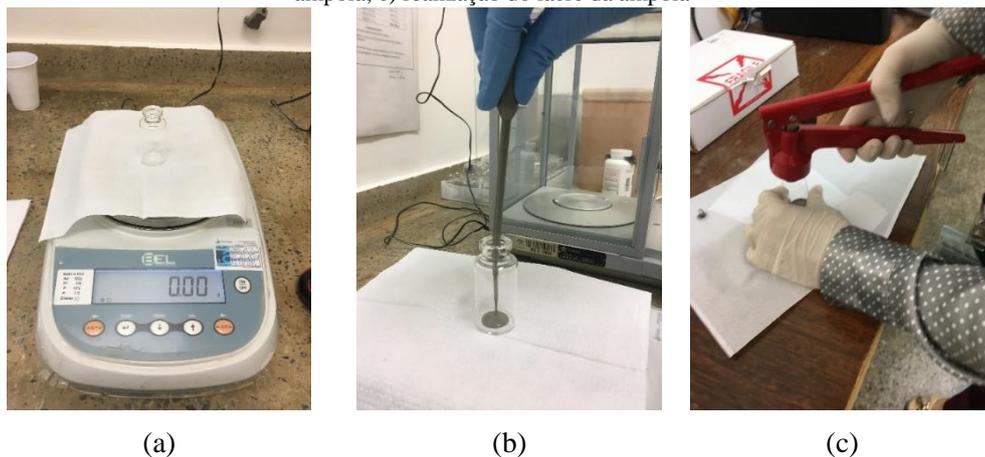
Para a realização da mistura externa das pastas, foi utilizada a mesma metodologia de mistura dos ensaios reológicos descritos no capítulo 3.3.1. Essa metodologia, porém, não permite a aquisição dos dados de liberação de calor completos, uma vez que a mistura é introduzida no equipamento num período em que já estão ocorrendo as reações de hidratação do cimento, perdendo, assim, dados do primeiro pico de liberação de calor.

A sequência de preparo das amostras externas e execução do ensaio está descrita a seguir:

1. Determinação da linha de base do calorímetro com os canais vazios;
2. Início da estabilização de sinal pelo calorímetro (45min);
3. Mistura das pastas externamente como descrito no capítulo 3.3.1;
4. Introdução da pasta pronta na ampola e pesagem de sua quantidade;
5. Execução do lacre das ampolas;
6. Introdução das ampolas com as pastas e as ampolas vazias nos canais;
7. Marcação do tempo decorrido do contato líquido-sólido até a introdução da ampola no calorímetro;
8. Calculo da quantidade de cada componente a partir do peso da amostra inserida na ampola para cadastro dos componentes no *software*;
9. Início da aquisição de dados (72 horas com aquisição de dados a cada 3 segundos).

Na Figura 3.19 estão apresentadas algumas etapas citadas acima do preparo e execução do ensaio externo.

Figura 3.19 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio externo: a) pesagem da ampola; b) introdução da pasta na ampola; c) realização do lacre da ampola



Após realizados os ensaios das pastas REF e PSA30 NS2 interna e externamente, foram comparados os resultados obtidos pelo calorímetro (Figura 3.20) e a aparência visual das pastas (Figura 3.21).

Figura 3.20 - Resultados de calorimetria das pastas REF e PSA30 NS2 misturadas dentro e fora do calorímetro.

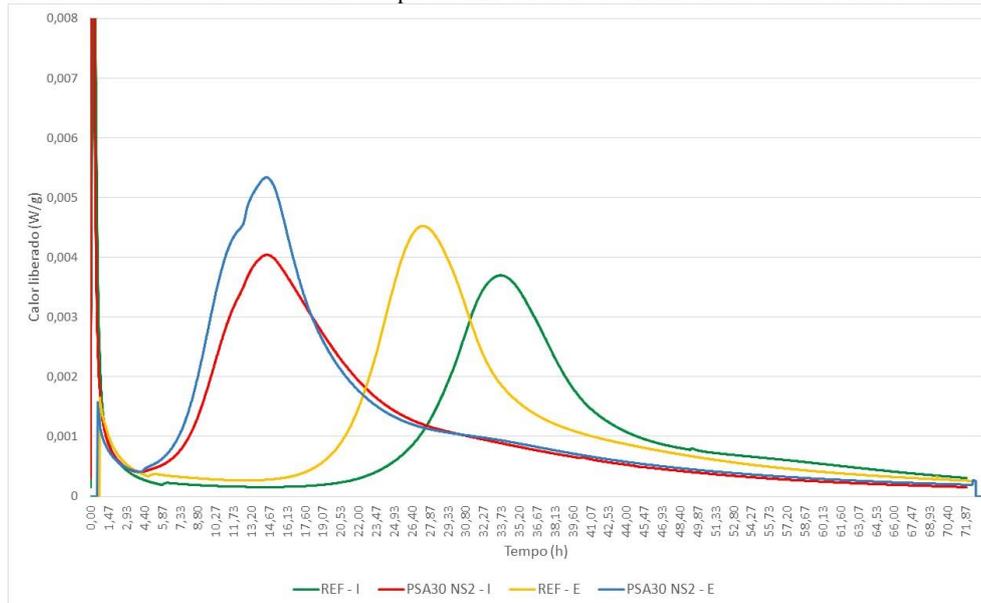
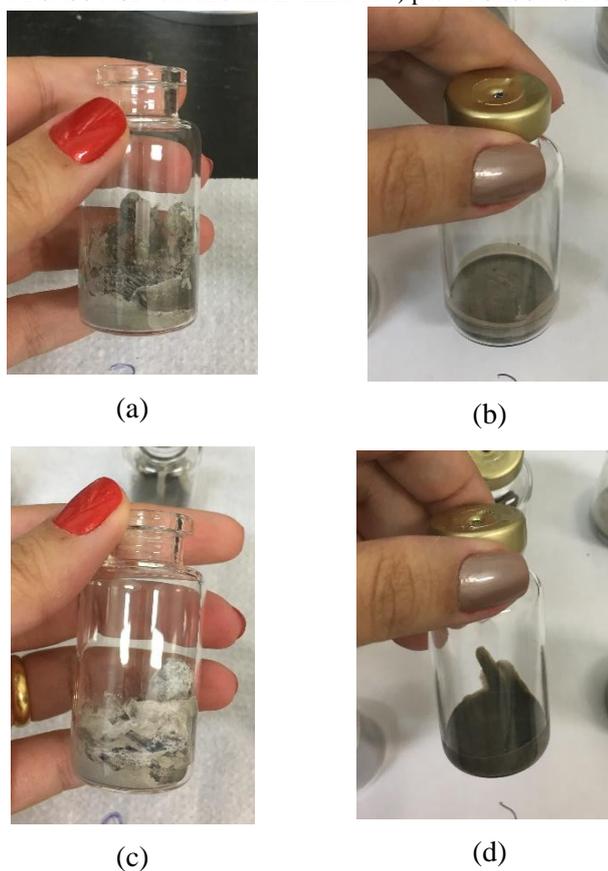


Figura 3.21 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio: a) pasta REF com mistura INTERNA; b) pasta REF com mistura EXTERNA c) pasta PSA30 NS2 com mistura INTERNA d) pasta PSA30 NS2 com mistura EXTERNA.



Com relação aos gráficos de liberação de calor observou-se que as pastas misturadas externamente ao calorímetro apresentaram halos das curvas mais largos e intensidades de calor liberada menores. A pasta REF ainda apresentou um pequeno retardo quanto ao tempo de ocorrência do pico de formação de C-S-H, CH e AFt, podendo ser causado pela diferença na

energia de mistura. Visualmente (Figura 3.21), as pastas misturadas internamente não se mostraram homogêneas, com ocorrência de aglomerações, o que pode ter influenciado na quantidade de calor gerado.

Dada essa análise, optou-se por fazer todas as misturas do programa experimental externamente, uma vez que apresentaram resultados mais consistentes e pastas mais homogêneas, mesmo com a perda do primeiro pico de hidratação.

## 4 ANÁLISES E RESULTADOS

Neste capítulo foram analisados e discutidos os resultados obtidos durante o programa experimental dos comportamentos das adições de PSA e NS nas pastas de cimento individualmente e em conjunto, além de um estudo estatístico dos resultados, referentes aos ensaios reológicos ao longo do tempo.

Por último foram analisadas as influências das adições na liberação de calor, pelos resultados obtidos nos ensaios de calorimetria por condução isotérmica.

### 4.1 ESTUDO REOLÓGICO

O objetivo principal desse capítulo é analisar a influência do PSA e da NS nas propriedades reológicas de pastas de cimento. Esse estudo foi feito partindo da análise estatística de variância (ANOVA) utilizando o *software Statistica 10*® onde buscou-se analisar a significância da influência das variáveis Tempo, PSA e NS. Para essas análises foi adotado um intervalo de confiança de 95%, que significa um nível de significância de 5%. Por fim foi modelada a superfície de resposta a partir dos dados tratados.

Foi feito um planejamento fatorial prévio, escolhendo, com cuidado, as variáveis que influenciariam nas respostas dos experimentos. Também foi determinado um planejamento fatorial completo onde houve interação entre todos os fatores previstos.

Seguida da análise de variância, foram modeladas as superfícies de resposta e determinadas as equações para estimar tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento e realizada a análise de variância dos dados (ANOVA). Determinadas quais as variáveis foram significantes no estudo proposto, fez-se a comparação múltipla de médias pelo método Duncan, para categorizar as médias que se diferem e gerar os grupos daquelas que não se diferem. Para, por fim, fazer uma análise geral do comportamento dos dados medidos.

Todos os ensaios seguiram a mesma metodologia citada no item 3.4 para preparo das amostras e execução dos ensaios. As análises estatísticas foram realizadas após o tratamento dos espúrios por teste de Dixon.

#### 4.1.1 Apresentação dos resultados

Os valores de viscosidade foram originados dos ensaios de fluxo, como já descrito no capítulo anterior. Os valores de tensão de escoamento também foram determinados pelos ensaios de fluxo utilizando o modelo de Hershel Bulkley. Embora Dinkgreve alertasse que para obter

valores de tensão de escoamento a partir de ensaios de fluxo, sem depender de um modelo reológico e extrapolação da curva até o eixo de tensão, possa ser necessário um longo tempo de ensaio a baixas taxas de cisalhamento para garantir a confiabilidade nos valores obtidos, mesmo com o advento de reômetros com aquisição de dados bastante sensíveis (DINKGREVE et al., 2016).

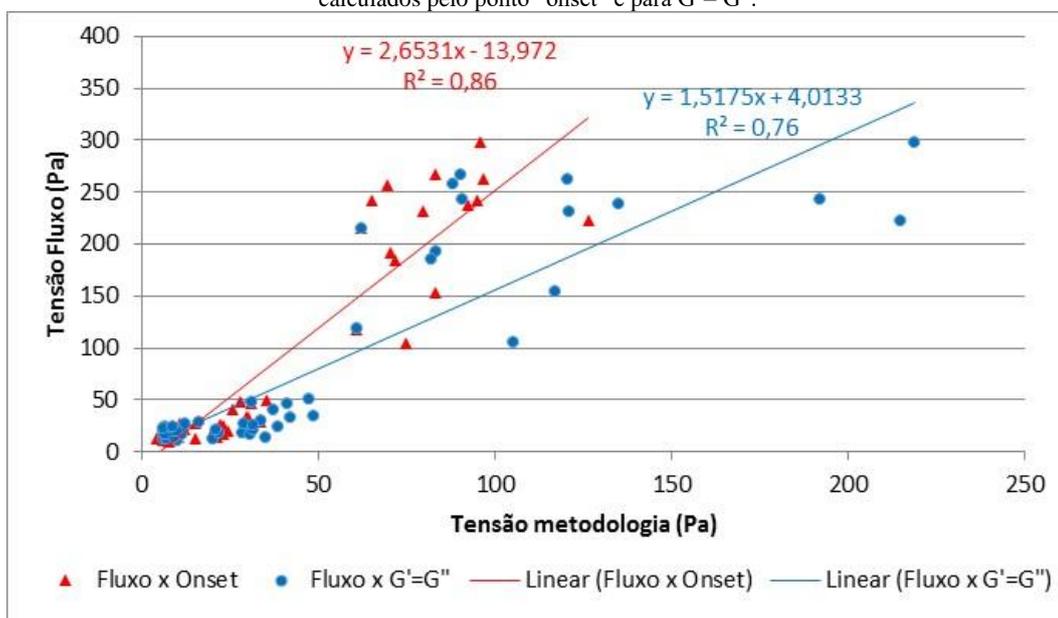
Buscando então otimizar a duração dos ensaios, foi proposto o método de obtenção da tensão de escoamento a partir de dados de experimentos oscilatórios, utilizando a metodologia Onset e  $G' \text{ igual } G''$ .

A obtenção da tensão de escoamento a partir de ensaios oscilatórios de varredura de deformação se mostrou um processo trabalhoso, onde os pontos de tangência devem ser determinados com precisão, utilizando interpolações de dados.

Calculadas as tensões de escoamento, a partir dos dados oscilatórios, foram feitas linhas de tendência entre os valores calculados pelas metodologias supracitadas e os valores obtidos dos ensaios de fluxo, para então determinar quais dados seriam utilizados para o tratamento estatístico. A seguir na Figura 4.1, estão apresentadas as correlações dos valores obtidos pelos ensaios de fluxo e oscilatórios.

É importante observar que para a determinação da tensão de escoamento pelos ensaios de fluxo, são aplicadas às amostras, altas taxas de deformação e para os ensaios oscilatórios as taxas aplicadas são baixas. A correlação entre esses resultados foi propositalmente executada com o intuito de comparar os métodos propostos.

Figura 4.1 - Correlação dos dados obtidos pelos ensaios de fluxo e pelos ensaios oscilatórios de varredura de deformação, calculados pelo ponto "onset" e para  $G' = G''$ .

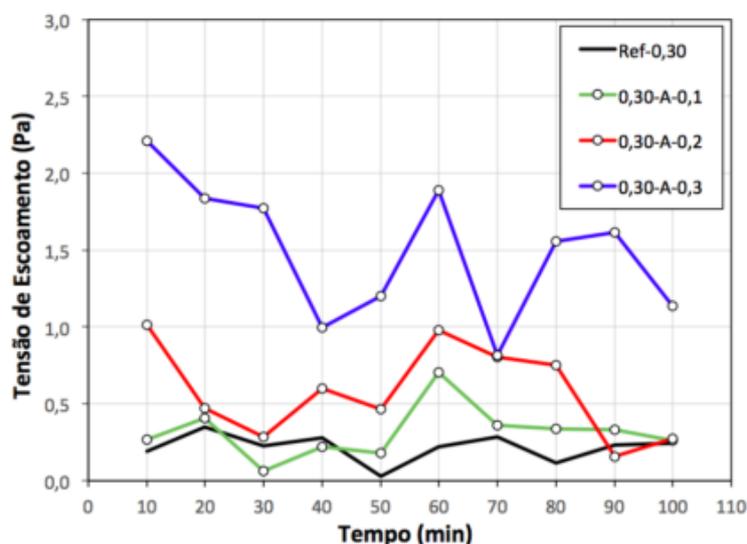


A partir dos dados apresentados na Figura 4.1, é possível concluir que a metodologia Onset apresentou a melhor correlação com os dados obtidos pelas rampas de fluxo, com o valor de  $R^2$  igual a 86%, valor 10 pontos percentuais maior que a metodologia  $G'=G''$ .

Isso quer dizer que 86% dos resultados obtidos pela metodologia Onset se aproximam muito dos valores obtidos pelos ensaios de fluxo. Levando em consideração que esses resultados já têm sua eficiência comprovada, fornecem repetições dos dados (4 rampas analisadas por ensaio), e que sua taxa de deformação imposta à amostra é muito maior que aquela dos ensaios oscilatórios, podendo ser correlacionada com o transporte e bombeamento de compostos cimentícios usuais, optou-se pela escolha do tratamento estatístico da tensão de escoamento proveniente dos ensaios de fluxo.

Para os dados obtidos, observou-se a baixa área de histerese entre as rampas de aceleração e desaceleração na maioria dos ciclos e o aumento dos valores de tensão de escoamento determinados nos passos de tempo. Esses resultados enfatizam a diferença das pastas do presente trabalho com àquelas estudadas por Couto (2016) e Manzano (2016) onde não foi possível identificar um comportamento dessa variável ao longo do tempo devido à grande flutuação dos resultados obtidos como mostra a Figura 4.2.

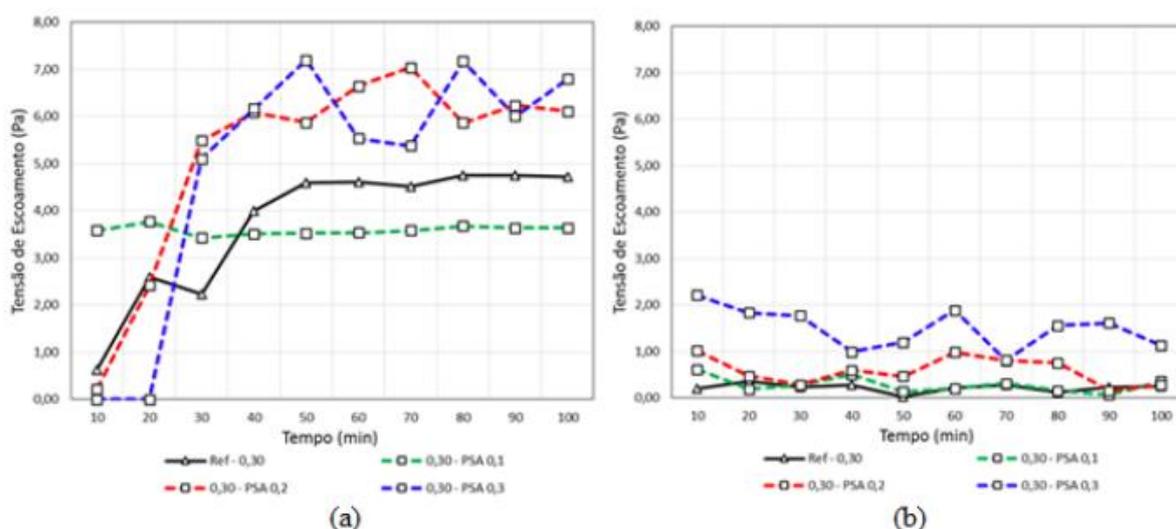
Figura 4.2 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo.



Fonte (MANZANO, 2016)

Utilizando o conceito proposto por Orvalez et al., (2013) apresentado no item 2.1.1, para as pastas dos trabalhos de Couto (2016) e Manzano (2016), pode-se considerar as pastas com tensão de escoamento tixotrópico, onde os valores obtidos pelas rampas de aceleração (tensão de escoamento estática), foram distantes daqueles obtidos pelas rampas de desaceleração (tensão de escoamento dinâmica) como mostra a Figura 4.3.

Figura 4.3- Resultados médios de tensão de escoamento para o traço de referência e os traços contendo diferentes teores de PSA obtidos: (a) pelas rampas de ida e (b) pelas rampas de volta.



Fonte (COUTO, 2016)

Porém para o presente estudo, as pastas apresentaram valores de tensão obtidos pelas rampas de aceleração e desaceleração bastante próximos além da baixa área de histerese, sendo consideradas pastas com baixa tixotropia. Para efeito de simplificação as pastas foram consideradas com tensão de escoamento simples e com isso foram utilizados os valores obtidos tanto pelas rampas de aceleração quanto de desaceleração.

Nas Tabela 4.1 Tabela 4.2 estão apresentados os resultados provenientes das médias dos valores obtidos nas quatro últimas rampas dos ensaios de fluxo no decorrer do tempo, para a viscosidade e tensão de escoamento respectivamente. Nas Figura 4.4 Figura 4.5 estão apresentados graficamente os resultados e respectivos desvios padrão para as pastas estudadas. Não foi possível determinar os parâmetros reológicos para o último ponto (240 minutos da adição da água ao cimento) para as pastas contendo 2% de NS pois as pastas se apresentaram muito viscosas, excedendo a capacidade de leitura do equipamento ou sofreram desagregação da mistura sob a geometria.

Tabela 4.1 - Resultados de viscosidade - médias das quatro últimas rampas obtidas pelos ensaios de fluxo.

		TEMPO					
		0	40	80	120	180	240
VISCOSIDADE (Pa.s)	REF	0,35	0,55	0,56	0,63	0,64	0,71
	REF NS1	0,47	0,51	0,81	0,83	0,97	0,95
	REF NS2	0,94	1,12	1,07	0,82	1,31	-
	REF PSA15	0,42	0,50	0,53	0,55	0,66	0,70
	PSA15 NS1	0,50	0,65	0,76	0,66	0,80	0,94
	PSA15 NS2	0,78	1,02	0,97	0,96	1,18	-
	REF PSA30	0,48	0,47	0,51	0,60	0,71	0,69
	PSA30 NS1	0,53	0,68	0,76	0,77	0,85	0,92
	PSA30 NS2	0,67	0,61	1,15	1,30	1,27	-

Tabela 4.2 - Resultados de tensão de escoamento - médias das quatro últimas rampas obtidas pelos ensaios de fluxo.

		TEMPO					
		0	40	80	120	180	240
TENSÃO DE ESCOAMENTO (Pa)	REF	9,89	12,71	11,89	14,25	14,45	16,52
	REF NS1	14,05	12,49	24,40	29,53	40,65	46,12
	REF NS2	200,42	237,19	242,49	177,83	317,02	-
	REF PSA15	13,97	17,93	16,68	16,71	19,84	21,36
	PSA15 NS1	17,50	18,31	26,43	21,19	32,85	48,11
	PSA15 NS2	153,54	192,14	184,58	215,36	256,96	-
	REF PSA30	19,00	18,00	13,96	17,50	22,68	31,14
	PSA30 NS1	16,87	24,56	20,95	25,21	34,06	50,38
	PSA30 NS2	104,79	118,29	231,45	262,59	267,14	-

Figura 4.4 - Valores de viscosidade obtidos pelos ensaios de fluxo e respectivos desvios padrão.

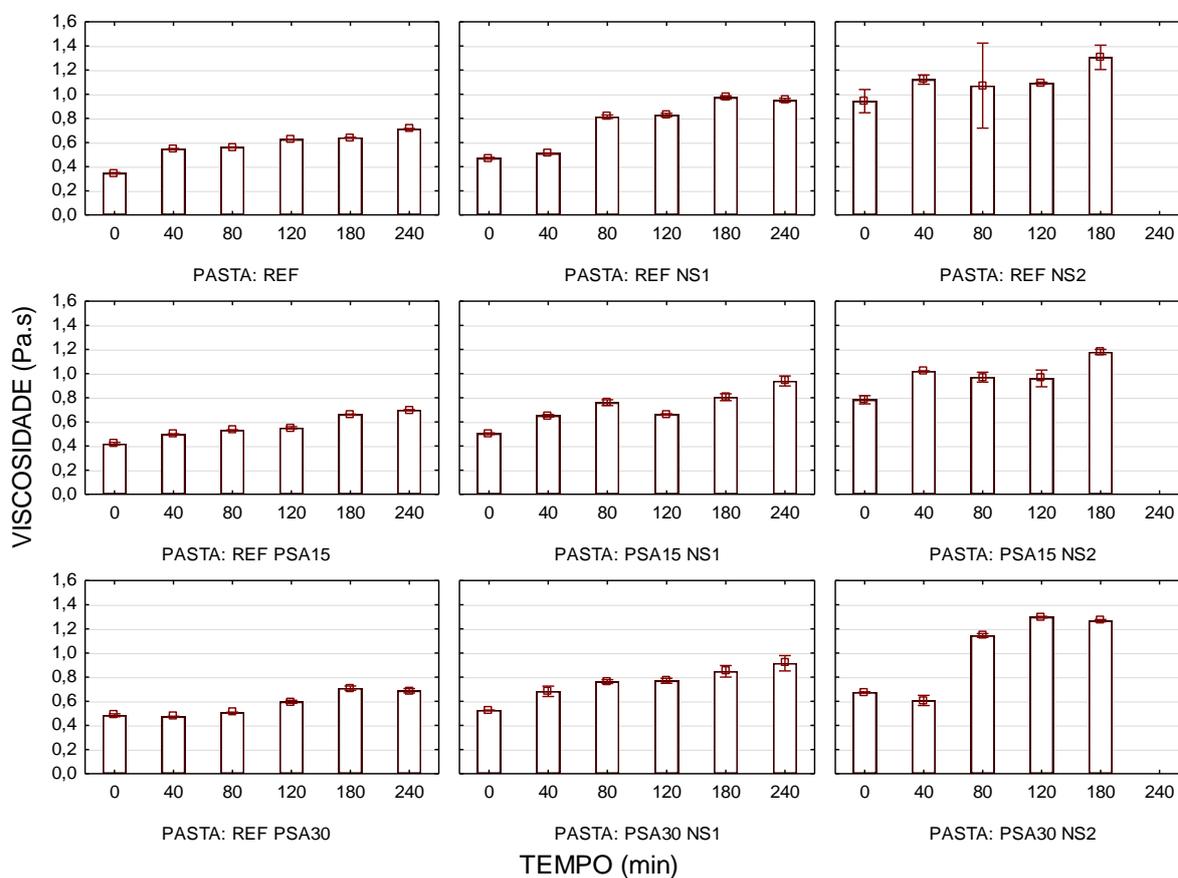
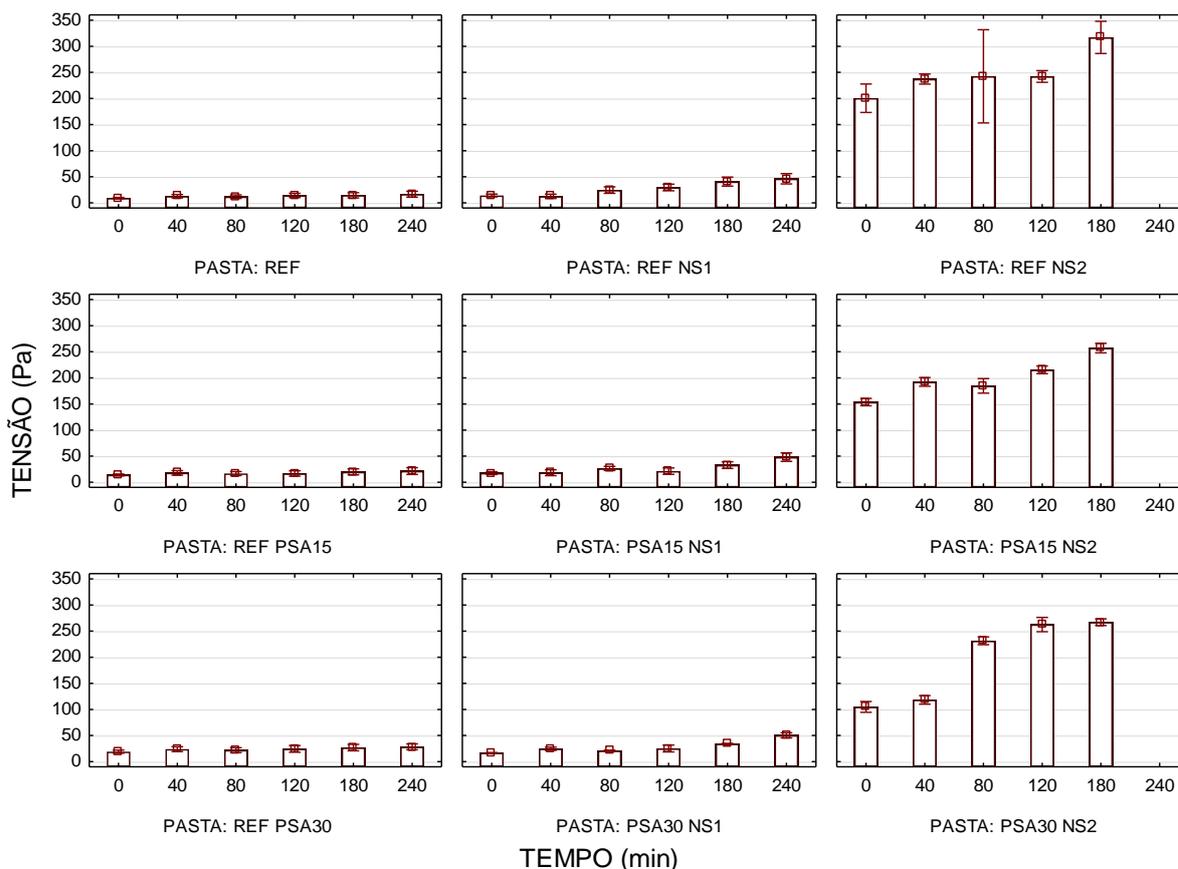


Figura 4.5 - Valores de tensão inicial de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo e respectivos desvios padrão.



A viscosidade e a tensão de escoamento apresentaram crescimento ao longo do tempo, tal comportamento foi verificado em todas as pastas estudadas. Os desvios padrão apresentados são baixos comprovando então a teoria de considerar os fluidos com tensão de escoamento simples perceber a boa representatividade e repetitividade, para avaliação das propriedades reológicas por meio dos ensaios de fluxo.

Mesmo com o tratamento estatístico dos dados provenientes dos ensaios de fluxo, foram realizados os ensaios oscilatórios de varredura de deformação como explicado no capítulo 3.4.3. Isso se deu porque Couto (2016) questionou em sua pesquisa se o ensaio de fluxo rotacional seria uma técnica adequada para determinar a tensão de escoamento de pastas de cimento Portland de alta resistência, e com isso buscou-se a determinação dessa variável pelos dados oscilatórios que serão apresentados nos próximos capítulos desse trabalho.

#### 4.1.2 Análise de Variância (ANOVA)

A ideia principal da análise de variância, é determinar a quantidade de variabilidade dos grupos que o efeito do tratamento acumula da variabilidade total e na distribuição de Fisher (F). Admite-se como hipótese básica a igualdade entre os valores médios das diferentes situações. Os

valores calculados de F são comparados com os valores tabelados, em função dos graus de liberdade do tratamento avaliado e do resíduo (erro). O objetivo é testar hipóteses apropriadas sobre médias de tratamentos. Para testar essas hipóteses os erros aleatórios são assumidos ser uma variável aleatória independente normalmente (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

As tabelas de ANOVA permitem a análise de quais fatores controláveis (Tempo, PSA e NS) foram significativos nas propriedades reológicas das pastas de cimento (tensão de escoamento e viscosidade) além de testar as interações e a intensidade dos efeitos. Porém, para aplicação da ferramenta estatística ANOVA nos dados do presente estudo, foi preciso fazer uma escolha quanto ao tratamento dos dados. Com a incapacidade de realização dos ensaios das pastas contendo 2% de NS decorridas as 4 horas, foram então excluídos da análise todos os resultados de 240 minutos das demais pastas.

A influência da variação do Tempo, PSA e NS na Viscosidade e Tensão de Escoamento das pastas foram submetidas a análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados nas Tabela 4.3 Tabela 4.4 respectivamente.

A análise de variância mostrou a significância dos critérios adotados, tendo em vista os valores resultantes de  $R^2_{\text{mod}}$  de 0,83 e 0,94 para viscosidade e tensão de escoamento respectivamente. Isso significa que 83% da variação total dos dados de viscosidade é definida pelo critério adotado e para a tensão de escoamento esse valor chega a 94%.

Tabela 4.3 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de tempo, teor de PSA, teor de NS para a Viscosidade.

$R^2_{\text{mod}} = 0,83$						
Efeito	SQ	C	MQ	F	p	Resultado
<b>TEMPO</b>	2,59850	1	2,598505	201,0671	0,000000	Significativo
<b>PSA</b>	0,05846	1	0,058465	4,5239	0,034750	Significativo
<b>NS</b>	7,77454	1	7,774539	601,5782	0,000000	Significativo
<b>TEMPO*PSA</b>	0,02813	1	0,028131	2,1767	0,141816	<b>NÃO Significativo</b>
<b>TEMPO*NS</b>	0,13659	1	0,136594	10,5694	0,001366	Significativo
<b>PSA*NS</b>	0,10991	1	0,109908	8,5045	0,003981	Significativo
<b>TEMPO (Q)</b>	0,04643	1	0,046431	3,5928	0,059591	<b>NÃO Significativo</b>
<b>PSA (Q)</b>	0,08814	1	0,088140	6,8201	0,009753	Significativo
<b>NS (Q)</b>	0,30045	1	0,300453	23,2485	0,000003	Significativo
<b>Erro</b>	2,39086	185	0,012924			

Onde: SQ = soma dos quadrados; C = número de categorias; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não;  $R^2_{\text{mod}}$  = coeficiente de determinação do modelo; (Q) = termo quadrático.

Tabela 4.4 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de tempo, teor de PSA, teor de NS para a tensão de escoamento

$R^2_{\text{mod}} = 0,94$						
Efeito	SQ	C	MQ	F	p	Resultado
TEMPO	55272	1	55272	79,441	0,000000	Significativo
PSA	8653	1	8653	12,437	0,000532	Significativo
NS	1263705	1	1263705	1816,273	0,000000	Significativo
TEMPO*PSA	2523	1	2523	3,627	0,058433	NÃO Significativo
TEMPO*NS	62613	1	62613	89,992	0,000000	Significativo
PSA*NS	26926	1	26926	38,699	0,000000	Significativo
TEMPO (Q)	13	1	13	0,018	0,893278	NÃO Significativo
PSA (Q)	3274	1	3274	4,705	0,000000	Significativo
NS (Q)	349130	1	349130	501,791	0,000000	Significativo
Erro	127326	183	696			

Onde: SQ = soma dos quadrados; C = número de categorias; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não;  $R^2_{\text{mod}}$  = coeficiente de determinação do modelo; (Q) = termo quadrático.

Nota-se que tanto nas análises de variância da viscosidade quanto da tensão de escoamento, os fatores quadráticos do Tempo e a interação entre Tempo e PSA não foram significativas. Essa análise fica mais fácil de ser visualizada pelo gráfico de Pareto apresentado nas Figura 4.6 Figura 4.7. Esse gráfico mostra de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Aqueles fatores cujos valores que estão à esquerda da linha ( $p = 0,05$ ) podem ser desconsiderados no modelo matemático.

Figura 4.6 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos do tempo, PSA e NS com maior significancia na análise de variância da viscosidade.

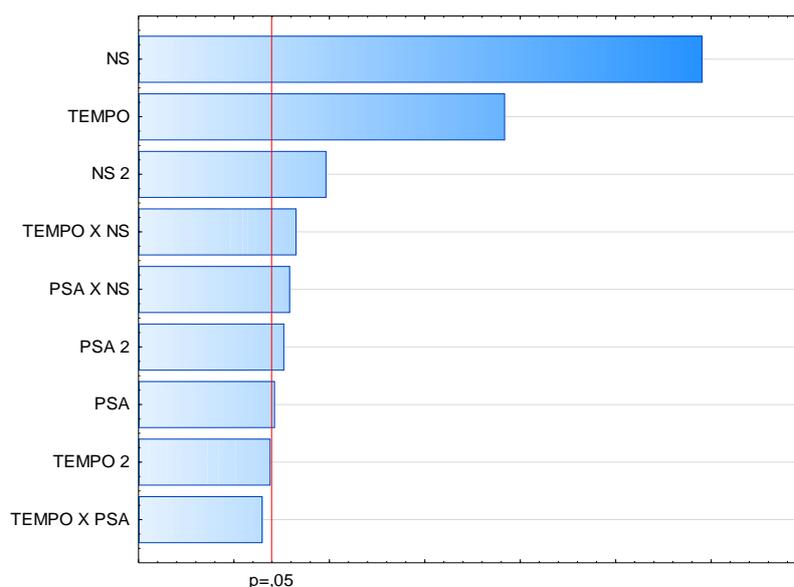
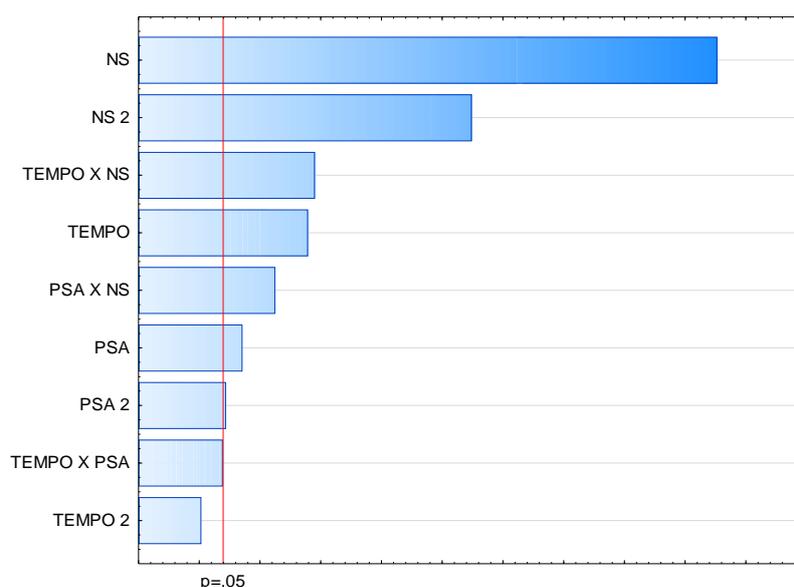


Figura 4.7 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos do tempo, PSA e NS com maior significância na análise de variância da tensão de escoamento



Foi possível observar que tanto para viscosidade quanto para a tensão de escoamento, a variável NS foi significativa com maior efeito sobre as misturas. Nota-se que as quatro variáveis que causam maior efeito nas propriedades reológicas foram os mesmos, tendo três com nanosílica e dois com Tempo. As variáveis relacionadas ao PSA estão dentre os últimos quanto à ao seu efeito, mostrando que o que está sendo predominante quando à variação das propriedades reológicas é a presença de NS e o Tempo para os teores estudados.

A presença e NS, como dito no capítulo 2.5, tem a característica de acelerar as reações de hidratação do cimento, podendo então justificar o maior efeito sobre as propriedades reológicas determinado pela análise de variância.

#### 4.1.3 Superfícies de Resposta

Determinados os fatores significativos, foi possível traçar as superfícies de resposta, que fornecem uma análise da tendência de resposta da variável dependente. No caso da presente pesquisa, optou-se por gerar as superfícies a cada tempo de realização do ensaio e não somente uma com os valores médios, para possibilitar a melhor visualização do comportamento das pastas ao longo do tempo. As superfícies de resposta de viscosidade e tensão de escoamento estão apresentadas nas Figura 4.8 Figura 4.9 respectivamente.

Figura 4.8 - Superfícies de resposta para viscosidade.

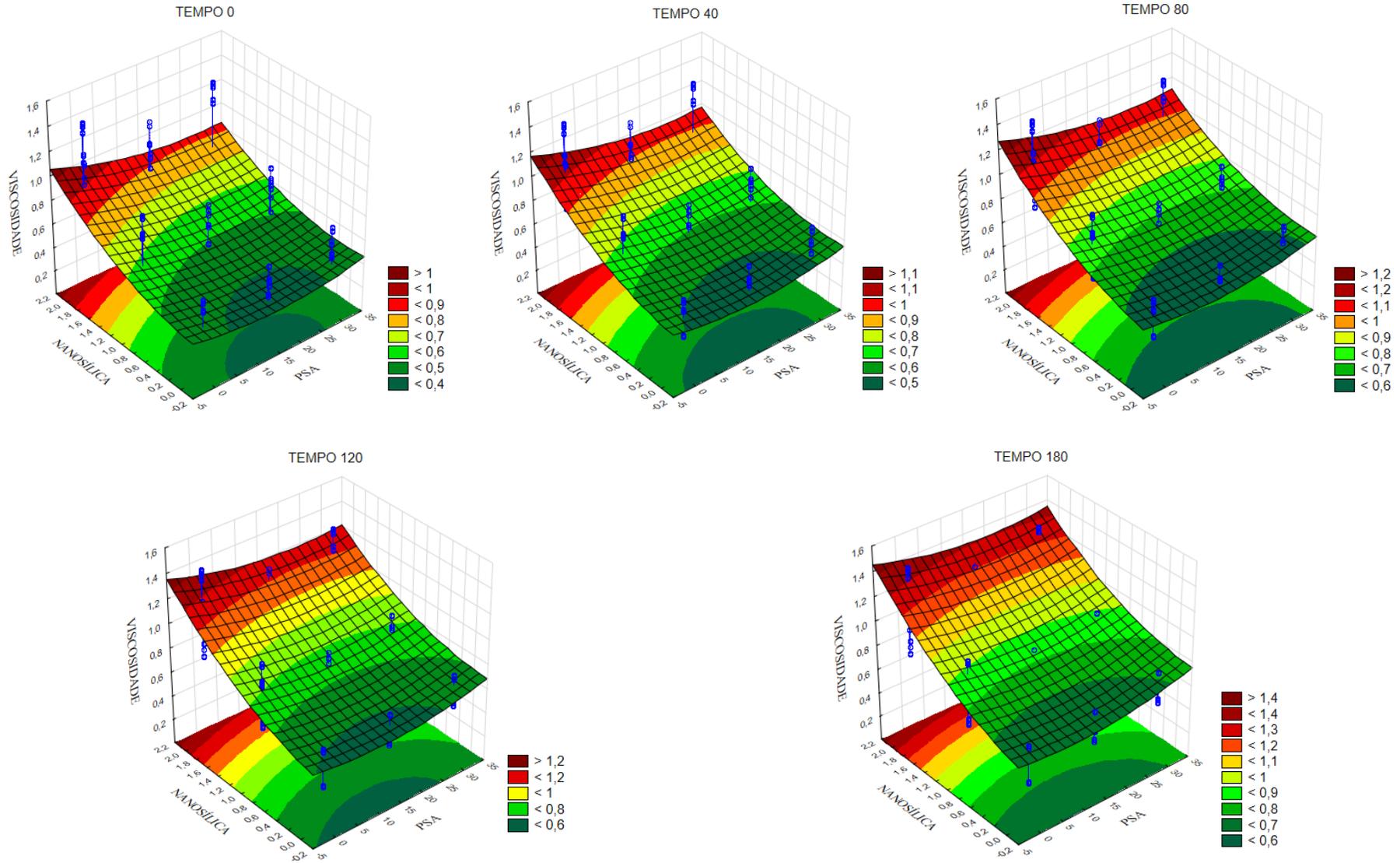
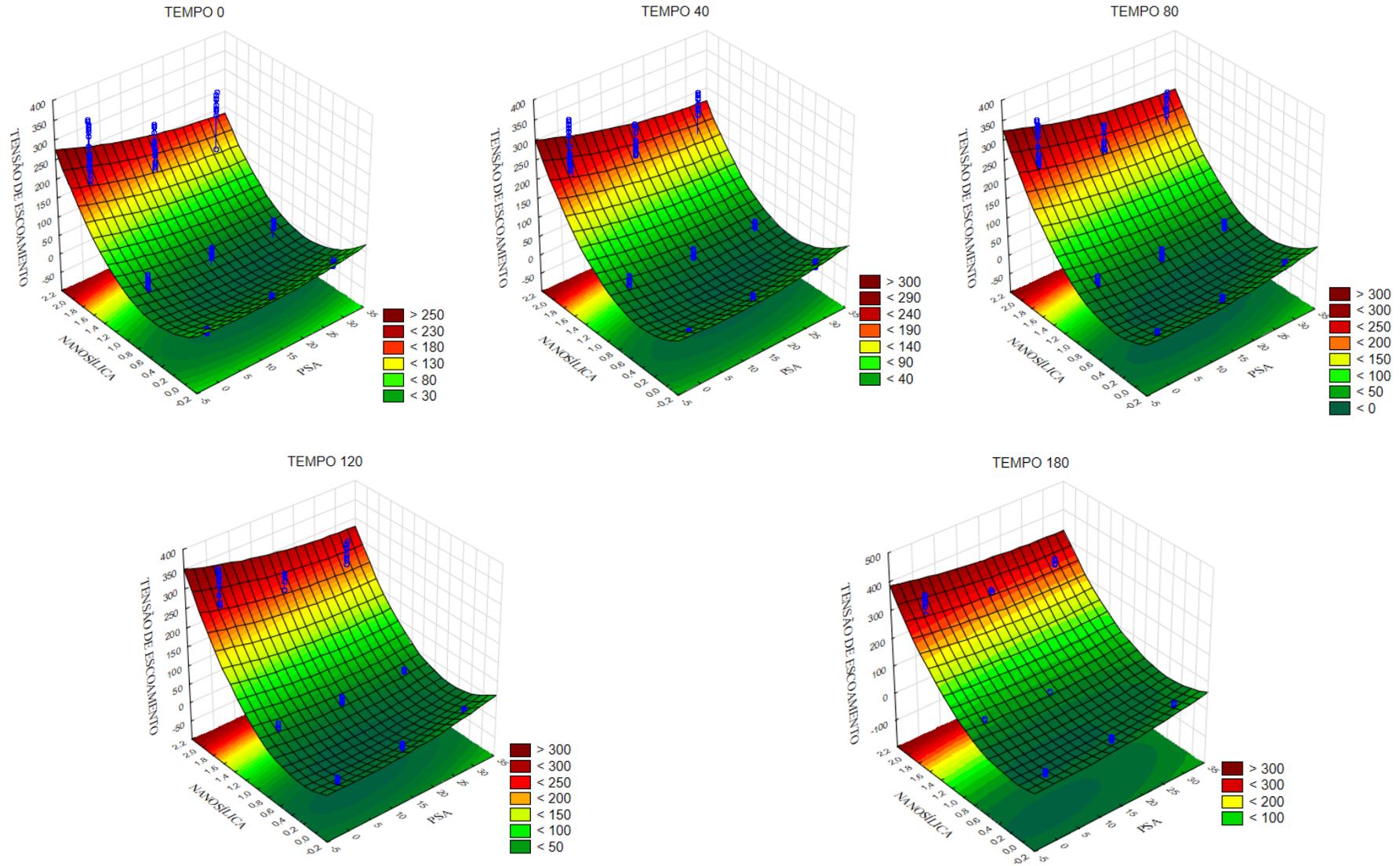


Figura 4.9 - Superfícies de resposta para Tensão de escoamento.



É possível observar tanto para a viscosidade quanto para a tensão de escoamento que ocorre um crescimento maior dos valores obtidos (e intensidade de cores), quando se caminha no eixo da NS do que no eixo do PSA. Ou seja, como já determinado anteriormente na análise de variância, a NS exerce maior influência nas propriedades reológicas que o PSA.

Os resultados de viscosidade apresentaram uma superfície de resposta mais plana no eixo do PSA, mostrando a baixa influência dessa variável na viscosidade das pastas. A maior variação de valores ocorreu no eixo da nanosílica, como também mostrado nos gráficos de Pareto. Para a tensão de escoamento é interessante observar que para os maiores teores de NS, a presença de PSA induz uma pequena queda no valor da tensão, comportamento que será melhor investigado e quantificado adiante nesse trabalho.

Quando se comparam os resultados com o passar do tempo, já era esperado um incremento nos valores, uma vez que estão ocorrendo reações químicas e físicas de enrijecimento dos componentes cimentícios. Maiores detalhes do comportamento das pastas serão discutidos posteriormente nesse estudo.

#### 4.1.3.1 Equações para estimar parâmetros reológicos

As equações de predição permitem determinar as variáveis de resposta para outros teores intermediários senão aqueles determinados experimentalmente, permitindo estimar resultados dos parâmetros reológicos para valores entre 0 e 0,30% de PSA e entre 0 e 2% de NS (dados desta pesquisa) no tempo de até 180 minutos.

O software *Statistica 10*® permite a partir da superfície de resposta, obter a equação que rege aquele modelo. As equações para viscosidade e tensão de escoamento estão apresentadas nas equações (4.1) e (4.2)

$$V = 0,428 - 0,006.PSA + 0,0002.PSA^2 + 0,066.NS + 0,086.NS^2 + 0,0019.t - 0,000004.t^2 + 0,00001.t.PSA + 0,0005.t.NS - 0,0023.PSA.NS \quad (R^2 = 0,83) \quad (4.1)$$

$$T = 21,479 - 0,9765.PSA + 0,0399.PSA^2 + 99,443.NS + 93,79.NS^2 - 0,111.t - 0,00007.t^2 + 0,0047.t.PSA + 0,345.t.NS - 1,1468.PSA.NS - 0 \quad (R^2 = 0,94) \quad (4.2)$$

Onde:

V=Viscosidade

T = Tensão de Escoamento

t = tempo (minutos)

PSA = Teor de Polímero Superabsorvente (%)

NS = Teor de Nanosílica (%)

As equações seguem o formato do modelo genérico apresentado no item 2.7. Observe, as equações apresentaram elementos de segunda ordem.

#### 4.1.3.2 Agrupamento Global

O método de análise de variância indica a aceitação ou rejeição da hipótese de igualdade das médias, contudo, seria de grande importância determinar quais médias podem ser consideradas iguais, ou seja, dentre as pastas estudadas, quais seriam as variáveis que as fariam ter comportamentos semelhantes. O agrupamento global é uma ferramenta estatística com a qual é possível formar grupos com homogeneidade dentro do agrupamento e heterogeneidade entre eles

Foi feito o teste de Duncan para as variáveis viscosidade e tensão de escoamento e os resultados estão apresentados nas Figura 4.10 e Figura 4.11, para avaliar as diferenças estatisticamente significativas entre as pastas. A representação para grupos estatisticamente semelhantes é o traço acima dos valores das médias globais.

Figura 4.10 - Agrupamento pelo teste de Duncan com relação à viscosidade das pastas analisadas.

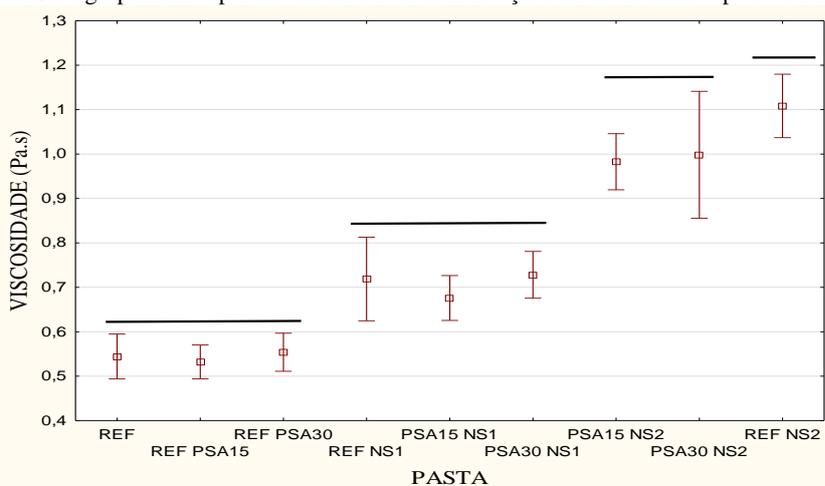
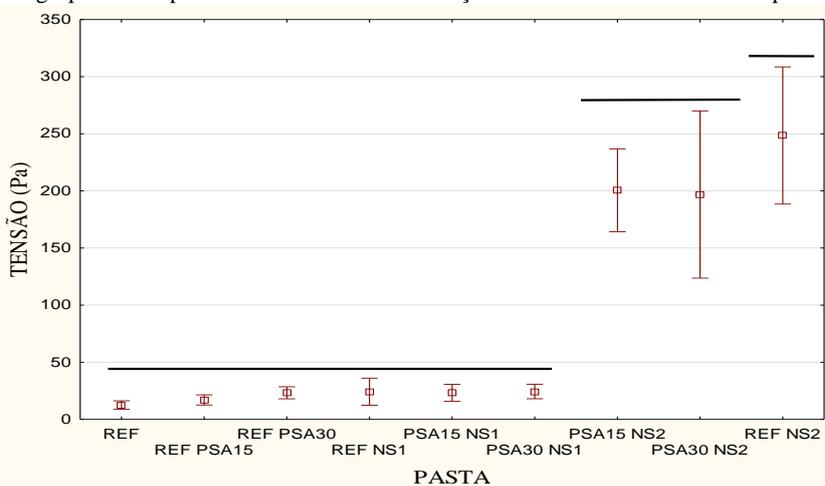


Figura 4.11 - Agrupamento pelo teste de Duncan com relação à tensão de escoamento das pastas analisadas.



Foi possível concluir baseado nos agrupamentos gerados, que em termos gerais, as pastas contendo 2% de NS estão sempre em grupos distintos, tanto para a viscosidade quanto para a tensão de escoamento e que a pasta REF NS2 tem um comportamento isolado de todas as demais apresentando os resultados mais elevados de viscosidade e tensão de escoamento. É possível concluir também que a variável que tem maior impacto nos agrupamentos é a NS, porém, com relação à tensão de escoamento, a adição de até 1% de NS não influencia tanto nos valores, diferentemente da viscosidade em que é possível classificar as pastas quanto ao teor de NS.

No caso do presente estudo, a determinação de grupos de médias semelhantes, pode gerar economia de material. Para pastas com comportamento semelhantes, busca-se aquela com menos material. Por exemplo, no caso das pastas analisadas no presente estudo, suponha-se que seja necessário o uso de PSA para mitigar a retração autógena e determinou-se o uso de 1% de NS para compensar as perdas causadas pelo PSA nas propriedades mecânicas. As pastas PSA15 NS1 e PSA30 NS1 são semelhantes para ambas as propriedades reológicas (estatisticamente), portanto, pensando na economia de material, seria escolhida a pasta PSA15 NS1 que contém menos PSA, devendo ser mensurado o efeito da quantidade de PSA para a mitigação da retração autógena.

#### 4.1.4 Ensaio de Fluxo

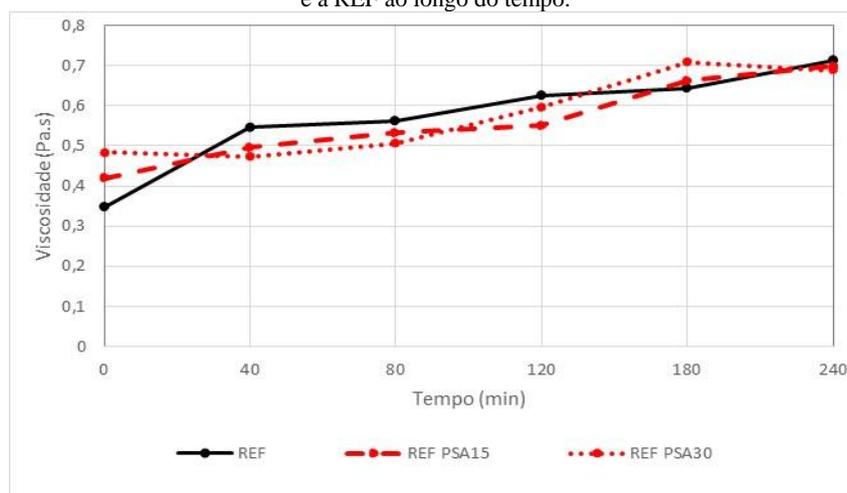
Nesse item são analisadas as propriedades reológicas (viscosidade e tensão de escoamento) obtidas pelos ensaios de fluxo ao longo do tempo. Foram analisadas primeiramente as influências das adições de PSA e NS isoladamente, e em seguida, a análise do comportamento das pastas híbridas.

##### 4.1.4.1 Influência do PSA nas propriedades reológicas

###### a. Viscosidade

Os valores de viscosidade obtidos pelos ensaios de fluxo cuja metodologia está descrita em 3.3.1 estão apresentados na Figura 4.12. É importante lembrar que esses valores são a média dos valores determinados das quatro últimas rampas do ensaio de fluxo, desde o tempo inicial do contato de água com o cimento até 240 minutos.

Figura 4.12 – Resultados de viscosidade determinado pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 0,15% e 0,30% de PSA e a REF ao longo do tempo.



Observa-se que as pastas apresentaram aumento no valor da viscosidade com o passar do tempo. Porém chama atenção o comportamento da pasta REF, na qual o aumento no valor da viscosidade foi mais acelerado nos primeiros 40 minutos e as pastas contendo PSA tiveram esse aumento na viscosidade de forma mais gradual, podendo ser considerado um pouco mais intenso a partir de 120 minutos. Mas de uma maneira geral exibem o mesmo comportamento, ou seja, a presença de PSA não altera a viscosidade ao longo do tempo, pelo menos pode-se afirmar isso para os teores estudados, que são os mais empregados para mitigar a retração autógena nos concretos de alta resistência.

Na literatura autores como Mechtcherine et al. (2015), concluíram em suas pesquisas que o baixo teor utilizado de PSA (0,2%) tem efeito desprezível na viscosidade. O aumento nos valores de viscosidade ao longo do tempo pode ser explicado pelas reações de hidratação que ocorrem enrijecendo a pasta.

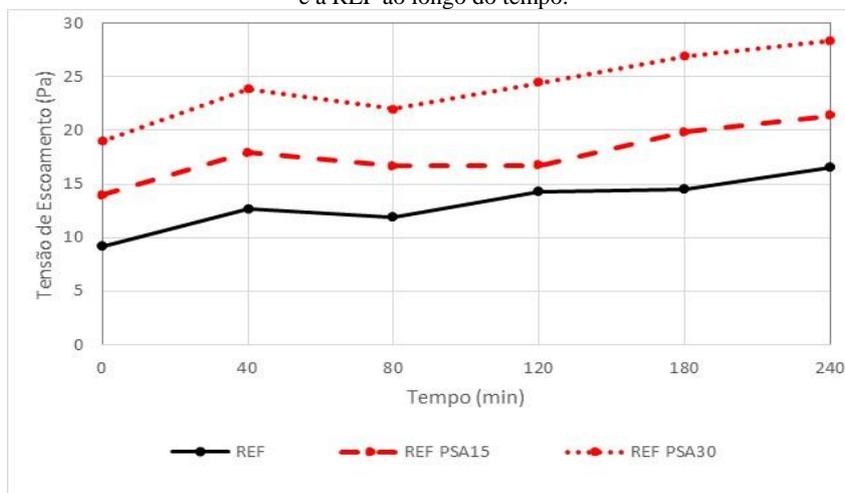
A amplitude de valores determinados experimentalmente, não ultrapassou o valor máximo de 0,75 Pa.s, dentro dos limites propostos por Banfill (2003) para pastas de cimento Portland, expostos na Tabela 2.1 no item 2.3, que prevê valores de viscosidade entre 0,01 e 1 Pa.s.

#### b. Tensão de Escoamento

Para a tensão de escoamento, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.13, também se enquadraram dentro do intervalo proposto por Banfill, (2003), entre 10 e 100 Pa. Lembrando que esses valores foram obtidos ajustando as curvas de fluxo pelo modelo de Herschel-Bulkley extrapolando-as até o eixo de tensão de escoamento. Cada ponto da curva

representa a média das quatro últimas rampas do ensaio de fluxo conforme metodologia apresentada no item 3.4

Figura 4.13 - Dados de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 0,15% e 0,30% de PSA e a REF ao longo do tempo.



As pastas apresentaram aumento da tensão de escoamento ao longo do tempo de forma considerada homogênea. A presença do PSA provocou um aumento nos valores obtidos de tensão de escoamento. Consta-se que a presença do PSA exerce maior influência nessa propriedade do que na viscosidade, onde os dados praticamente se igualam.

Esses resultados obtidos estão em concordância com as conclusões do trabalho de Secrieru et al. (2016) que afirma que a presença de PSA (teor de 0,2%), mesmo com a adição de água de cura interna ( $a/ci = 0,05$ ), incrementou os valores da tensão de escoamento ao longo do tempo em microconcretos de alta resistência, independente das mudanças na temperatura.

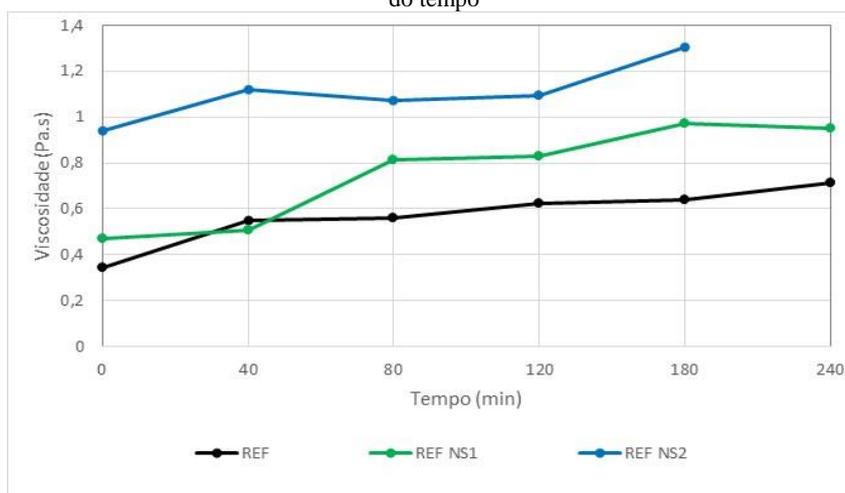
#### 4.1.4.2 Influência da NS nas propriedades reológicas

##### a. Viscosidade

Quando se fala em influência da NS nas propriedades reológicas, os ensaios de fluxo mostraram que as pastas apresentaram aumento da viscosidade com o passar do tempo, como mostra a Figura 4.14.

Comparando os teores utilizados, quanto maior o teor de nanosílica, maiores são os valores obtidos de viscosidade, independentemente do tempo decorrido. O gráfico de Pareto (Figura 4.6) demonstrou que a NS tem um grande efeito sobre a viscosidade.

Figura 4.14 - Dados de viscosidade obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 1% e 2% de NS e a REF ao longo do tempo

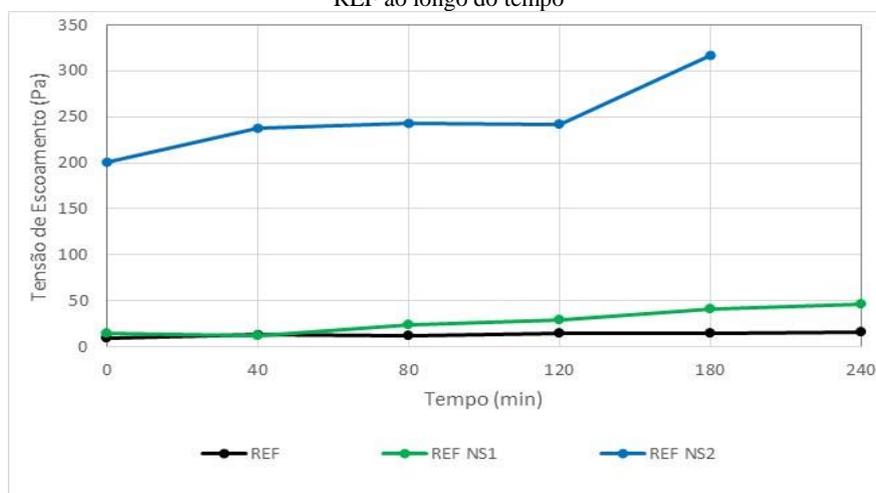


As pastas contendo 2% de NS obtiveram valores acima daqueles previstos por Banfill (2003), de 1,0 Pa.s para a viscosidade. Entende-se que devido a esses altos valores, não foi possível executar os ensaios de fluxo, decorridas as quatro horas do contato líquidos-sólidos. Com três horas de ensaios a pasta REF NS2 já tinha atingido 1,31 Pa.s de viscosidade, valor 30% maior que o máximo sugerido pela literatura. Esse comportamento pode ser explicado pela aceleração das reações de hidratação causadas pela adição de NS.

#### b. Tensão de escoamento

Em se tratando de tensão de escoamento, fica evidente a grande influência do teor de 2% de NS, uma vez que os valores ultrapassam em 100% os limites propostos por Banfill, (2003) na Tabela 2.1 (de 10 a 100Pa) na primeira determinação, chegando a mais de 200% de incremento no decorrer do tempo. Os resultados de tensão de escoamento obtidos a partir dos ensaios de fluxo estão apresentados na Figura 4.15.

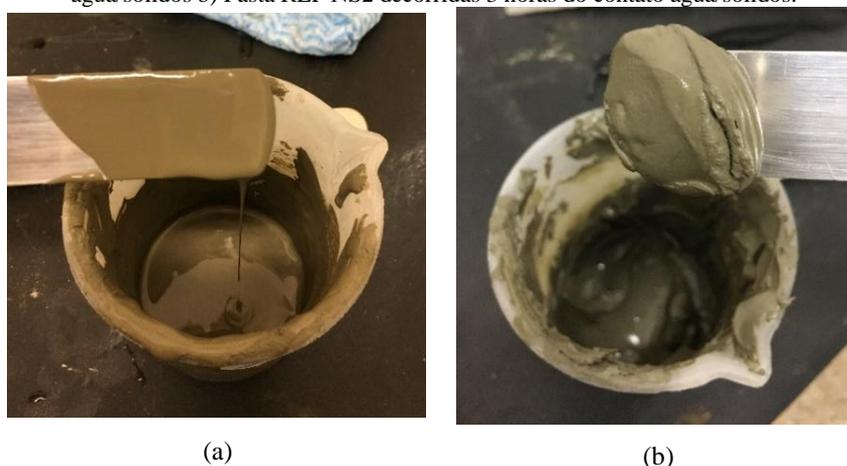
Figura 4.15 - Dados de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas contendo 1% e 2% de NS e a REF ao longo do tempo



Está claro que o teor de 2% de NS representa um efeito prejudicial quanto à fluidez das pastas. Quanto maior a tensão de escoamento, maior é o esforço inicial necessário para que a mistura comece a escoar. Nos casos das dosagens estudadas nesse trabalho, esse esforço chega a ser 20 vezes maior quando comparada a pasta de referência com a pasta contendo 2% de NS, decorridas três horas de ensaio. Quando comparadas as pastas contendo 1 e 2% de NS a pasta REF NS2 chega a ter valores 13 vezes maior.

Os valores obtidos de tensão de escoamento para a pasta REF NS2 já se enquadram nos limites propostos por Banfill (2003), para argamassas e ultrapassam os valores para concretos auto adensáveis. Pode-se comparar a aparência da pasta REF decorridas 4 horas e da pasta REF NS2 decorridas 3 horas, na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Aparência das pastas após a realização dos ensaios de fluxo. a) Pasta REF decorridas 4 horas do contato água/sólidos b) Pasta REF NS2 decorridas 3 horas do contato água/sólidos.



A utilização da NS para melhorar as propriedades mecânicas e de durabilidade nos concretos é comprovada, mas diante da falta do teor considerado ótimo, faz-se necessário maior estudo de sua influência no estado fresco. Diante dos resultados obtidos nessa pesquisa, sugere-se um estudo completo da utilização do teor de 2% em concretos, visto que sua utilização se mostrou prejudicial quanto aos parâmetros reológicos, que influenciam diretamente na bombeabilidade e capacidade de preenchimento de formas. É necessária uma investigação desse teor de adição de NS nos concretos, pois não se sabe se a presença do agregado pode minimizar esse efeito de enrijecimento que ocorreu nas pastas.

#### 4.1.4.3 Influência do PSA e NS nas propriedades reológicas

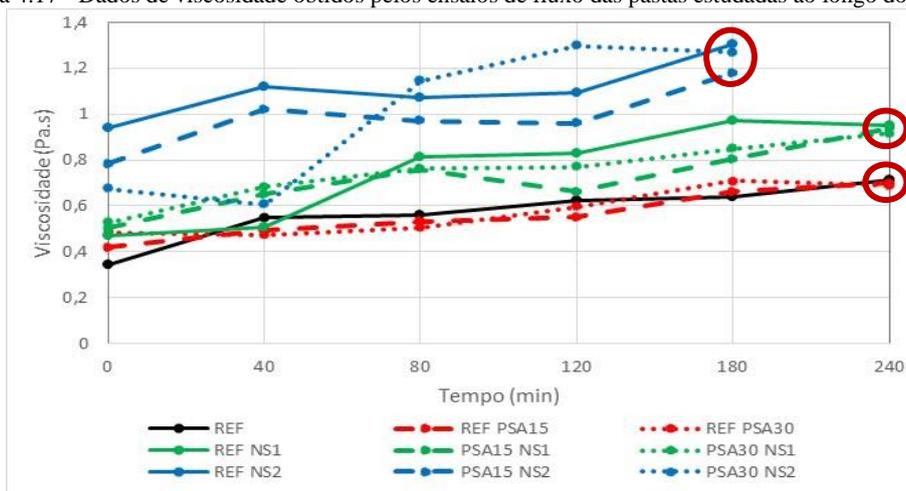
O intuito dessa etapa do trabalho foi avaliar a influência do PSA e da NS simultaneamente nas propriedades reológicas (viscosidade e tensão de escoamento) das pastas de cimento no decorrer do tempo, a partir dos resultados de ensaios de fluxo. Mechtcherine et al (2015), concluíram em seu trabalho que a presença de micro sílica altera

a cinética de absorção e dessorção do PSA, gerando uma competição pela água. Para confirmar a teoria de Mechtcherine et al (2015), foram feitos ensaios de fluxo em quatro pastas híbridas, contendo 0,15 e 0,30% de PSA, 1 e 2% de NS.

a. Viscosidade

Os resultados de viscosidade das misturas híbridas e das referências estão apresentados na Figura 4.17.

Figura 4.17 - Dados de viscosidade obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas estudadas ao longo do tempo.



É possível constatar o crescimento dos valores de viscosidade com o tempo para todas as amostras, somente as pastas REF PSA 30 e PSA30 NS2 que apresentaram pequenas reduções entre as primeiras e as últimas determinações. Nenhuma pasta híbrida apresentou valores de viscosidade inferiores aos das pastas de referência.

Mesmo com a flutuação dos valores de algumas pastas no decorrer das determinações, ao final das quatro horas, visualizam-se três grupos distintos cujos resultados praticamente se sobrepõem: pastas sem NS (cor vermelha), pastas com 1% de NS (cor verde) e pastas contendo 2% de NS (cor azul). O fácil reconhecimento desses três grupos evidencia a maior influência da NS na viscosidade que a presença de PSA, comprovando os resultados das análises de variância e do agrupamento global apresentados no item 4.1.2.

As pastas contendo 2% de NS apresentaram valores que ultrapassam os limites propostos por Banfill, (2003) de 1,0 Pa.s mais uma vez, e em maiores proporções para a pasta REF NS2 e PSA30 NS2. A presença de PSA teve maior efeito na viscosidade das pastas contendo 2% de NS, onde comparando as pastas REF NS2 e PSA15 NS2, 0,15% de PSA promoveu uma redução de aproximadamente 10% na viscosidade.

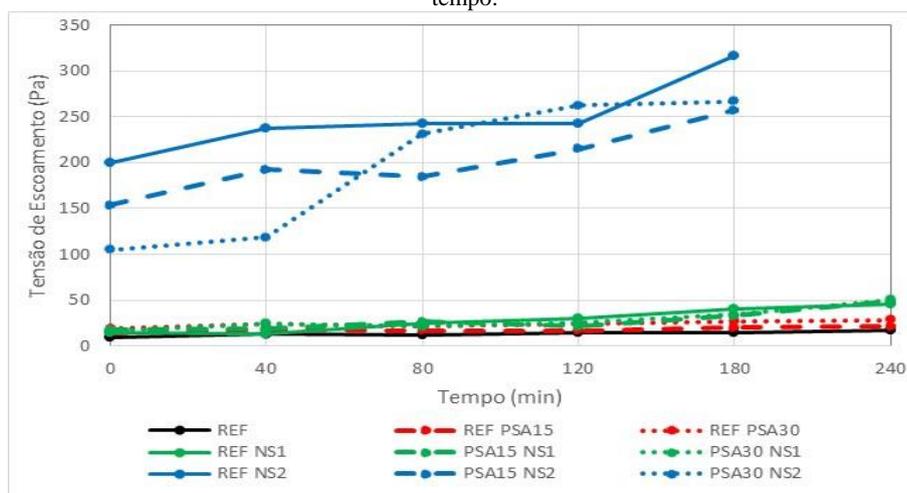
Além da distinção dos três grupos, analisando os resultados de viscosidade apresentados na Figura 4.17, chama a atenção o comportamento das pastas PSA15 NS2 e PSA30 NS2 nas primeiras determinações, onde a mistura PSA30 NS2 apresentou valores de viscosidade menores do que as demais misturas com 2% de NS nos primeiros ensaios, ao contrário do esperado.

Tal comportamento pode ser justificado que, quanto maior o teor de PSA, mais o polímero será influenciado pela presença da nanosflica, retardando o processo de absorção e então deixando mais água livre na mistura, possibilitando menores valores de viscosidade nas primeiras determinações.

#### b. Tensão de escoamento

Na Figura 4.18 estão apresentados os valores obtidos de tensão de escoamento. Nota-se a grande discrepância das pastas contendo 2% de NS, das demais, onde os valores obtidos já na primeira determinação ultrapassam os recomendados da Tabela 2.1.

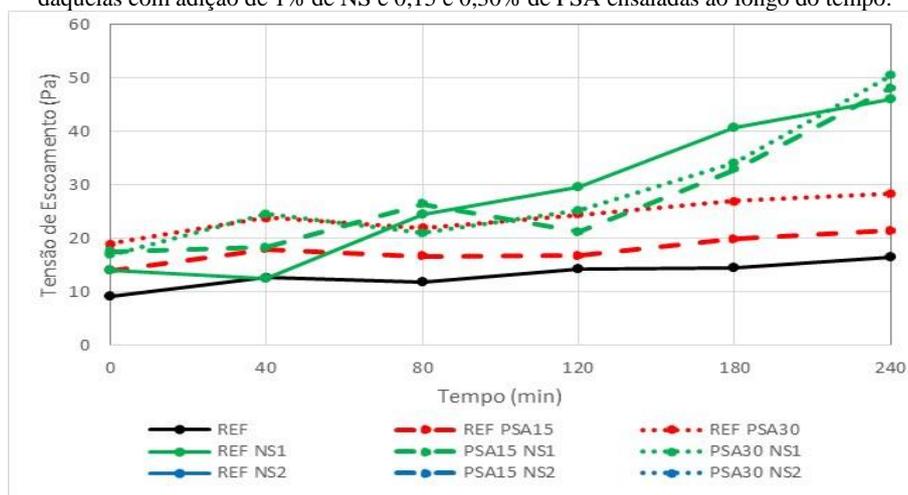
Figura 4.18 - Resultados de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo de todas as pastas estudadas ao longo do tempo.



O comportamento das pastas contendo 2% de NS contrariou as conclusões de Secrieru et al. (2016), que as pastas contendo PSA teriam maiores valores de tensão de escoamento, do que aquelas livres de PSA. No caso da presença da NS, esse comportamento se inverteu na grande maioria das determinações, sendo ultrapassada somente pela pasta PSA30 NS2 aos 120 minutos. Esse comportamento, pode ser devido à competição que ocorre entre o PSA e a NS pela água, fazendo com que o PSA possa não ter absorvido toda a água prevista, deixando mais água livre na mistura e interferindo no fluxo da suspensão. Outra possível explicação seria o efeito rolamento do PSA que quando inchado funciona como um “lubrificante” das pastas, facilitando o escoamento.

Na Figura 4.19 estão apresentados os dados das pastas, excluídas aquelas com 2% de NS. Pois, na Figura 4.18, devido à grande distância dos valores das pastas REF NS2, PSA15 NS2 e PSA30 NS2 que iniciaram suas medições em 100 Pa e atingiram valores acima de 300 Pa, dificultou a análise do comportamento das demais pastas, com valores de no máximo 50 Pa.

Figura 4.19 – Resultados experimentais de tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo das pastas de referência e daquelas com adição de 1% de NS e 0,15 e 0,30% de PSA ensaiadas ao longo do tempo.



Ao contrário do que acontece com as pastas contendo 2% de NS, nas demais pastas, aquelas contendo PSA apresentaram maiores valores de tensão de escoamento, do que as isentas do polímero, mesmo com alguma flutuação nos resultados das pastas contendo 1% de NS.

A ordem de grandeza dos resultados obtidos evidencia a grande influência da NS dos valores de tensão de escoamento, onde as pastas com 1% de NS os resultados obtidos praticamente dobraram com relação às pastas de referência. A tensão de escoamento das misturas com 2% de NS chegaram a ser dez vezes maior que as das pastas sem a adição. Na análise estatística, ficou comprovada a maior influência da NS nas propriedades reológicas, como mostram os gráficos de Pareto das Figura 4.6 Figura 4.7.

#### 4.1.5 Ensaios Oscilatórios

Foram analisados os resultados de tensão de escoamento a partir dos ensaios oscilatórios provenientes do ensaio de varredura de deformação. Primeiramente estão apresentados os dados obtidos pela metodologia Onset e, posteriormente, os dados provenientes da metodologia  $G' \text{ igual } G''$ . Sempre sendo comparados com os dados obtidos pelos ensaios de fluxo.

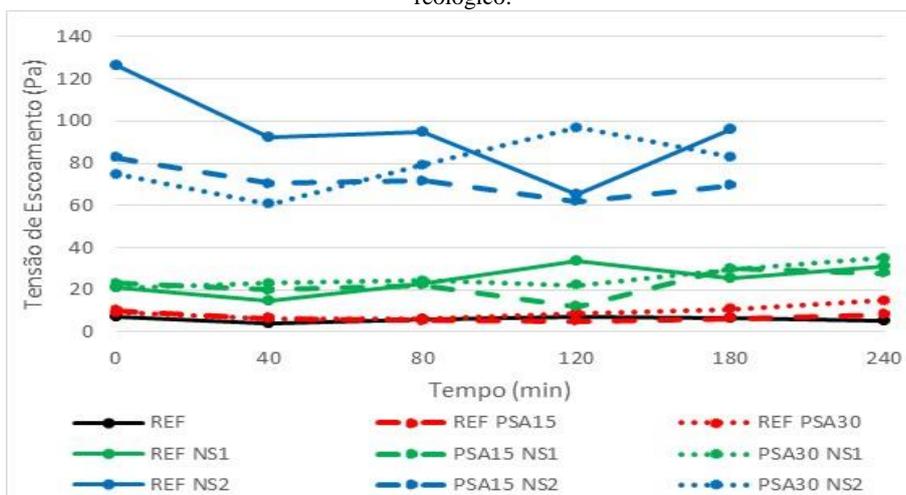
Os parâmetros reológicos obtidos pelos ensaios de fluxo rotacional se mostraram os mais usuais na literatura de estudos de comportamento reológico de pastas de cimento Portland, por isso os dados oscilatórios estão sendo comparados aos dados de fluxo rotacional. Entretanto, Vance et al. (2015), destacam a influência da utilização dos modelos reológicos na determinação da tensão inicial de escoamento, concluindo em seu trabalho que os modelos podem superestimar, ou subestimar os valores obtidos, e que o alto valor de  $R^2$  do modelo não necessariamente indica a melhor determinação da tensão de escoamento, pois os valores obtidos considerados mais assertivos, foram determinados quando as avaliações reológicas foram estendidas a taxas de cisalhamento muito mais baixas.

Entretanto, comparar um ensaio onde a amostra é agitada (fluxo), com outra metodologia de ensaio onde a amostra fica em repouso (oscilatório) pode ser considerada uma análise indevida. Considerando que as pastas estudadas foram caracterizadas como um fluido de tensão de escoamento simples (tensão de escoamento estático próxima ao dinâmico) e que a tensão de escoamento determinada pelo ensaio oscilatório pode ser correlacionada à tensão de escoamento estática (partindo do repouso), a comparação parece ser justificada.

#### 4.1.5.1 Metodologia Onset

Os resultados obtidos de tensão de escoamento obtidos pela metodologia Onset, dos dados provenientes dos ensaios oscilatórios de varredura de deformação ao longo do tempo, para as pastas propostas no estudo reológico estão apresentados na Figura 4.20.

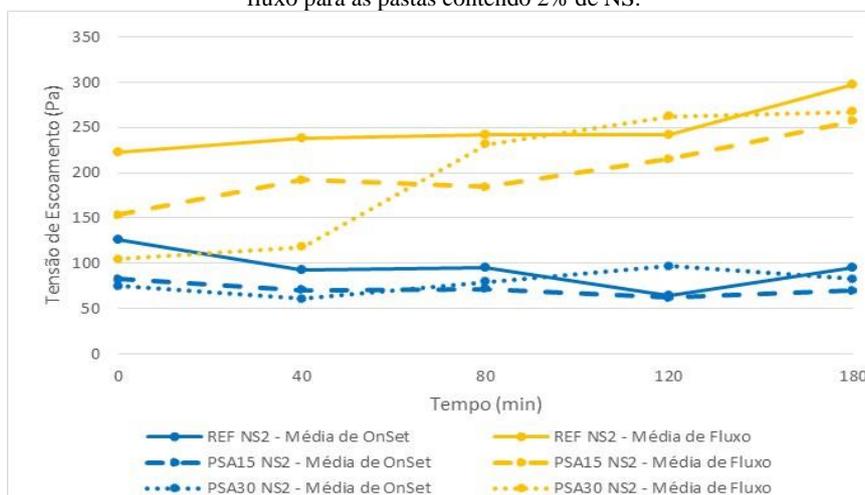
Figura 4.20 - Valores de tensão de escoamento obtidos pela metodologia Onset para as pastas propostas no estudo reológico.



Pela a metodologia Onset, também é possível identificar 3 grupos distintos de resultados, mesmo comportamento observado nos ensaios de fluxo. Um grupo com as

dosagens contendo 2% de NS, um com 1% de NS e um terceiro grupo das pastas sem NS. Nota-se que as pastas contendo 2% de NS apresentaram resultados com maior variação, porém não atingiram os altos valores determinados pelas curvas de fluxo como mostra a Figura 4.21, não ultrapassando a marca de 100Pa, e os resultados de fluxo atingiram mais de 300Pa decorridas três horas do contato água-cimento.

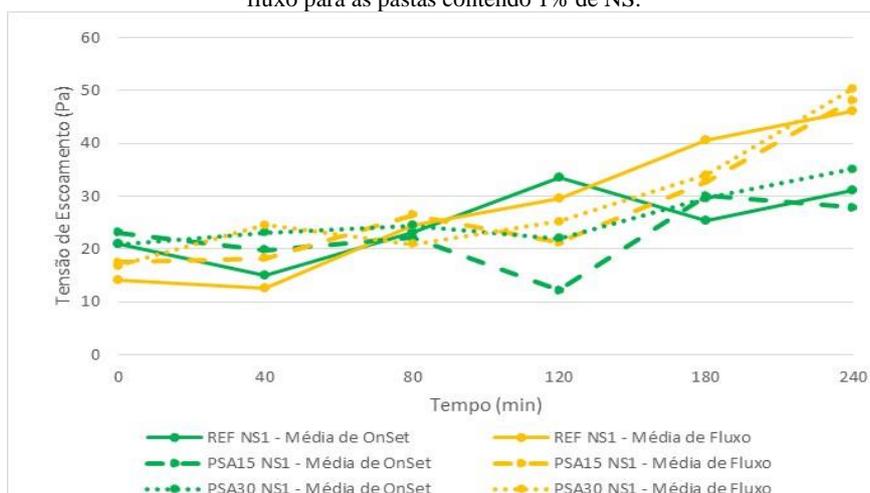
Figura 4.21 – Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia Onset e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 2% de NS.



Analisando as misturas contendo 2% de NS é possível verificar que os valores obtidos pela metodologia Onset, decorridas as 3 horas de ensaios, foram cerca de 70% menores do que aqueles obtidos pelos ensaios de fluxo, porém, mais coerentes com os sugeridos por Banfill (2003), cujo limite máximo de tensão de escoamento para pastas é de 100 Pa.

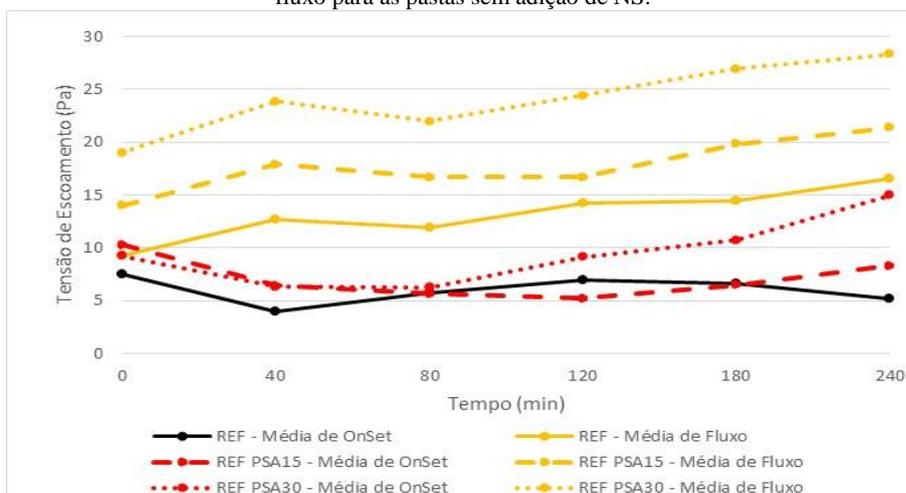
Para as pastas contendo 1% de NS, os dados da metodologia Onset e aqueles obtidos pelos ensaios de fluxo se assemelham até os 80 minutos, se distanciando após 120 minutos como mostra a Figura 4.22, onde, novamente, os dados obtidos pela metodologia Onset foram inferiores em até 42% para as pastas contendo 0,15% de PSA e cerca de 30% para as demais. Mesmo assim para essas dosagens, os valores estão dentro dos limites sugeridos na Tabela 2.1.

Figura 4.22 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia Onset e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 1% de NS.



Por fim, nas misturas sem adição de NS foi possível observar a grande incidência de valores obtidos pela metodologia Onset, abaixo do limite proposto por Banfill (2003) de 10 Pa. Somente a pasta REF PSA30 obteve valores acima de 10 Pa, decorridas as 4 horas do contato líquido-sólidos como mostra a Figura 4.23.

Figura 4.23 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia Onset e pelos ensaios de fluxo para as pastas sem adição de NS.



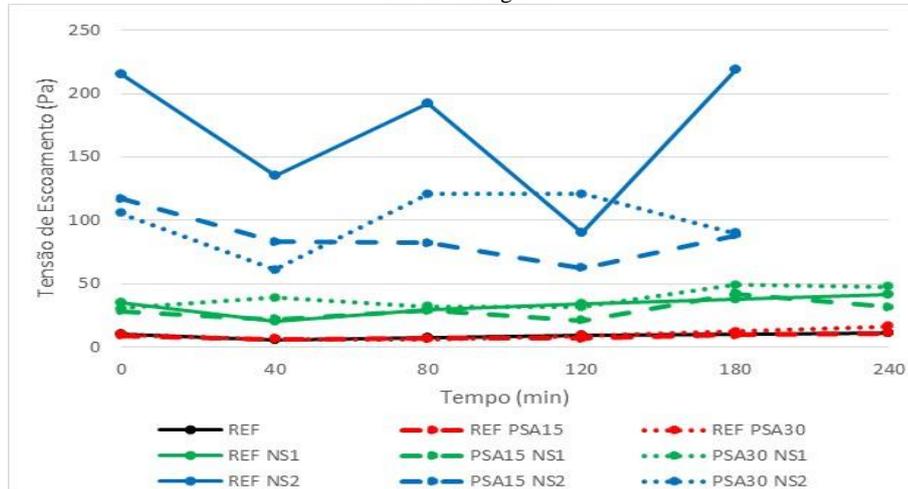
No geral, os resultados calculados pela metodologia Onset foram inferiores àqueles calculados pela modelagem de Hershel Bulkley a partir das curvas de fluxo, tendo reduções de até 72% para pastas contendo 2% de NS e 68% para a pasta REF.

Mesmo assim, foi possível concluir, que o comportamento das pastas no decorrer do tempo pelos dois métodos se assemelha na maioria dos casos, sendo mais evidenciado nas pastas consideradas intermediárias (1% de NS).

#### 4.1.5.2 Metodologia $G'$ igual $G''$

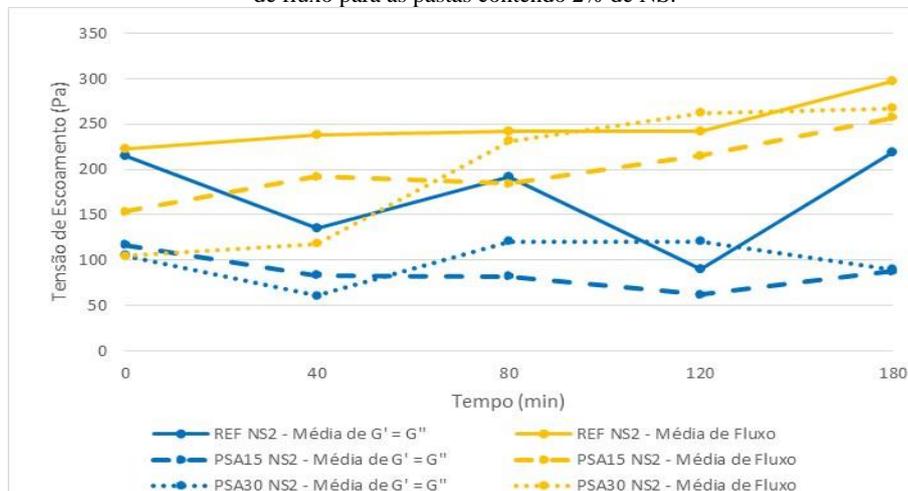
São analisadas as tensões de escoamento calculadas pela metodologia  $G'$  igual  $G''$  a partir de dados oscilatórios de varredura de deformação. Os resultados obtidos das pastas propostas no estudo reológico estão apresentados na Figura 4.24.

Figura 4.24 - Valores de tensão de escoamento obtidos pela metodologia  $G'$  igual  $G''$  para todas das pastas propostas no estudo reológico.



Mesmo com a grande variabilidade dos dados no decorrer do tempo, dificultando a obtenção de um comportamento, ainda é possível identificar os três grupos distintos (pastas com 2%, 1% e 0% de NS). Para as pastas contendo 2% de NS, é grande a diferença entre a pasta REF NS2 para as demais, onde somente ela ultrapassou o limite proposto por Banfill (2003) de 100 Pa. O comparativo entre as pastas contendo 2% de NS obtidos pela metodologia  $G'$  igual  $G''$  e os dados obtidos pelos ensaios de fluxo, está apresentado na Figura 4.25. Vale lembrar que as pastas contendo 2% de NS, foram aquelas que apresentaram maiores valores de desvios padrão.

Figura 4.25 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia  $G'$  igual  $G''$  e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 2% de NS.

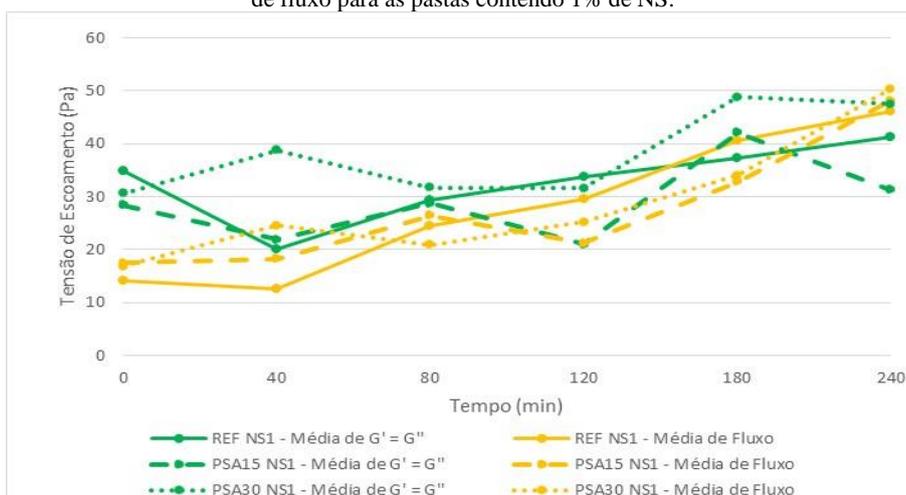


Para a pasta REF NS2, os valores obtidos pela metodologia  $G' = G''$ , foram 26% menores que aqueles obtidos pelos ensaios de fluxo, decorridas as 3 horas de ensaios e comparado com as pastas PSA15 NS2 e PSA30 NS2 é cerca de 148% maior. Porém para as outras duas pastas contendo 2% de NS, a redução com relação aos resultados de fluxo chega a ser de 65%.

Para as pastas contendo 1% de NS, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.26, os comportamentos variaram bastante entre as medições, também não sendo possível identificar um comportamento da pasta com o decorrer do tempo.

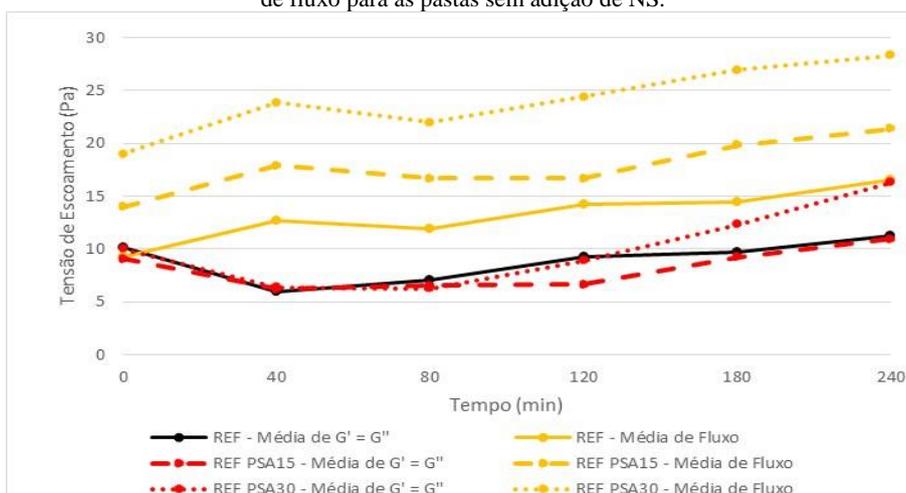
A maior diferença foi medida entre as pastas PSA15 NS1, onde o valor obtido pela metodologia  $G' = G''$  foi cerca de 35% do que os valores obtidos pelos ensaios de fluxo, porém as demais pastas apresentaram redução de 10% para a pasta REF NS1 e de somente 5,7% para a pasta PSA30 NS1.

Figura 4.26 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia  $G' = G''$  e pelos ensaios de fluxo para as pastas contendo 1% de NS.



As únicas pastas em que foi possível identificar um comportamento de tensão de escoamento crescente com o tempo, foram as pastas que não contém NS, cujos resultados estão expressos na Figura 4.27.

Figura 4.27 - Comparação entre os resultados experimentais determinados pela metodologia  $G'$  igual  $G''$  e pelos ensaios de fluxo para as pastas sem adição de NS.



Mesmo apresentando um comportamento mais regular, sendo possível observar o incremento da tensão de escoamento com o passar do tempo, para os valores calculados pela metodologia  $G'$  igual  $G''$ , a maioria dos resultados medidos entre 40 e 180 minutos se mostraram abaixo do limite proposto por Banfill (2003) de 10 Pa. Os percentuais de redução também foram grandes, com cerca de 30% de queda para a pasta REF chegando a 48% para a pasta REF PSA15 se comparados aos valores obtidos nos ensaios de fluxo.

Comparando as duas metodologias alternativas para a determinação da tensão de escoamento, fica claro que ambas apresentaram valores em sua maioria menores que aqueles obtidos pelas rampas de fluxo. Nenhuma das metodologias com base em dados oscilatórios conseguiu manter um comportamento regular entre as determinações, apresentando variações de resultados significativos entre os ensaios, principalmente para as pastas contendo 2% de NS. Essa variação de valores se mostrou mais evidente quanto maiores as grandezas de tensão de escoamento.

As pastas sem NS (com menores valores de tensão de escoamento), foram aquelas que apresentaram comportamento dos dados mais regulares com o decorrer do tempo.

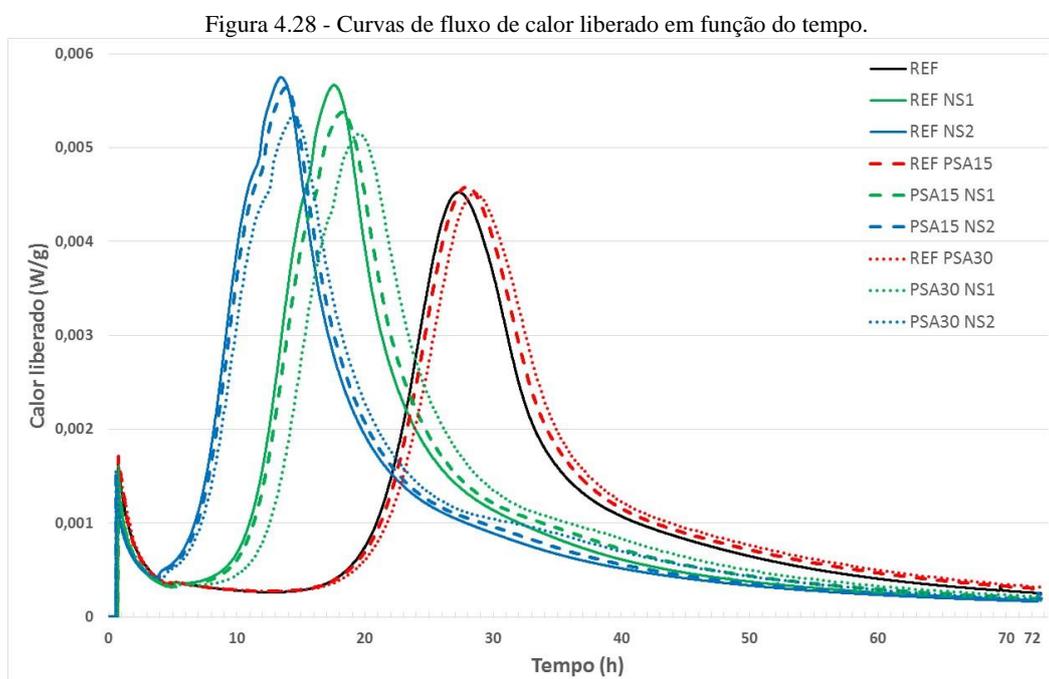
Segundo Dinkgreve et al. (2016), fica claro que os resultados de tensão de escoamento dependem do método e do critério utilizado para determinar seus valores e assim como concluiu o autor, os dados do presente trabalho também apresentaram muitas curvas com comportamentos semelhantes, porém com magnitudes diferentes.

Os resultados experimentais obtidos pelas duas metodologias (fluxo e oscilatório) são distintos, embora a correlação com a metodologia Onset tenha se mostrado mais

próxima, entretanto, mais pesquisas são necessárias para a determinação do ponto correto onde localiza-se a tensão inicial de escoamento para as ambas metodologias.

## 4.2 ENSAIOS CALORIMÉTRICOS

No intuito de complementar o trabalho, estão apresentadas na Figura 4.28 as curvas de fluxo de calor liberado em função do tempo, para as nove pastas ensaiadas. Nota-se mais uma vez, que o teor de NS, tem grande influência no comportamento das curvas, assim como nas propriedades reológicas, pois antecipou as reações de hidratação. O período de aceleração é o período das rápidas reações principais de formação de C-S-H e CH e pode ser associado com os tempos de pega.



Ficou evidente que a presença de NS antecipou as reações de hidratação, como já era esperado, uma vez que as nano partículas de sílica funcionam como pontos de nucleação e geram mais reações pozolânicas, formando mais C-S-H.

Para as pastas contendo 2% de NS ficou também claro na Figura 4.28 o pequeno período de indução, ou seja, curto tempo onde as reações de hidratação foram lentas. Com relação à intensidade do pico de liberação de calor, para as pastas contendo 1 e 2% de NS, esses foram praticamente iguais, porém tem desprendimento maior de calor que quando comparadas às pastas sem adição de NS.

Observa-se também a estabilização da liberação de fluxo de calor às 72 horas quando o ensaio foi interrompido. Os resultados calorimétricos obtidos pela análise gráfica pelo método das tangentes estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria por condução isotérmica das pastas.

	REF	REF NS1	REF NS2	REF PSA15	PSA15 NS1	PSA15 NS2	REF PSA30	PSA30 NS1	PSA30 NS2
Calor acumulado total (J/g)	268,5	288,1	291,3	281,5	297,1	296,8	284,4	299,9	352,7
Pico de calor C-S-H (mW/g)	4,5	5,7	5,7	4,6	5,4	5,6	4,5	5,1	5,3
Tempo do pico do C-S-H (h)	27,3	17,6	13,5	27,9	18,2	13,8	28,6	19,6	14,5
Taxa de aceleração (‰)	0,78	0,97	1,08	0,70	0,93	1,01	0,70	0,88	0,92

As pastas sem adição de NS apresentam deslocamento muito acentuado do pico de formação de C-S-H. Com isso decidiu-se repetir o ensaio de varredura de tempo para a pasta REF, uma vez que já havia decorrido mais de 3 meses da execução do primeiro ensaio (estudo piloto, Apêndice A).

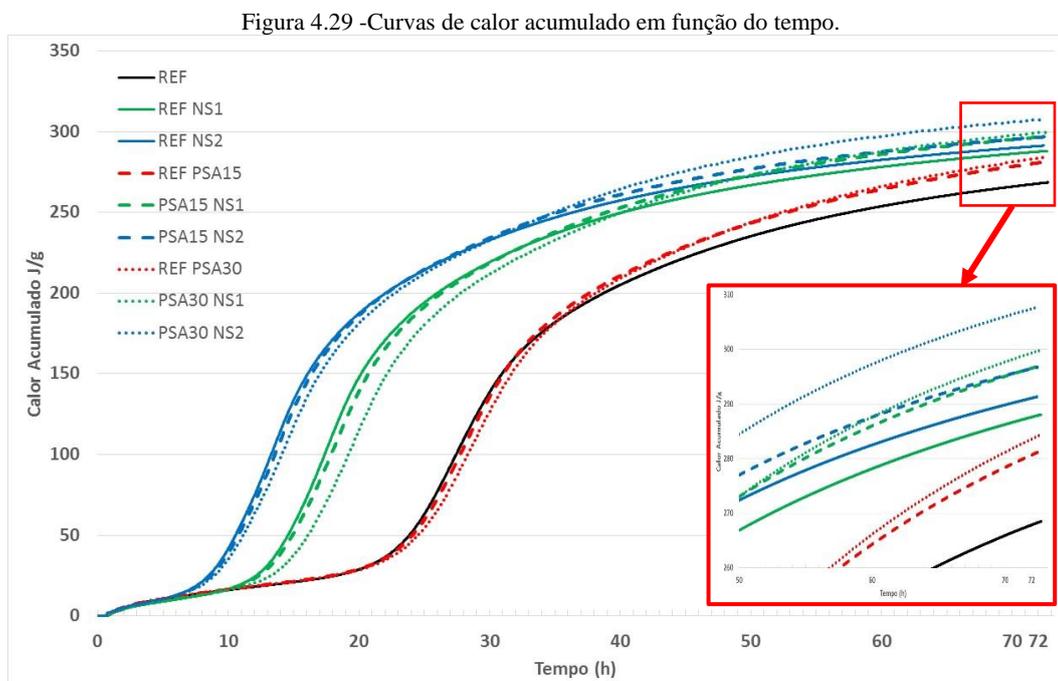
Comprovou-se então a mudança de comportamento da pasta, que não apresentou início da Região III, ou seja, não foi possível identificar o ponto de mudança de comportamento da curva de  $G'$  ao longo do tempo, que pode ser correlacionada com o tempo de início de pega. Buscando mais informações sobre a procedência do aditivo utilizado nessa pesquisa, foi constatado que o mesmo havia excedido seu prazo de validade em mais de um mês, justificando então a mudança de comportamento.

Mesmo assim, foi possível realizar a análise das curvas calorimétricas das nove pastas do programa experimental e ficou ainda mais evidente o efeito da NS na aceleração do processo de hidratação (aceleração). Com relação aos picos calorimétricos, comparando as pastas REF NS1 e REF NS2, eles têm praticamente a mesma intensidade, somente estão deslocadas entre si.

Analisando agora o efeito do PSA nas curvas de fluxo de calor, ele gera um leve incremento no tempo de ocorrência do pico calorimétrico (cerca de 10%), quando comparadas com as pastas sem PSA. Também a presença do PSA altera ligeiramente a cinética de reação do cimento, pois reduzem sua taxa de aceleração da curva do segundo pico calorimétrico. Quanto maior o teor de PSA, menor a taxa de aceleração das curvas.

É possível observar que a queda na intensidade dos picos calorimétricos é mais pronunciada nas pastas contendo NS e que para as pastas contendo 1% de NS essa queda chegou a quase 10%, quando comparadas as pastas REF NS1 e PSA30 NS1.

Analisando o calor acumulado durante as 72 horas de ensaio, os dados obtidos estão representados na Figura 4.29.



O incremento do calor acumulado no tempo de 72 horas de ensaio está relacionado com a participação da NS e PSA nas reações de hidratação. Sabe-se que quimicamente a NS tem ação pozolânica. Manzano (2016), concluiu em seu trabalho que a água de cura interna participa das reações de hidratação, justificando também os maiores valores de calor acumulado para as pastas com PSA.

Buscando fazer uma correlação das curvas calorimétricas com a cinética de dessorção do PSA, pode-se concluir que as pastas sem NS apresentaram menores valores de calor acumulado, ou seja, essas misturas foram capazes de reter mais água até as 72 horas de duração do ensaio.

Analisando o calor acumulado, visualmente pode-se agrupar as pastas em: sem adição de NS, sem adição de PSA, pastas contendo 0,15% de PSA e por último as que contém 0,30% de PSA. Baseado nessa sequência, pode-se concluir que a água de cura interna exerce maior influência nos produtos de hidratação do que a NS, pois as pastas contendo maior teor de PSA obtiveram maior calor acumulado, ou seja, maior volume de reações de hidratação.

## 5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do programa experimental nas pastas de cimento modificadas com PSA e NS utilizando técnicas de reologia de placas paralelas e calorimetria de condução isotérmica, permitiu concluir que:

- A análise estatística de variância se mostrou uma excelente ferramenta para auxiliar na análise geral, pois quantificam o efeito de cada variável aleatória e suas interações nas propriedades analisadas. As superfícies de resposta possibilitam uma análise mais sofisticada para predição da propriedade de interesse, fundamentada em análises de regressão e correlação.
- Os ensaios de fluxo se mostraram eficiente na determinação da viscosidade como já era esperado. E também da tensão de escoamento, uma vez que as pastas estudadas apresentaram baixa área de histerese podendo então serem utilizadas tanto as rampas de aceleração quanto de desaceleração para a determinação da tensão inicial de escoamento. Para fluidos com tensão de escoamento tixotrópico, é necessária uma avaliação da aplicabilidade do material para a escolha das rampas as quais devem ser determinadas as tensões de escoamento (tensão inicial de escoamento estática e dinâmica)
- Os ensaios oscilatórios também se mostraram uma alternativa para a determinação da tensão de escoamento, mesmo que o processo de obtenção desses valores seja trabalhoso, já que depende da correta localização dos pontos de tangência à curva de  $G'$  versus taxa de deformação. Dentre as metodologias estudadas a metodologia Onset se mostrou com resultados mais próximos aos obtidos pela metodologia de fluxo. Mesmo assim mais estudos devem ser realizados para a determinação da melhor metodologia para obtenção da tensão de escoamento a partir de dados oscilatórios de varredura de deformação.
- A presença do PSA isoladamente exerce maior influência na tensão de escoamento do que na viscosidade. O leve aumento da viscosidade ao longo do tempo pode ser considerado desprezível para as pastas desse programa experimental podendo ser correlacionado ao enrijecimento natural da pasta, proveniente da hidratação dos compostos do cimento.
- A presença de NS exerceu maior influência nas propriedades reológicas que o PSA. As pastas contendo 2% de NS apresentaram valores muito maiores para viscosidade e principalmente para a tensão de escoamento chegando a ser 20 vezes maior que a pastas

de referência. Pensando na aplicação tecnológica de misturas contendo 2% de NS, reologicamente essas se mostraram inviáveis, pois apresentam elevados valores de viscosidade e tensão de escoamento, que podem dificultar ou encarecer o processo de mistura, transporte, lançamento e adensamento.

- Em pastas contendo NS, a presença de PSA reduz a viscosidade e a tensão de escoamento se comparadas às pastas contendo somente NS. Esse comportamento deve ser investigado, pois pode ter sido causado pela influência da NS na absorção do PSA (competição pela água), ou pelo efeito rolamento causado pelo polímero inchado.
- A metodologia de mistura externa ao equipamento TAM AIR foi eficaz para análise de dados calorimétricos, mesmo com a impossibilidade de obtenção dos valores do primeiro pico de liberação de calor.
- A presença de PSA altera a cinética da hidratação do cimento, pois apresentam menores picos de formação de C-S-H e menores taxas de aceleração das reações.
- A presença da NS acelera as reações de hidratação, quanto maior o teor, mais cedo ocorre o início de pega.
- Para as pastas híbridas deste programa experimental, a presença de PSA exerce maior influência nos produtos de hidratação do cimento do que a presença de NS, pois quanto maior o teor de PSA, maior foi o calor acumulado ao fim dos ensaios calorimétricos.

## **5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar se o teor de absorção do PSA se altera quando em contato com outras adições, como por exemplo a NS, visando entender se o porquê da queda nas propriedades reológicas das pastas híbridas, se essa queda pode estar associada à influência que a presença de NS exerce na absorção do PSA.
- Avaliar a cinética de absorção e dessorção do PSA em meio cimentício, ao longo do tempo.
- Melhorar a metodologia para obtenção da tensão de escoamento a partir de ensaios oscilatórios de varredura de deformação, buscando a precisa determinação dos pontos de tangência à curva que possibilitem a correta determinação dessa variável.
- Para pastas com maior grau de tixotropia, fazer melhor análise para determinar a melhor metodologia para determinação da tensão de escoamento, analisando a influência dos

valores obtidos pelas rampas de aceleração e desaceleração dos ensaios de fluxo, u na correta determinação dos pontos de tangencia para os ensaios de varredura de deformação.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, D. DA S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com incorporação de nanosílica coloidal e adições minerais altamente reativas**. Projeto de Qualificação de Doutorado—Brasília: Universidade de Brasília, 2015.

ANDRADE NETO, W. N. DE. **Caracterização de polímero superabsorvente para mitigação de retração autógena em microconcretos de alta resistência**. Monografia de Projeto Final - Universidade de Brasília - UnB, 2014.

BANFILL, P. F. G. The Rheology of Fresh Cement and Concrete - A Review. **11th International Cement Chemistry Congress**, n. May, p. 61–130, 2003.

BETIOLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. Tese de Doutorado—Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007.

BETIOLI, A. M.; GLEIZE, P.J.P.; SILVA, D.A.; JOHN, V.M; PILEGGI, R.G. Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 440–445, 2009.

BIANCHI, G. Q. **Application of nano-silica in concrete**. PhD Thesis—Eindhoven - the Netherlands: technische Universiteit Eindhoven, 2014.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Panejamento de experimentos usando o Statistica**. 1 edição ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, p. 18–32, 2009.

CASTRO, A. L. DE; 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.

CHEN, C.; STRUBLE, L. J.; ZHANG, H. Using Dynamic Rheology to Measure Cement-Admixture. **Journal of ASTM International**, v. 3, n. 3, p. 1–13, 2006.

COUTO, P. B. **Caracterização reológica de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo diferentes tipos de polímeros superabsorventes pela técnica de reometria rotacional**. Dissertação de Mestrado—Brasília: Universidade de Brasília, 2016.

CYR, M. **Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires**. Tese de Doutorado—Toulouse: INSA de Toulouse e Université de Sherbrooke, 1999.

DANTAS, M. H. DE O. **Avaliação dos efeitos da adição de nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland**. Dissertação de Mestrado—Caruaru: UFPE, 2013.

DINKGREVE, M. et al. On different ways of measuring “ the ” yield stress. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 238, p. 233–241, 2016.

FERNANDEZ, J. M. et al. Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 43, n. 1, p. 12–24, 2013.

GOMES, P. C. C. **Optimization and characterization of high-strength self-**

**compacting concrete.** Tese de Doutorado - UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA, 2002.

HAN, D.; FERRON, R. D. Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 278–288, 2015.

JUSTS, J.; WYRZYKOWSKI, M.; WINNEFELD, F.; BAJARE, D.; LURA, P. Influence of superabsorbent polymers on hydration of cement pastes with low water-to-binder ratio: A calorimetry study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 425–432, 2014.

JUSTS, J. WYRZYKOWSKI, M.; BAJARE, D.; LURA, P. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 82–90, 2015.

KONG, D.; SU, Y.; DU, X.; YANG, Y.; WEI, S.; SHAH, S.P. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 707–715, 2012.

KONG, D.; DU, X.; WEI, S.; ZHANG, H.; YANG, Y.; SHAH, S.P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 557–562, 2013.

KUGGE, C.; VANDERHOEK, N.; BOUSFIELD, D. W. Oscillatory shear response of moisture barrier coatings containing clay of different shape factor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 25–31, 2011.

LURA, P.; JENSEN, O. M. Measuring techniques for autogenous strain of cement paste. **Materials and Structures**, v. 40, n. 4, p. 431–440, 2007.

MANZANO, M. AL. R. **Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna.** Tese de Doutorado—Brasília-DF: UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, 2016.

MBASHA, W.; MASALOVA, I.; HALDENWANG, R.; MALKIN, A. The yield stress of cement pastes as obtained by different rheological approaches. **Applied Rheology**, v. 25, n. 5, 2015.

MECHTCHERINE, V. GORGES, M.; SCHROEFL, C.; BRAMASHUBER, W.; RIBEIRO, A.B.; CUSSON, D.; SILVA, E.F.; ICHIMIYA, K.; IGARASHI, S.; KOVLER, K.; LOPES, A.N.M.; LURA, P.; REINHARDT, H.W.; FILHO, R.D.T.; WEISS, J.; YE, G. Effect of internal curing by using superabsorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage and other properties of a high-performance fine-grained concrete: results of a RILEM round-robin test. **Materials and Structures**, v. 47, n. 3, p. 541–562, 2013.

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

MÖNNIG, S. Superabsorbing additions in concrete: applications, modelling and comparison of different internal water sources. 2009.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**, 2003.

NEHDI, M.; AL MARTINI, S. Estimating time and temperature dependent yield stress of cement paste using oscillatory rheology and genetic algorithms. **Cement and Concrete**

**Research**, v. 39, n. 11, p. 1007–1016, 2009.

ORVALEZ, G. TOCQUER, L.; BERTRAND, F.; COUSSOT, P. Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions. **Soft Matter**, n. June 2013, 2013.

PAIVA, H. ESTEVES, L.P.; CACHIM, P.B. e FERREIRA, V.M Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 1141–1146, 2009.

PILEGGI, R. G. **Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários**. Tese de Doutorado—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2001.

POURJAVADI, A. FAKOORPOOR, S. M.; KHALOO, A.; HOSSEINI, P. Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO<sub>2</sub> particles. **Materials and Design**, v. 42, p. 94–101, 2012.

POURJAVADI, A. FAKOORPOOR, S. M.; HOSSEINI, P. KHALOO, A. Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 196–204, 2013.

QUARCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta. p. 172, 2008.

RILEM. **Properties of Fresh Concrete**. 1. ed. Hanover: Chapman and Hall, 2005.

RILEM. **Application of Superabsorbent Polymers ( SAP ) in Concrete Construction: State-of-the-Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP**. Dresden: Springer, 2012.

ROMANO, R. C. D. O. **Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil**. Tese de Doutorado - São Paulo - EPUSP, 2013.

ROUYER, F.; COHEN-ADDAD, S.; HÖHLER, R. Is the yield stress of aqueous foam a well-defined quantity? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 111–116, 2005.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010.

SANTOS, T. A. C. E. **Estudo da adição de polímero superabsorvente e nano partículas de sílica para melhorar propriedades de concretos de alta resistência**. Dissertação de Mestrado—Brasília: Universidade de Brasília - UnB, 2016.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

SCHULTZ, M. A.; STRUBLE, L. J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste **Cement and Concrete Research**, 1993.

SECRIERU, E. Rheometric characterisation of fresh mortars modified with different superabsorbent polymers (SAP). **Mycotoxin research**, v. 6, n. 2, p. 78, 2012.

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

SEFFF, L. LABRINCHA, J.A., FERREIRA, V.M., HOTZA, D., REPETTE, W.L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 7, p. 2487–2491, 2009.

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

SILVA JR, P. F. **Estudo do Desempenho de concretos de cimento Portland com ação combinada de polímero superabsorvente e nano partículas de sílica**. Exame de Qualificação—Brasília-DF: UnB, 2016.

STRUBLE, L. J.; LEI, W. G. Rheological changes associated with setting of cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 6, p. 224–230, 1995.

TA INSTRUMENTS. **AR-G2/AR 2000ex Rheometers - Operator's Manual**New CastleTA Instruments, , 2010.

VANCE, K.; SANT, G.; NEITHALATH, N. The rheology of cementitious suspensions: A closer look at experimental parameters and property determination using common rheological models. **Cement and Concrete Composites**, v. 59, p. 38–48, 2015.

WALLEVIK, J. E. Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 1, p. 14–29, 2009.

WALLEVIK, O. H.; WALLEVIK, J. E. Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1279–1288, 2011.

WANG, F. YANG, J.; HU, S.; LI, X. e CHENG, H. Influence of superabsorbent polymers on the surrounding cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 112–121, 2016.

ZHANG, M. H.; ISLAM, J.; PEETHAMPARAN, S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 650–662, 2012.

ZHUTOVSKY, S.; KOVLER, K. Hydration kinetics of high-performance cementitious systems under different curing conditions. **Materials and Structures**, v. 46, n. 10, p. 1599–1611, 2013.

## APÊNDICE A

### A.1 ESTUDO PILOTO

Esse estudo foi realizado para a escolha dos materiais e as quantidades a serem utilizadas, visando respeitar a capacidade dos equipamentos tanto para a determinação das propriedades reológicas como para o estudo calorimétrico.

Para os ensaios de varredura de tempo foram fixadas as seguintes condições, também estabelecidas pelo laboratório de Furnas Centrais Elétricas (Aparecida de Goiânia), baseados nos parâmetros estabelecidos pela literatura técnica:

- Temperatura: 23°C
- Duração: 7 horas
- Captação de pontos: 5 s/pt
- Deslocamento  $1 \times 10^{-4}$  rad
- Frequência: 1 Hz

Para os ensaios de varredura de tempo foi determinada a duração de 7 horas, porém, em alguns casos o ensaio foi interrompido antes desse tempo programado devido ao comportamento da amostra indicando início de pega.

Inicialmente buscou-se seguir trabalhando com a relação a/c de 0,30 como feito por Couto (2016) e Manzano (2016), porém os autores concluíram em suas pesquisas que para essa baixa relação a/c seria necessário um alto teor de SP (de 2 a 3%) para permitir a exequibilidade dos ensaios devido às limitações do equipamento. Suspeita-se que esse elevado teor de SP interferiu na determinação da tensão de escoamento das pastas estudadas por eles. Além da ocorrência do retardo de pega que pode ter sido gerado também pelo excesso de SP, ou por características das misturas (compatibilidade de materiais).

Por isso, nesta etapa foram realizados alguns ensaios preliminares para a escolha do aditivo químico superplastificante que seria utilizado nas misturas propostas e que não apresentasse retardo de pega, o que dificultaria a determinação das propriedades reológicas no decorrer do tempo. Ao mesmo tempo, buscou-se determinar a menor relação a/c possível de forma a trabalhar com dosagens consideradas de alta resistência que respeitassem a limitação do equipamento.

### A.1.1 Escolha do Aditivo Superplastificante

Couto (2016) e Manzano (2016) realizaram um trabalho pioneiro de caracterização reológica de pastas de cimento contendo PSA. Entretanto, esses autores observaram que possivelmente a quantidade excessiva utilizada do aditivo superplastificante Glenium 51 poderia estar alterando as propriedades reológicas obtidas, influenciando na determinação das variáveis investigadas.

A partir dessas pesquisas, optou-se por fazer ensaios iniciais de comportamento de três diferentes tipos de aditivos superplastificantes ao longo do tempo, para analisar o seu comportamento em relação ao possível retardo do tempo de pega.

Para analisar o comportamento reológico das pastas com os diferentes tipos de aditivos superplastificantes foram realizados ensaios de fluxo, de varredura de deformação e de varredura de tempo, para pastas contendo 1% de aditivo e relação a/c de 0,4. O teor de 1% foi determinado por ser uma dosagem usual em concretos comerciais e dentro do limite estabelecido pelo fabricante.

Para todas as misturas foram observados os teores de sólidos de cada aditivo para correção das quantidades de água visando manter constante a relação a/c. A mistura 1 utilizou o aditivo Glenium EXPA, a mistura 2 o aditivo Viscocrete 6900 e a mistura 3 o aditivo Glenium 51. As dosagens das misturas estão apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1 - composição das pastas de cimento para realização dos ensaios oscilatórios de varredura de tempo.

Pasta	Aditivo	Teor de sólidos	Água aditivo	Cimento	Água corrigida
Pasta 1	Glenium EXPA	31,5%	0,69g	100g	39,315g
Pasta 2	Viscocrete 6900	51%	0,49g	100g	39,51g
Pasta 3	Glenium 51	30%	0,70g	100g	39,30g

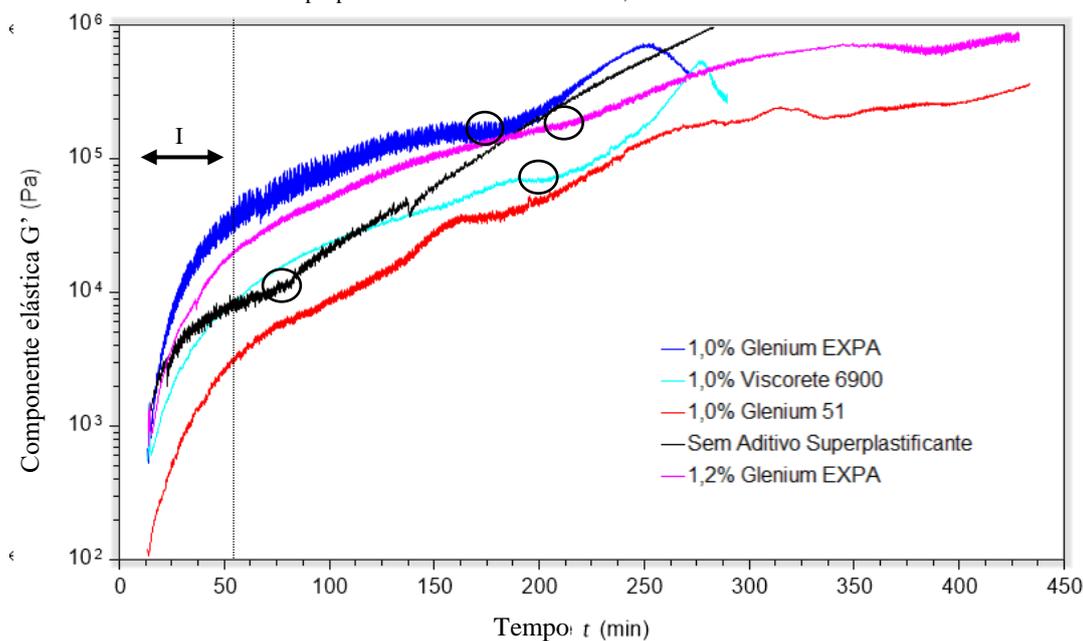
O principal resultado a ser analisado para a escolha do aditivo que melhor se comporta com relação ao retardo de pega é o ensaio oscilatório de varredura de tempo, que tem longa duração e possibilita identificar a força de aglomeração da pasta, observando o comportamento da componente elástica ( $G'$ ) no tempo, fato que alguns autores correlacionam com o tempo de pega. No ensaio de varredura de tempo obtém-se uma curva da componente elástica  $G'$  em função do tempo. Na Figura A.1 estão apresentadas as curvas para as pastas estudadas.

Betioli (2007), explicou de forma simples a interpretação do ensaio de varredura de tempo, explicitando que há um incremento rápido de  $G'$  durante os primeiros 40 minutos de

hidratação, aproximadamente, após iniciado o ensaio em valor baixo, devido ao rompimento da estrutura durante o ensaio prévio de varredura de deformação (Região I). Após esse período, inicia-se a Região II, cuja taxa de crescimento da componente elástica ( $G'$ ) é mais lenta, ou seja, durante esse período a hidratação é mais lenta.

Os círculos inseridos na Figura A.1 cuja componente elástica está distribuída em escala logarítmica, mostram o início da Região III, que apresentam um aumento intenso da componente elástica ocasionado pela maior taxa de hidratação, podendo ser associado ao tempo de pega (SCHULTZ; STRUBLE, 1993). Para 1,0% do aditivo Glenium EXPA, ocorreu cerca de 180 minutos após o início do ensaio, porém quando o teor foi aumentado para 1,2% esse tempo teve um aumento para aproximadamente 230 minutos. Para o aditivo Viscocrete 6900 o início da região III ocorreu após cerca de 220 minutos e com o aditivo Glenium 51, não foi possível identificar esse ponto de aumento na taxa, mesmo havendo algumas mudanças de comportamento onde, no geral, a inclinação da curva é praticamente a mesma durante todo o decorrer do ensaio.

Figura A.1 - Gráfico da evolução da componente elástica ( $G'$ ) do ensaio de varredura de tempo das pastas contendo 1% dos aditivos superplastificantes Glenium EXPA, Viscocrete 6900 e Glenium 51.



Mesmo com os resultados do aditivo Viscocrete 6900 mostrando um tempo em aberto da pasta maior e a intensidade da componente elástica ( $G'$ ) menor, optou-se por trabalhar com o aditivo Glenium EXPA, tendo em vista que o Glenium EXPA pode ser considerado uma evolução do Glenium 51 e não apresentou sinais de retardo de pega. O Glenium 51 é o aditivo recomendado pelo Comitê da RILEM (TC 225 SAP) para estudos de misturas cimentícias contendo PSA, por isso preferiu-se trabalhar com aditivos de mesma

base química, mesmo que os resultados apresentados no aditivo Viscocrete 6900 possam ser considerados melhores.

### **A.1.2 Determinação do teor de SP e relação a/c**

Depois de escolhido o aditivo superplastificante que obteve o melhor comportamento ao longo do tempo (aquele que não apresentou sinais de retardo de pega), foram executados ensaios de fluxo na metodologia de tentativa e erro, para determinar a melhor dosagem (teor de SP e menor a/c possível). Essa dosagem determina o limite de exequibilidade dos ensaios de fluxo, de todas as misturas propostas no programa experimental, respeitando a limitação do equipamento e não excedendo o limite de saturação do aditivo superplastificante.

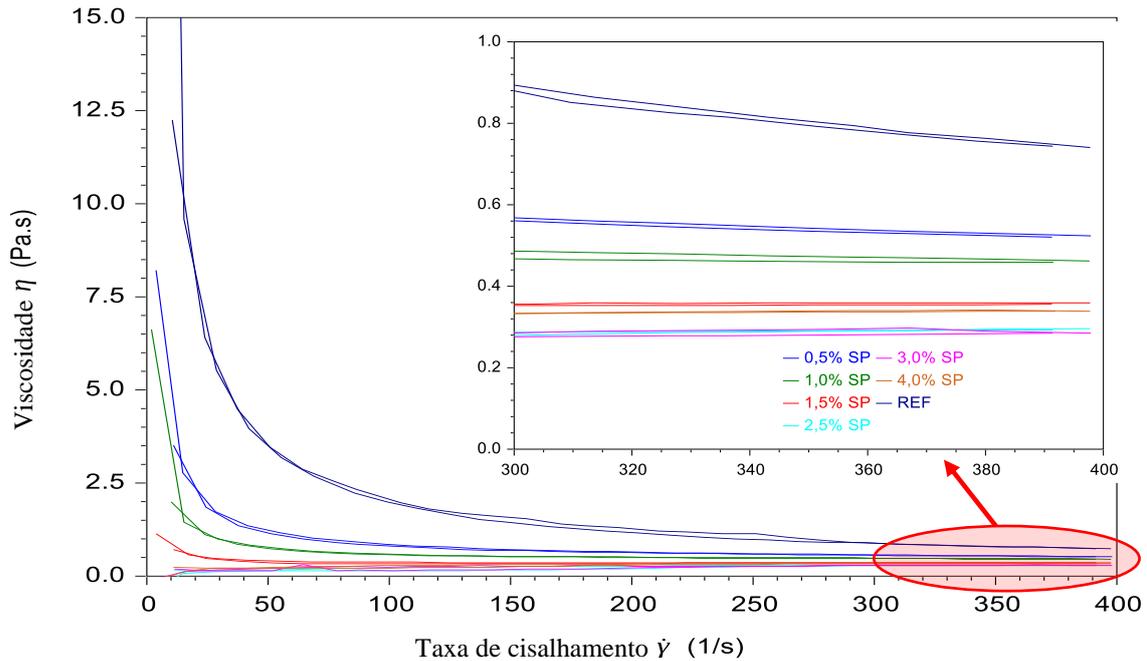
Para a execução desses testes, foram realizados os ensaios da mistura mais crítica, considerada esta, a mistura com adição de 2% de NS e 0,3% de PSA. Espera-se que com os maiores teores de PSA e NS, obtenha-se maiores valores de viscosidade e tensão de escoamento. Para a realização do ensaio de forma precisa é necessário respeitar as limitações do equipamento na aquisição de dados.

Para a determinar o teor de saturação do SP escolhido (Glenium EXPA), foi feita uma sequência de ensaios de fluxo, com pastas com relação a/c de 0,4, variando o teor de SP de: 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,5%, 3,0%, 4,0% e a referência (0,0%). Com os resultados de viscosidade, é possível analisar quando o SP deixa de influenciar esse parâmetro, indicando o ponto de saturação do aditivo.

Na Figura A.2 está apresentada a curva de viscosidade por taxa de cisalhamento bem como a ampliação dos valores obtidos a altas taxas (aqueles utilizados para determinação da viscosidade).

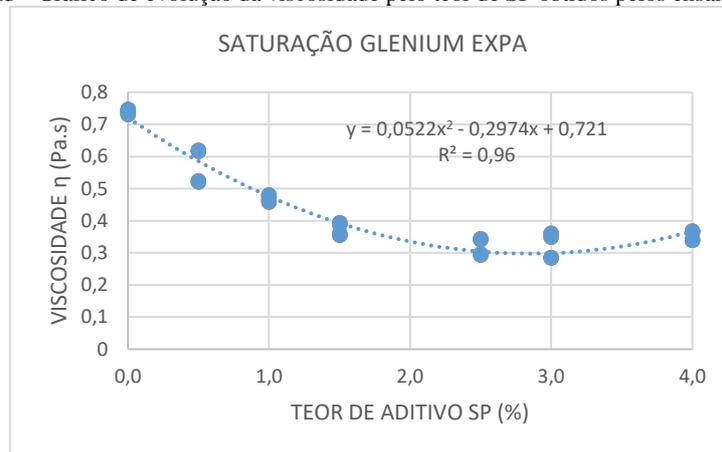
É possível observar que as curvas das dosagens de 2,5% e 3,0% praticamente se sobrepõem enquanto que a curva de 4,0% apresenta valores maiores que as dosagens supracitadas. Esse aumento na viscosidade do teor de 4,0% pode ser devido ao excesso de SP que passa a não mais auxiliar na plasticidade da mistura, prejudicando seu desempenho.

Figura A.2 - Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento e a ampliação dos valores de viscosidade a altas taxas.



A partir dos dados de viscosidade a altas taxas de cisalhamento das quatro últimas rampas ensaiadas foi possível traçar a curva de viscosidade (Pa.s) por teor de aditivo (%) os dados em um gráfico de evolução do efeito do SP apresentado na Figura A.3. Neste gráfico, foi feita uma modelagem ajustando os pontos usando uma curva polinomial cujo  $R^2$  foi igual a 0,96, considerado um bom ajuste da curva aos dados apresentados.

Figura A.3 - Gráfico de evolução da viscosidade pelo teor de SP obtidos pelos ensaios de fluxo.



Para determinação do ponto de saturação do SP foi determinado o ponto de inflexão da curva, ou seja, o ponto onde o aditivo deixa de ter efeito na viscosidade (diminuindo seu valor). No caso do aditivo Glenium Expa, esse valor calculado foi de 2,7%. Valor esse utilizado como referência nessa pesquisa.

Após a escolha do SP a ser utilizado e determinação de seu teor de saturação, foram feitos ensaios de fluxo em diferentes pastas, para determinar a dosagem ideal de SP a ser

utilizado nos ensaios reológicos visando alcançar o menor teor de SP buscando não ter influência desse parâmetro na determinação das propriedades reológicas e menor relação a/c de modo a trabalhar com pastas que sejam consideradas de alta resistência. Além disso, buscou-se atender à limitação do equipamento.

Foram ensaiadas quatro pastas consideradas críticas, ou seja, aquelas com maiores teores de adições (PSA e NS) e variou-se o teor de SP e relação a/c. O método de mistura seguiu o determinado no item 3.4.1. As dosagens das pastas ensaiadas estão apresentadas na Tabela A.2.

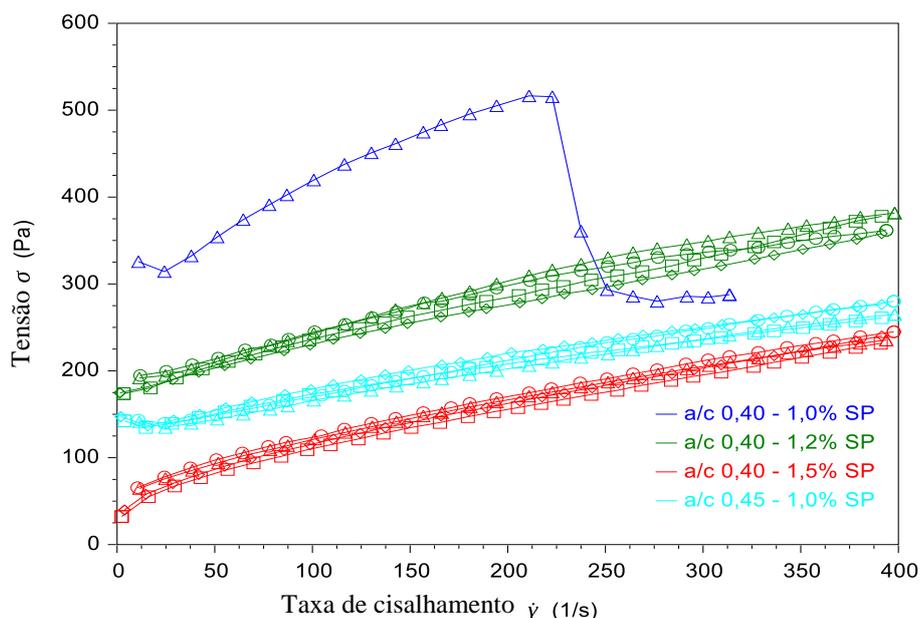
Tabela A.2 - Tabela de dosagem das pastas utilizadas nos ensaios de fluxo para determinação da dosagem a ser adotada no estudo reológico.

PASTA	a/c	SP	PSA	NS
T40-1	0,40	1,0 %	0,3%	2%
T40-1,2	0,40	1,2 %	0,3%	2%
T40-1,5	0,40	1,5 %	0,3%	2%
T45-1	0,45	1,0 %	0,3%	2%

Primeiramente ensaiou-se a pasta T40-1, porém o ensaio iniciou com um valor já considerado elevado. Como foi feito um acompanhamento da evolução das propriedades reológicas no tempo, por um período de até quatro horas, concluiu-se que, com a tendência desse valor aumentar, esse ultrapassaria o limite de exequibilidade do equipamento.

A segunda tentativa foi utilizando a pasta T40-1,2, onde aumentou-se para 1,2% o teor de SP, possibilitando a obtenção de um valor de tensão mais baixo. Foi testada uma terceira mistura (T40-1,5) aumentando ainda mais o teor de SP para 1,5% e por fim, a última mistura ensaiada (T45-1) aumentou a relação a/c para 0,45 e reduziu o teor de SP para 1,0%. A Figura A.4 mostra os resultados obtidos nos ensaios de fluxo para essas quatro pastas.

Figura A.4 - Resultados dos ensaios de fluxo realizados para determinação da dosagem das pastas a serem ensaiadas no estudo reológico.



Foi possível avaliar que o efeito do SP é maior que o aumento da relação a/c, uma vez que a pasta T40-1,5 apresentou valores de tensão inferiores ao da mistura T45-1 cuja relação a/c foi aumentada. Portanto optou-se por variar o teor de SP e manter a mistura com uma relação a/c de 0,40, que é considerado um valor utilizado em concretos de alta resistência.

Analisando as pastas T40-1,2 e T40-1,5, nota-se uma grande diferença nos valores obtidos de tensão, indicando a escolha da pasta T40-1,5 para os ensaios reológicos, porém dois fatores direcionaram a decisão para a mistura T40-1,2. O primeiro foi a obtenção de baixos valores de tensão na pasta T40-1,5 considerada a mais crítica, que indicam que para as demais pastas possam ocorrer valores ainda menores, dificultando uma melhor análise dos efeitos das adições (NS e PSA) no decorrer do tempo. Buscou-se também trabalhar com o menor teor de SP que tornasse as pastas trabalháveis no reômetro e também excluindo qualquer possibilidade do efeito do aditivo SP nas dosagens a serem ensaiadas.

Sendo assim foi determinado para a dosagem das pastas do presente estudo o teor de 1,2% do aditivo Glenium EXPA.

# APÊNDICE B

## B.1 CURVAS DE FLUXO

Figura B. 1 – Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF no tempo 0.

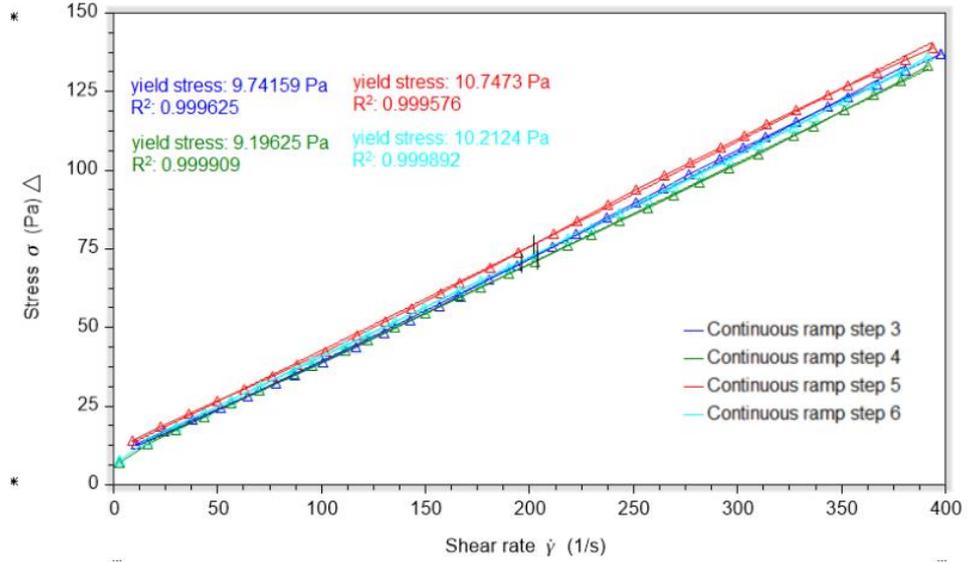


Figura B. 2 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF no tempo 40 min.

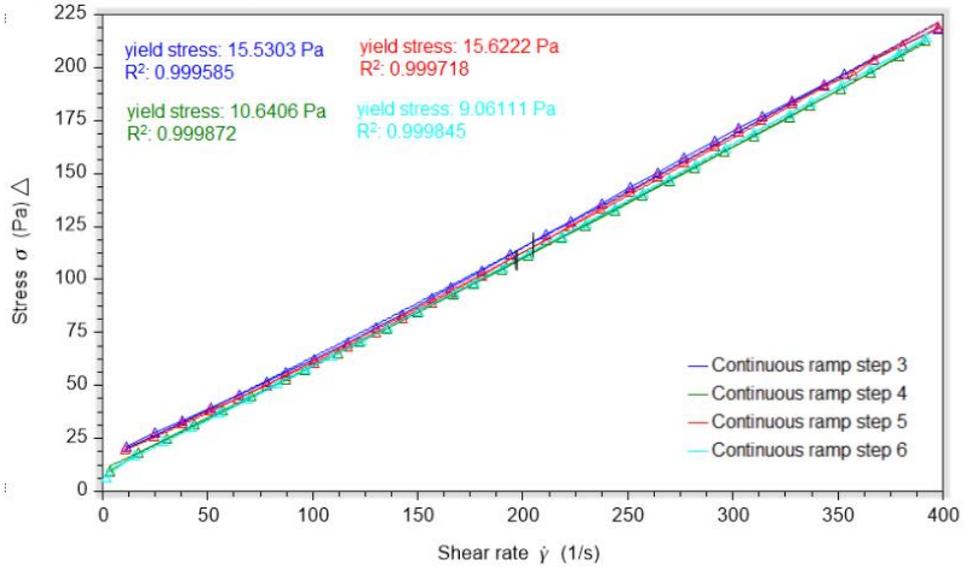


Figura B. 3 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF no tempo 80 min.

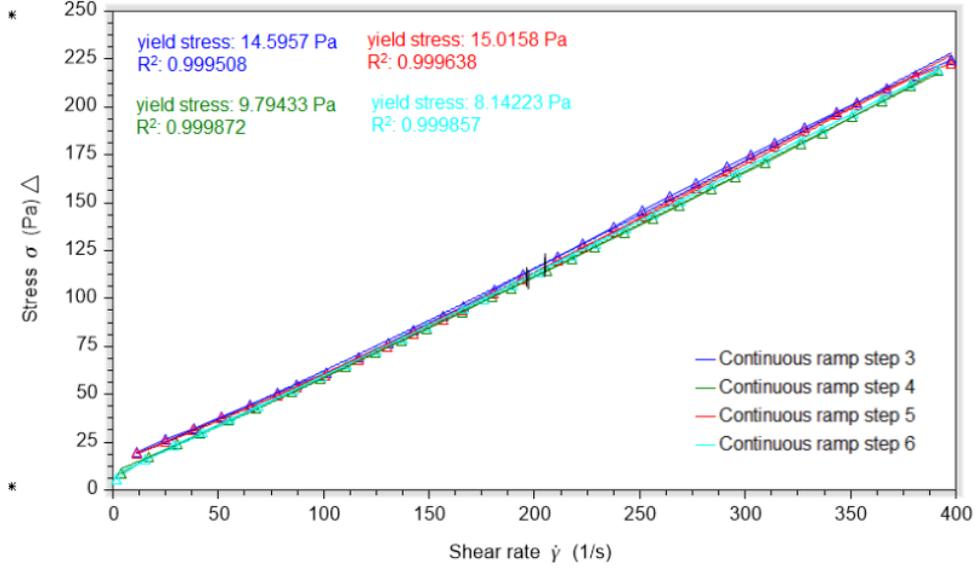


Figura B. 4 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF no tempo 120 min.

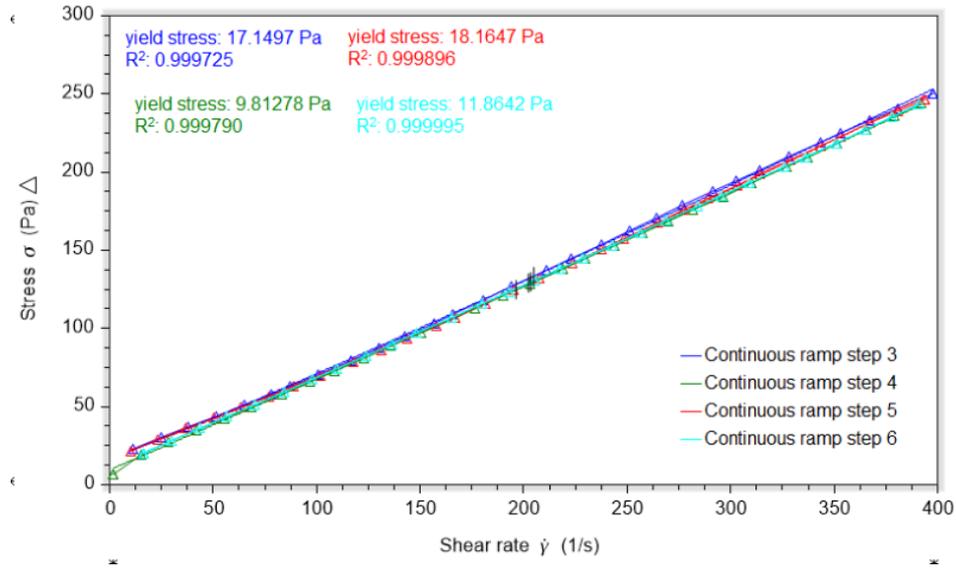


Figura B. 5 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF no tempo 180 min.

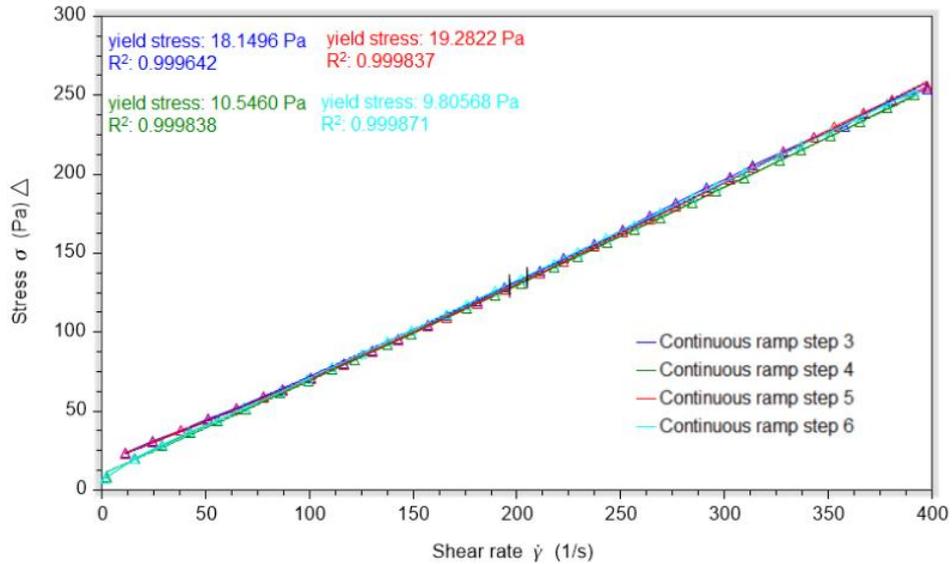


Figura B. 6 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF no tempo 240 min.

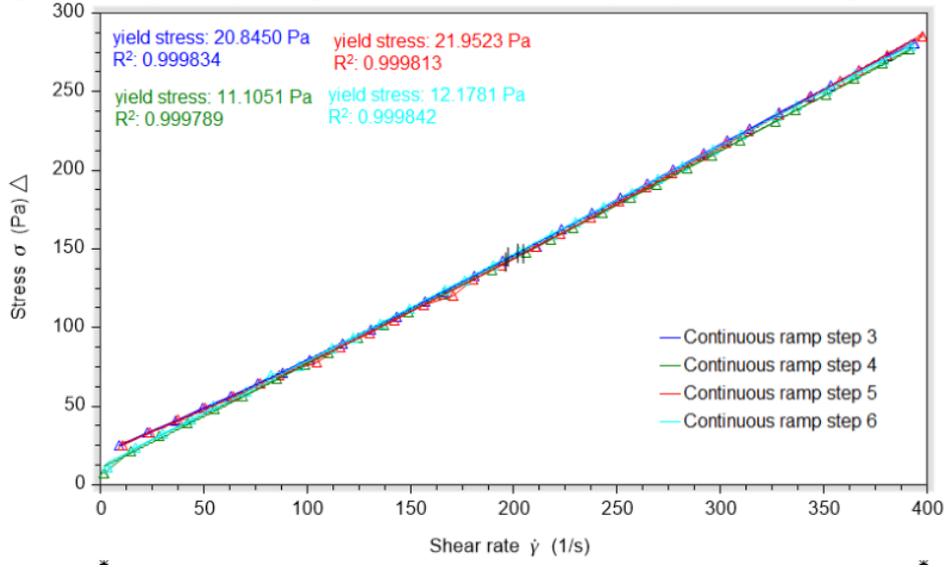


Figura B. 7 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS1 no tempo 0.

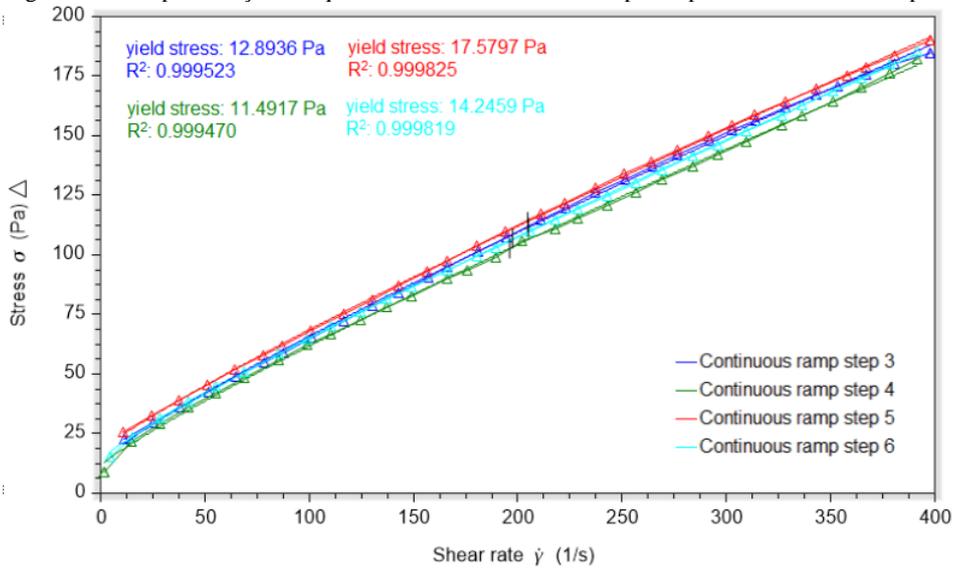


Figura B. 8 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS1 no tempo 40 min.

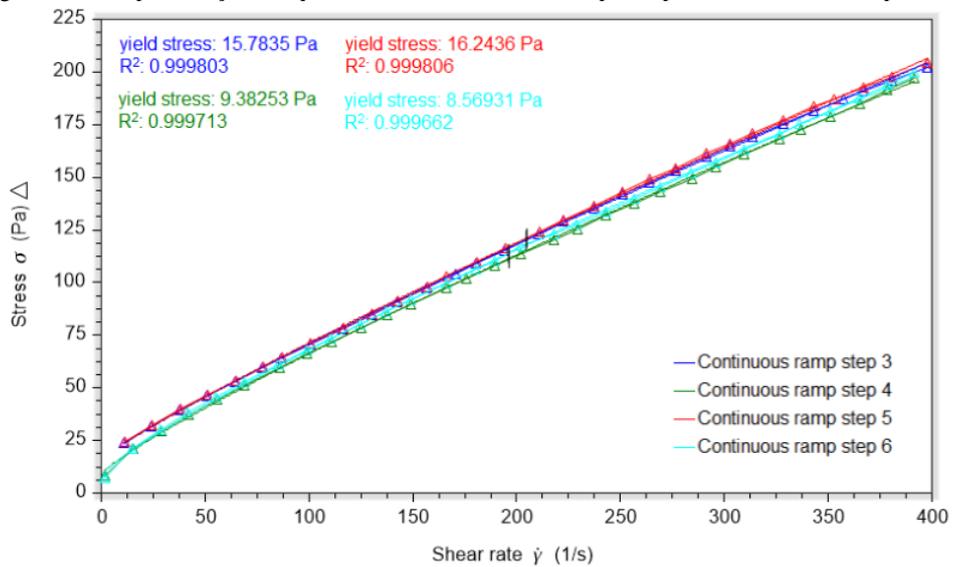


Figura B. 9 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS1 no tempo 80 min.

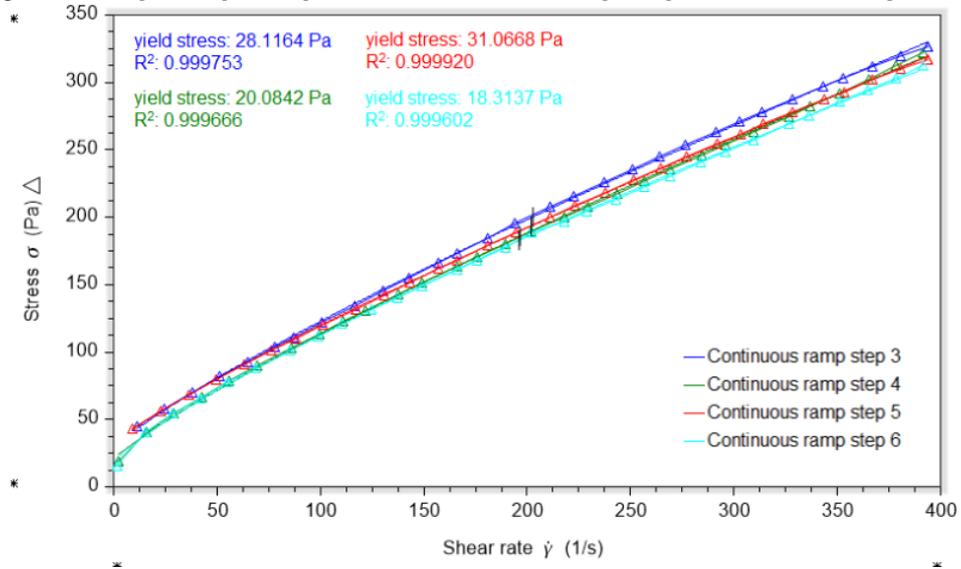


Figura B. 10 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS1 no tempo 120 min.

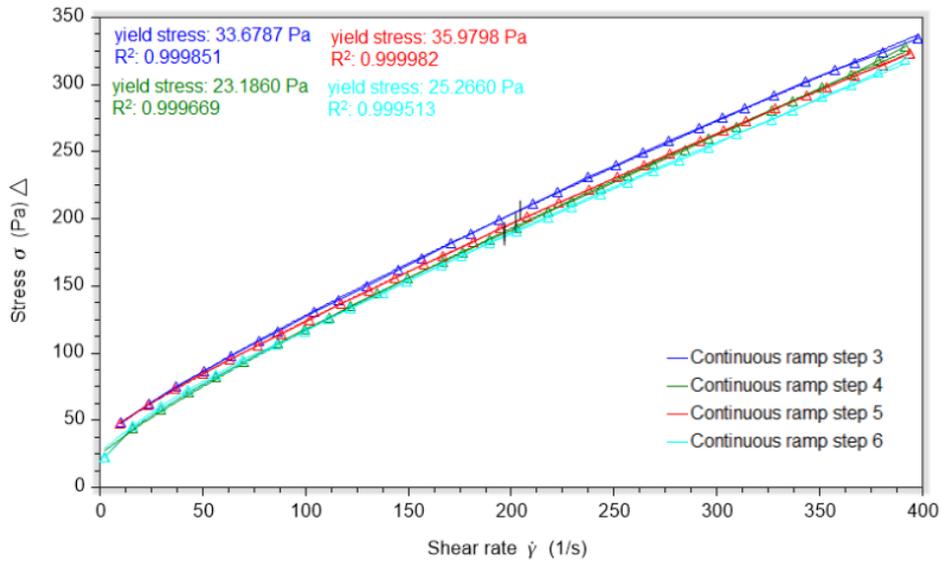


Figura B. 11 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS1 no tempo 180 min.

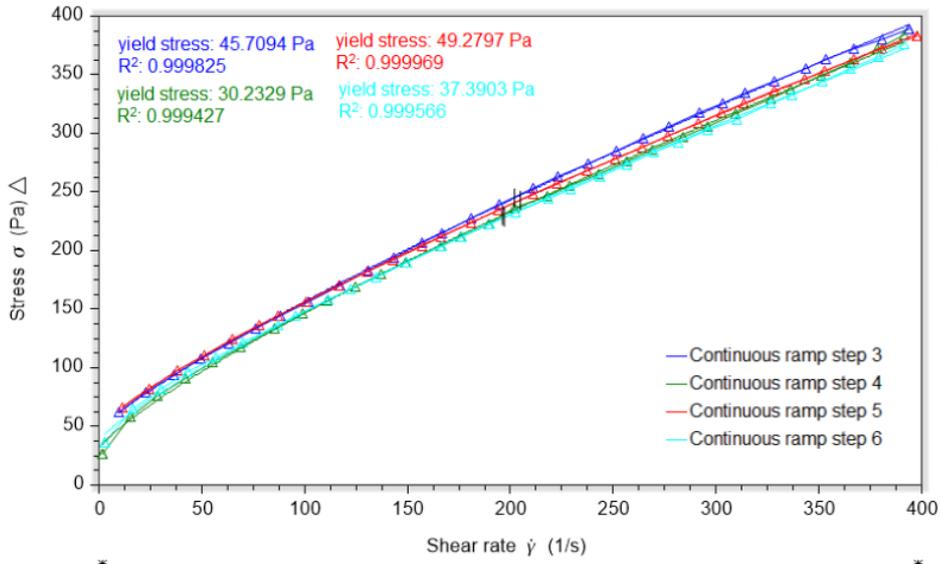


Figura B. 12 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS1 no tempo 240 min.

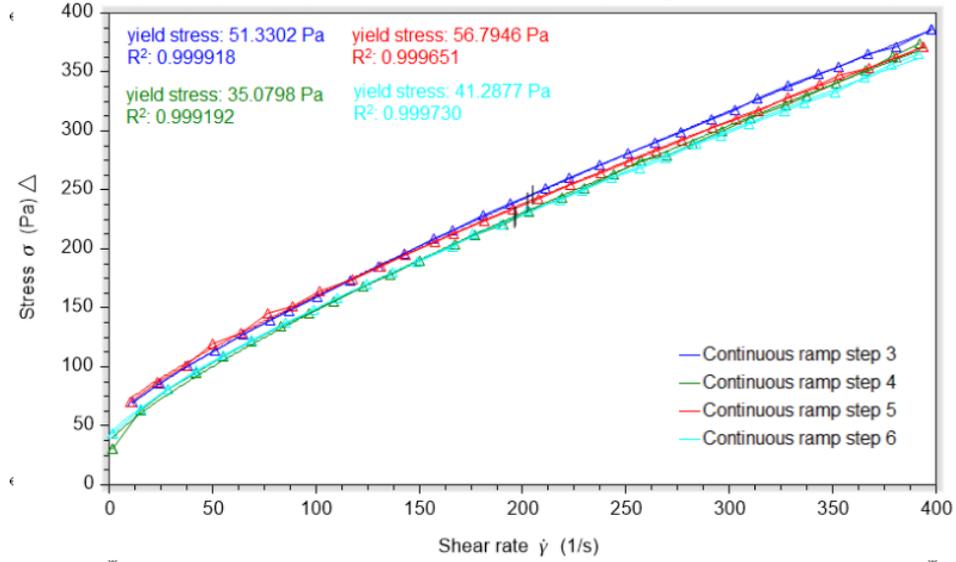


Figura B. 13 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 0.

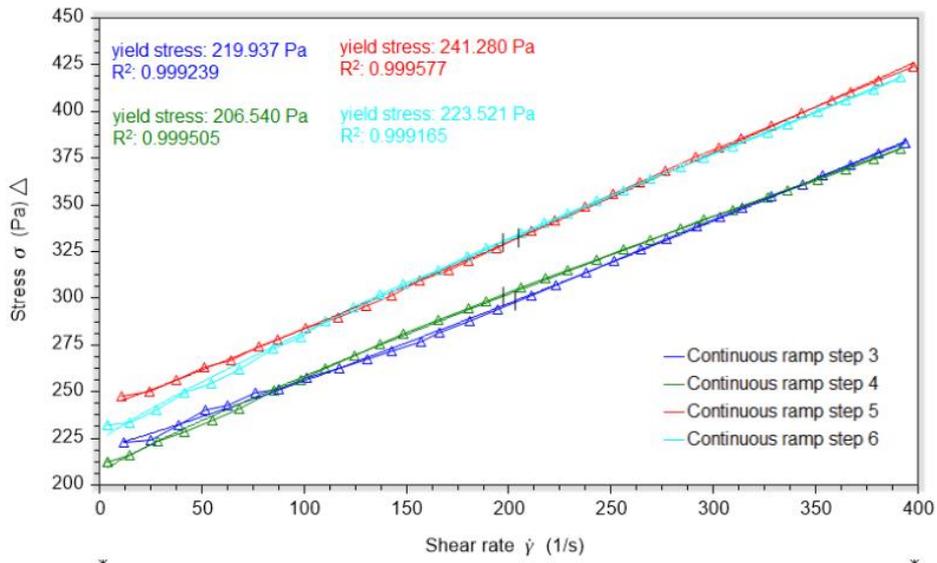


Figura B. 14 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 0 (repetição).

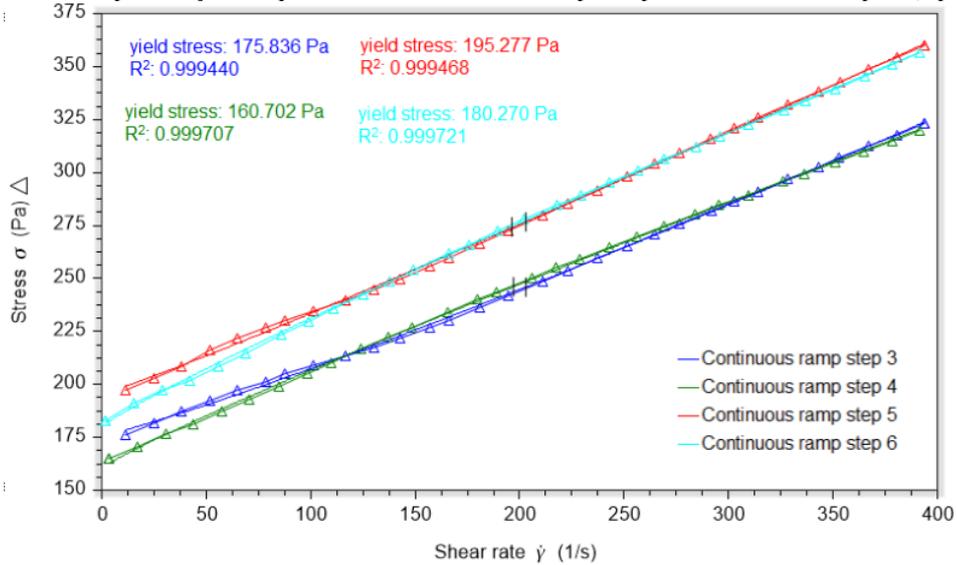


Figura B. 15 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 40 min.

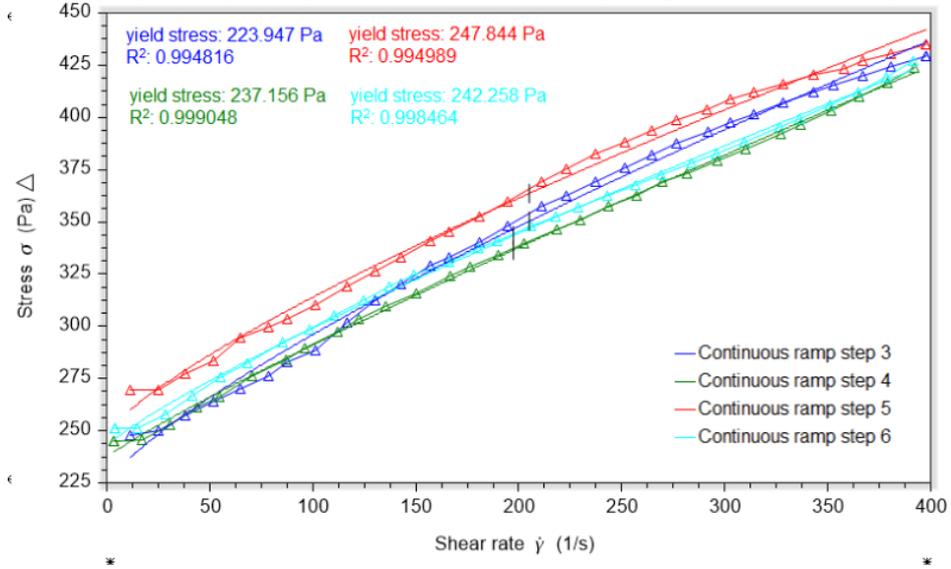


Figura B. 16 – Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 40 min (repetição).

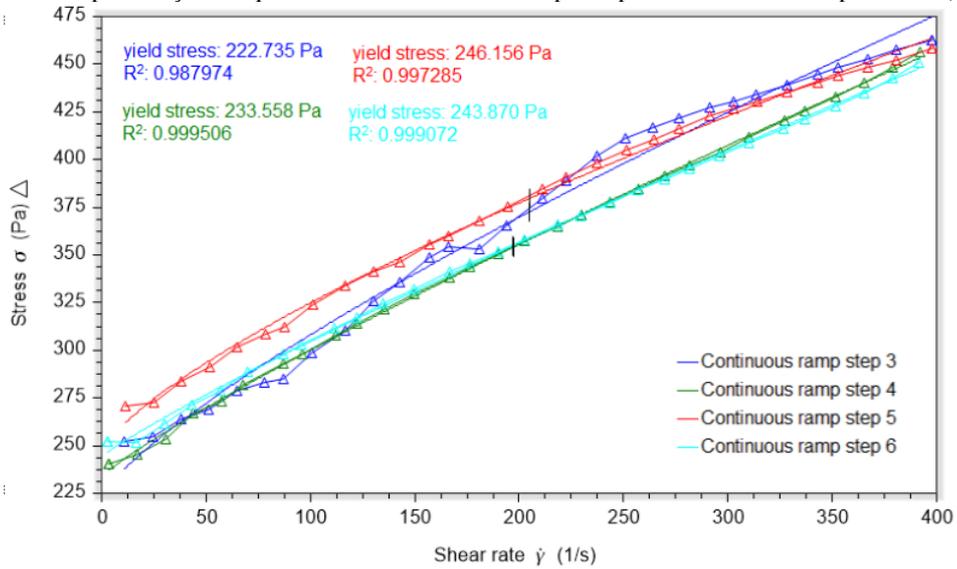


Figura B. 17 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 80 min.

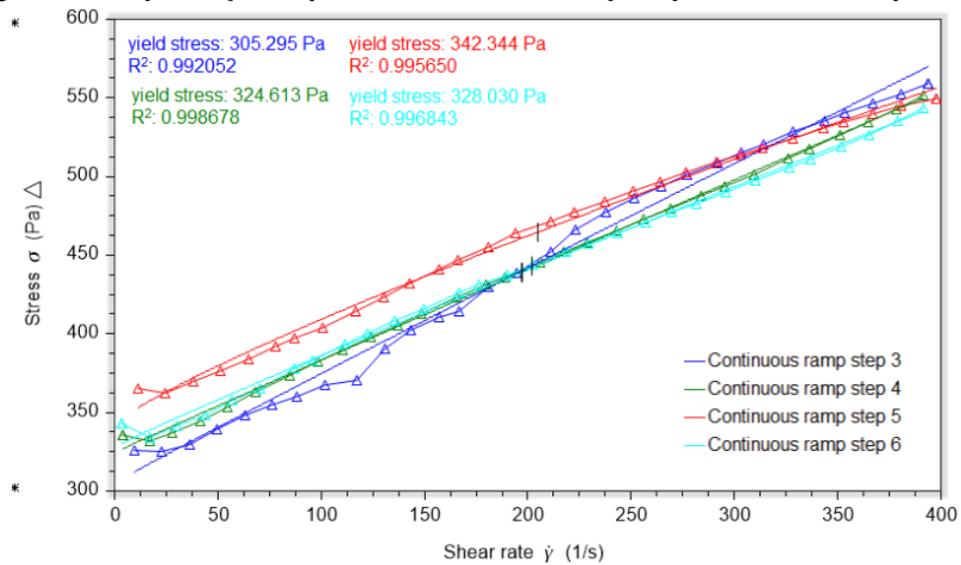


Figura B. 18 – Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 80 min (Repetição).

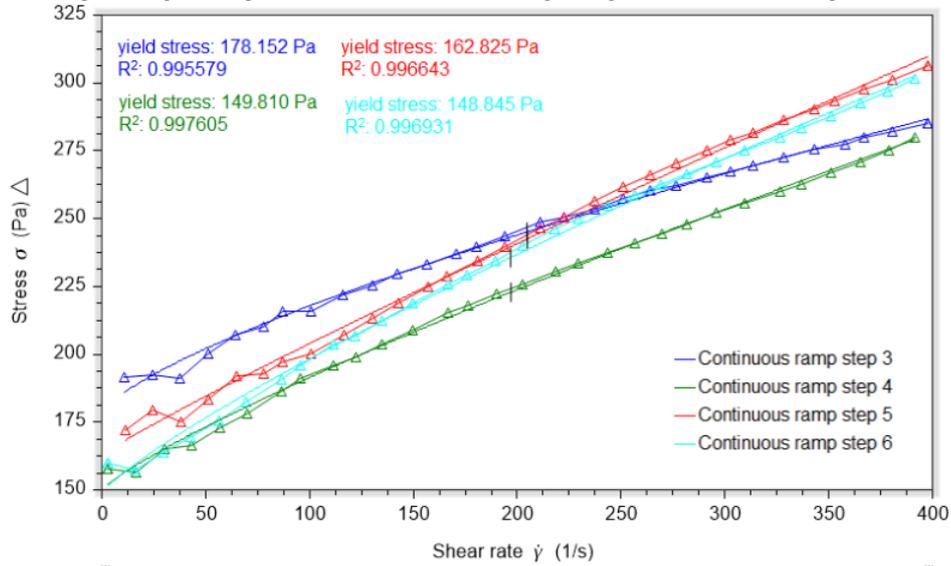


Figura B. 19 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 120 min.

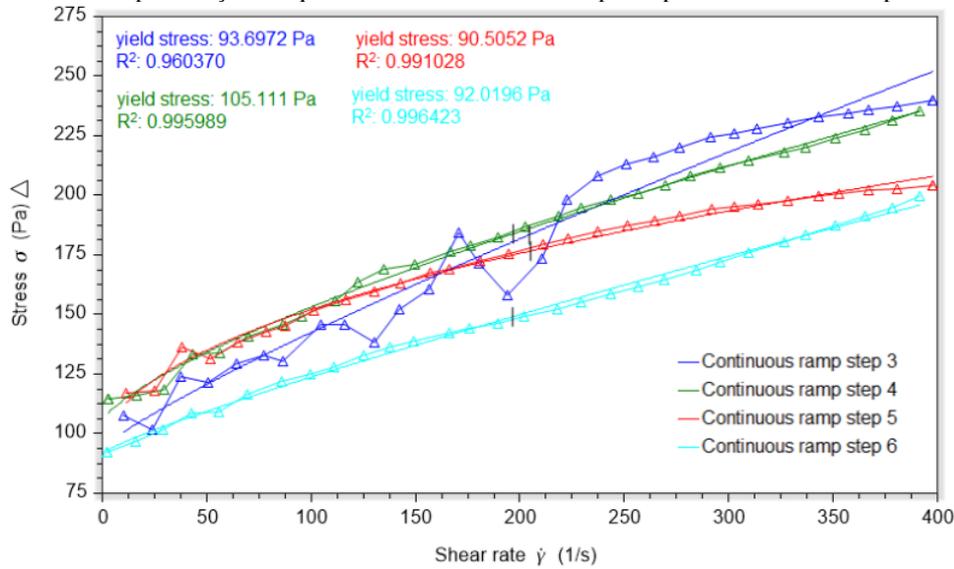


Figura B. 20 – Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 120 min (Repetição).

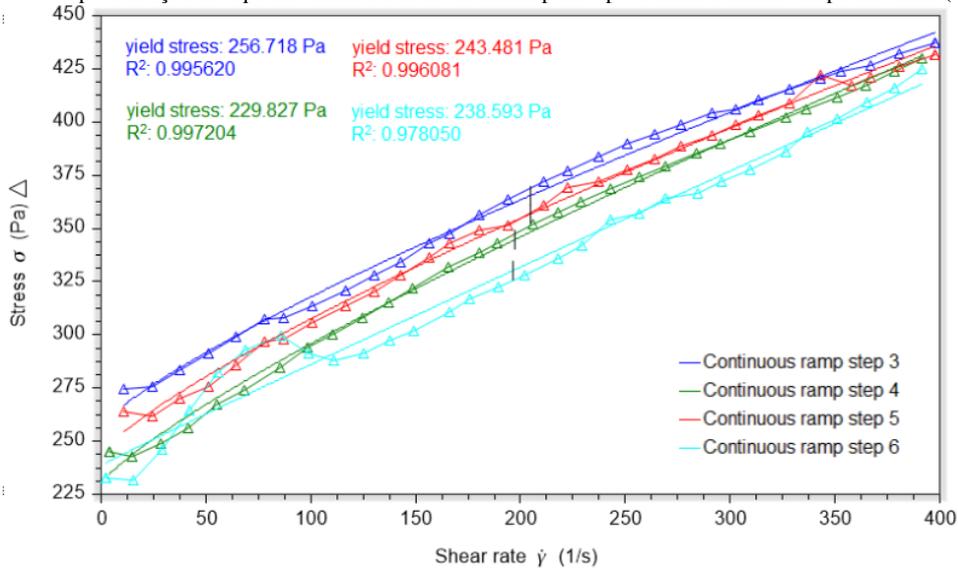


Figura B. 21 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 180 min.

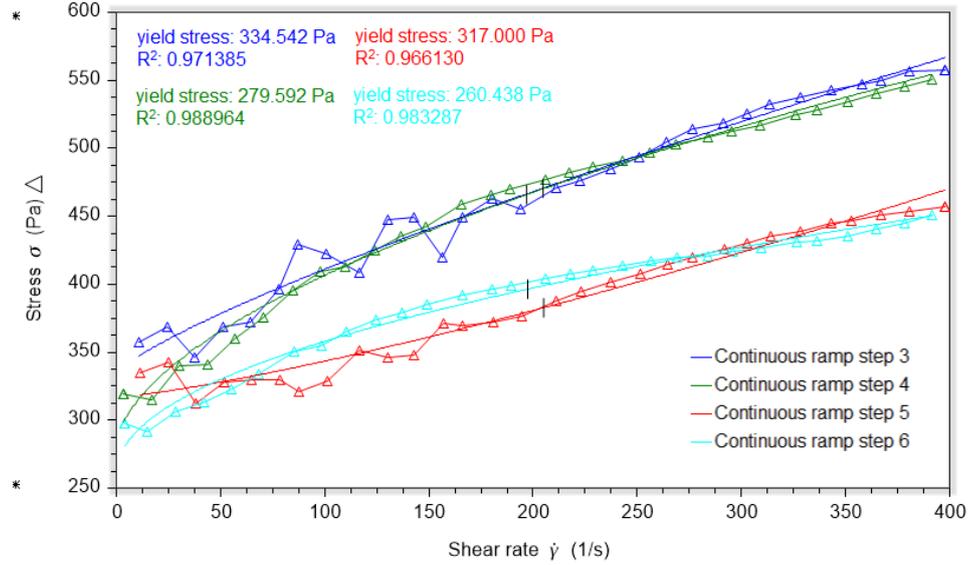


Figura B. 22 – Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF NS2 no tempo 180 min (Repetição).

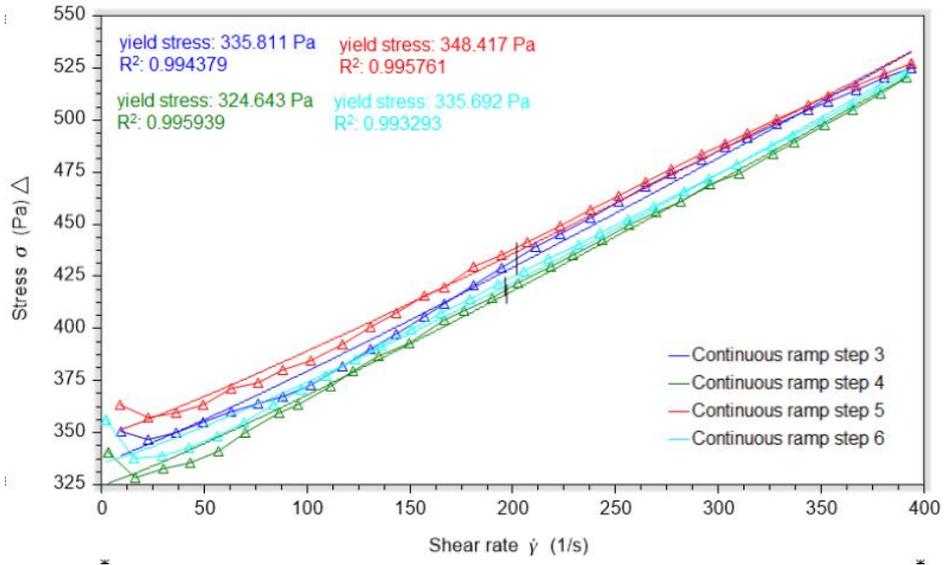


Figura B. 23 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA15 no tempo 0.

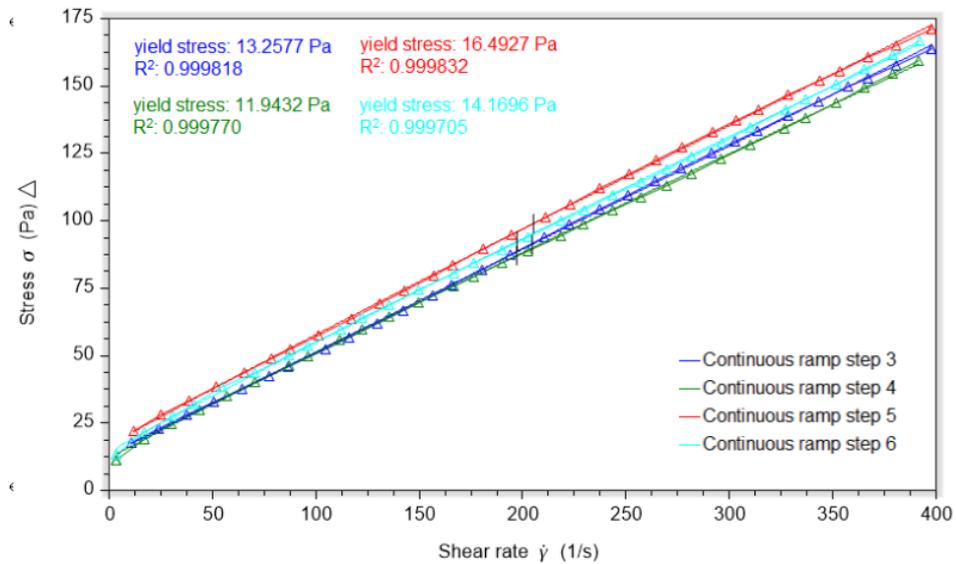


Figura B. 24 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA15 no tempo 40 min.

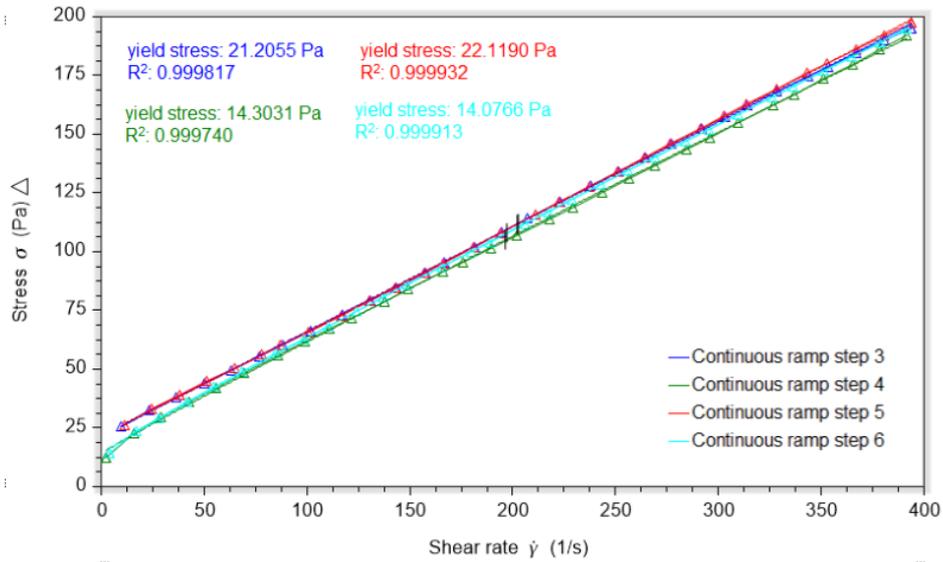


Figura B. 25 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA15 no tempo 80 min.

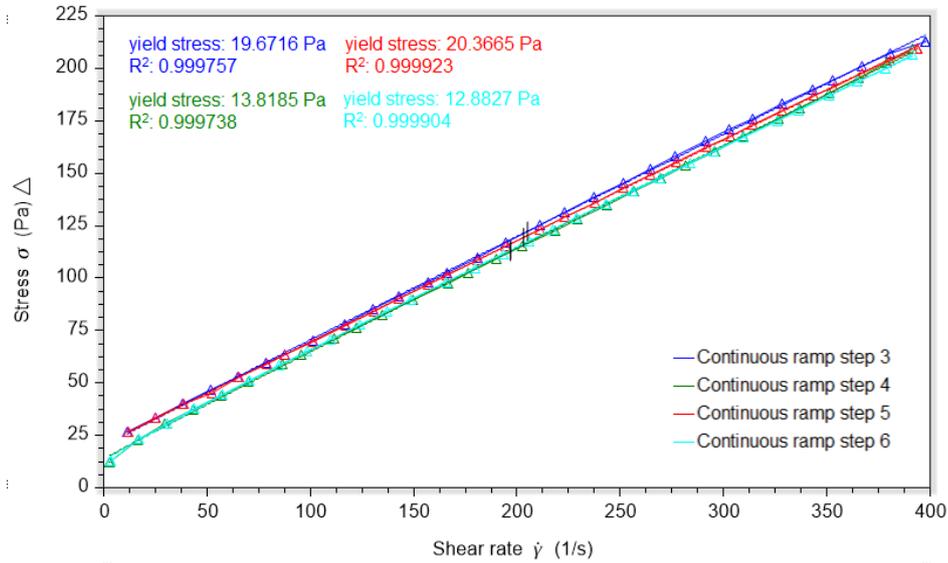


Figura B. 26- Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA15 no tempo 120 min.

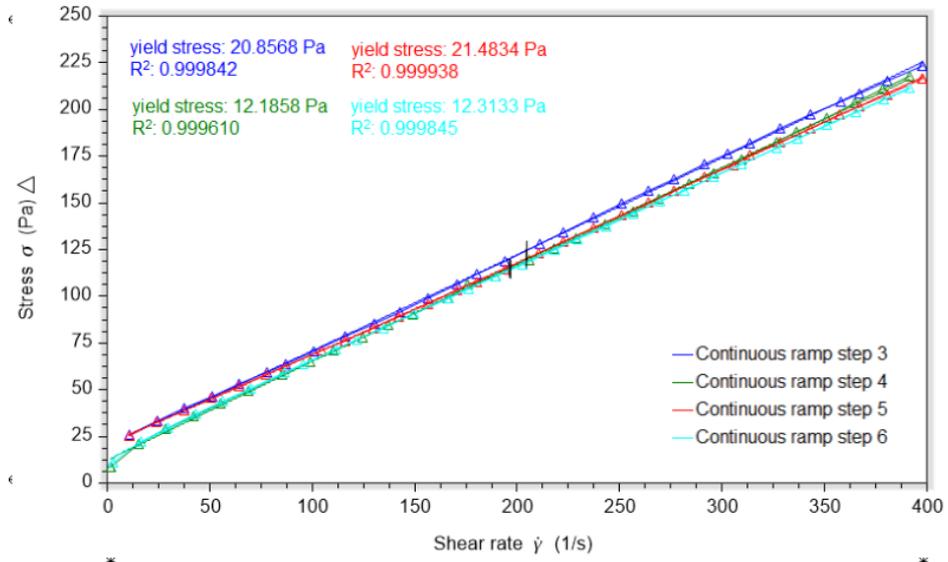


Figura B. 27 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA15 no tempo 180 min.

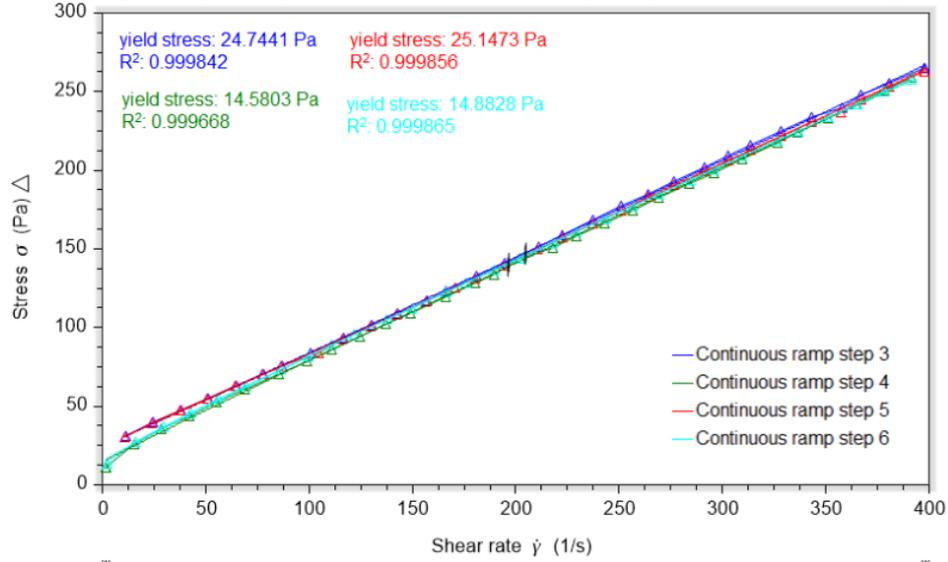


Figura B. 28 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA15 no tempo 240 min.

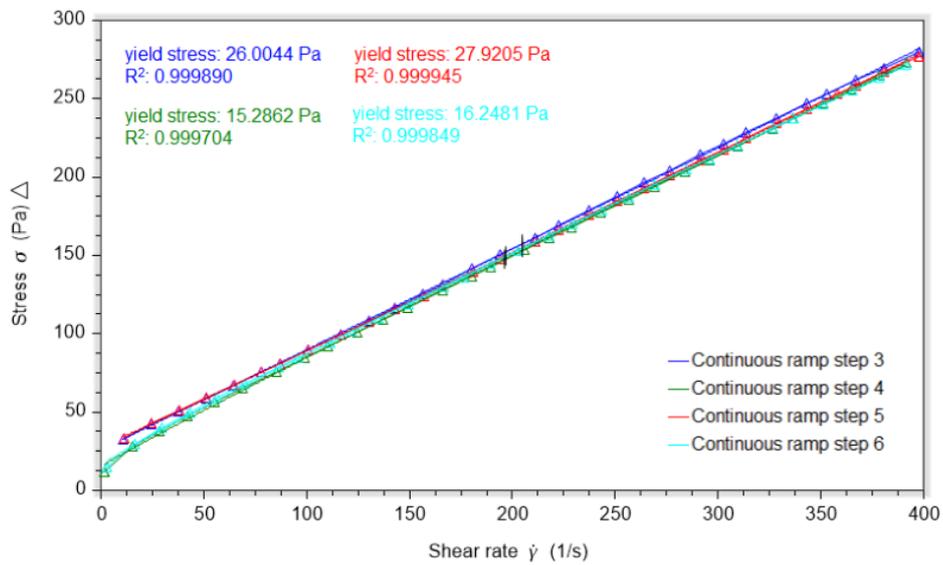


Figura B. 29 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS1 no tempo 0.

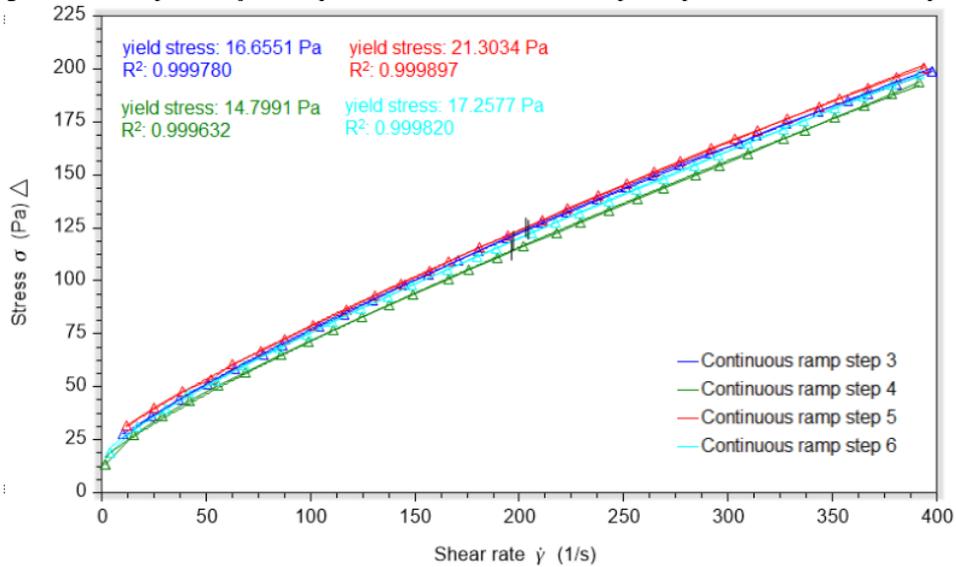


Figura B. 30 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS1 no tempo 40 min.

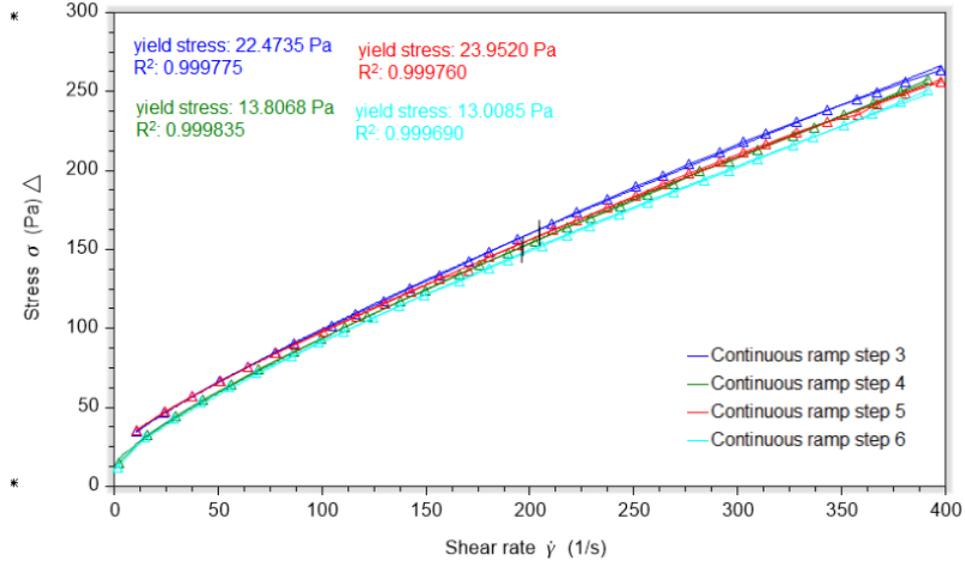


Figura B. 31 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS1 no tempo 80 min.

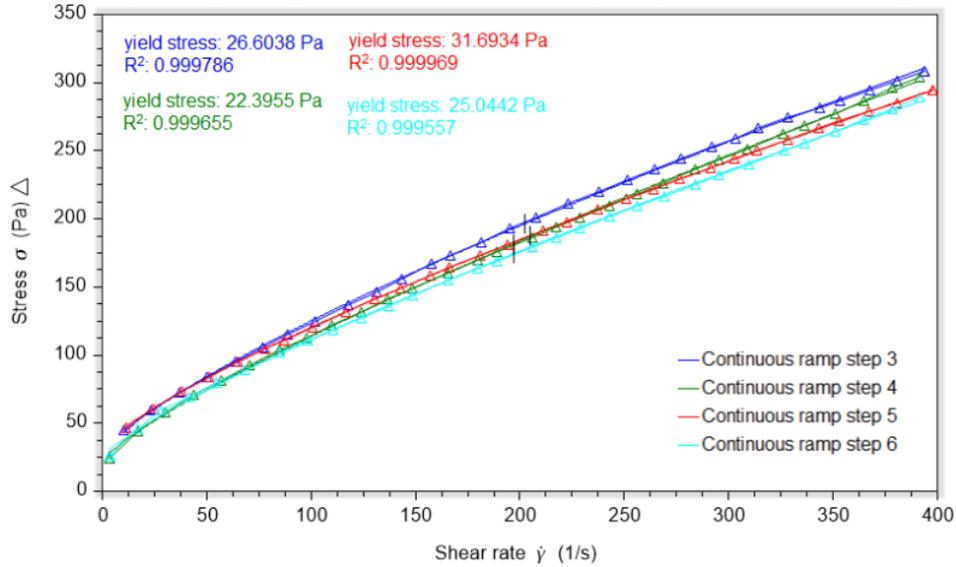


Figura B. 32 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS1 no tempo 120 min.

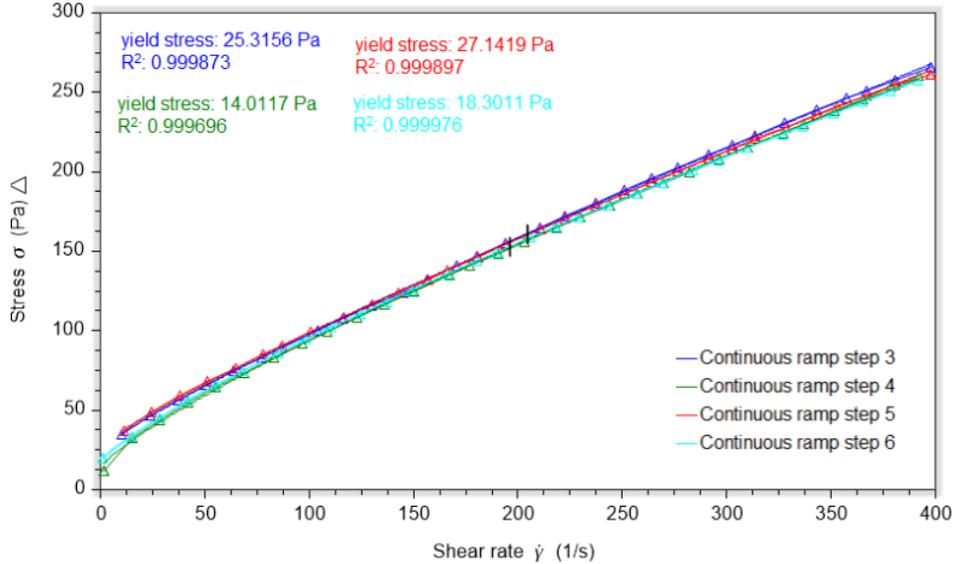


Figura B. 33 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS1 no tempo 180 min.

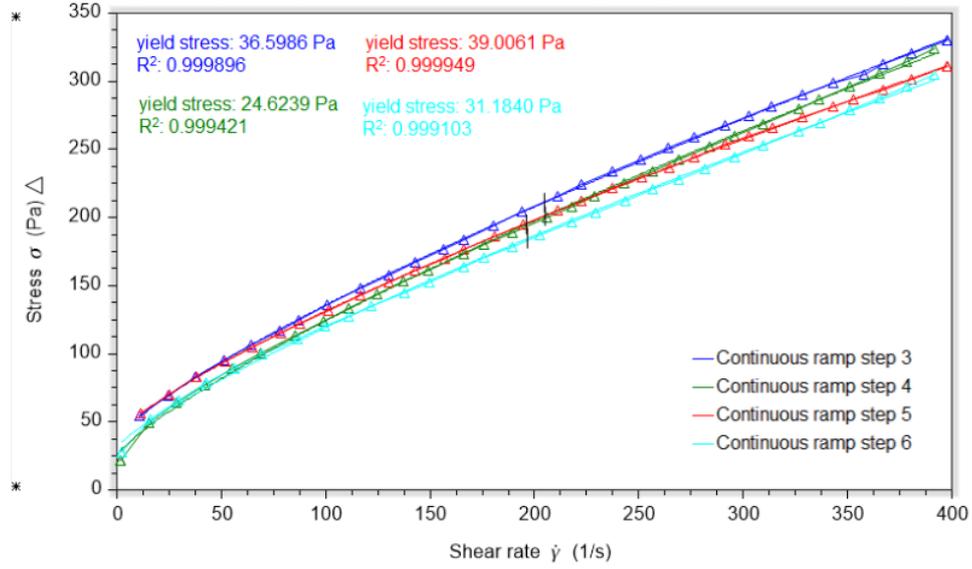


Figura B. 34 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS1 no tempo 240 min.

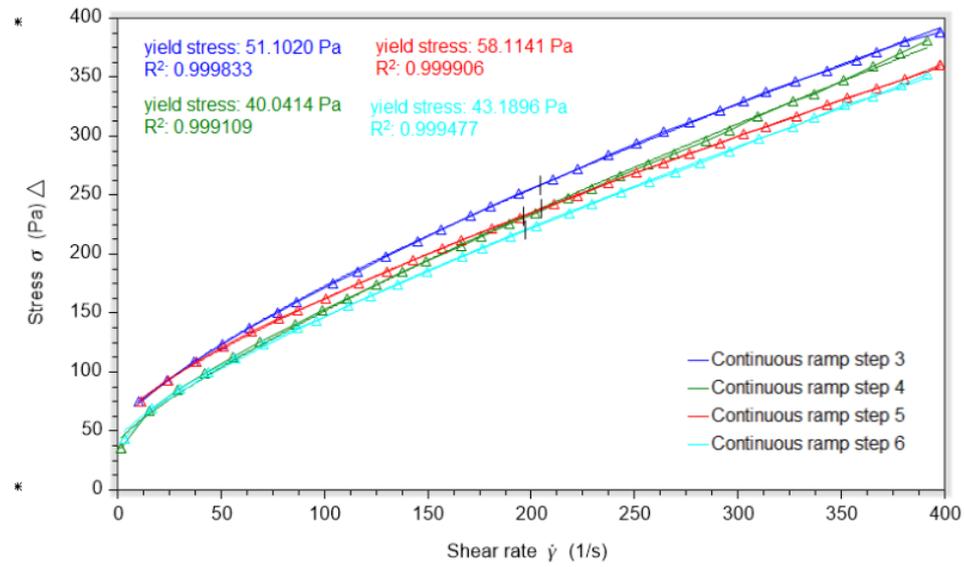


Figura B. 35 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS2 no tempo 0.

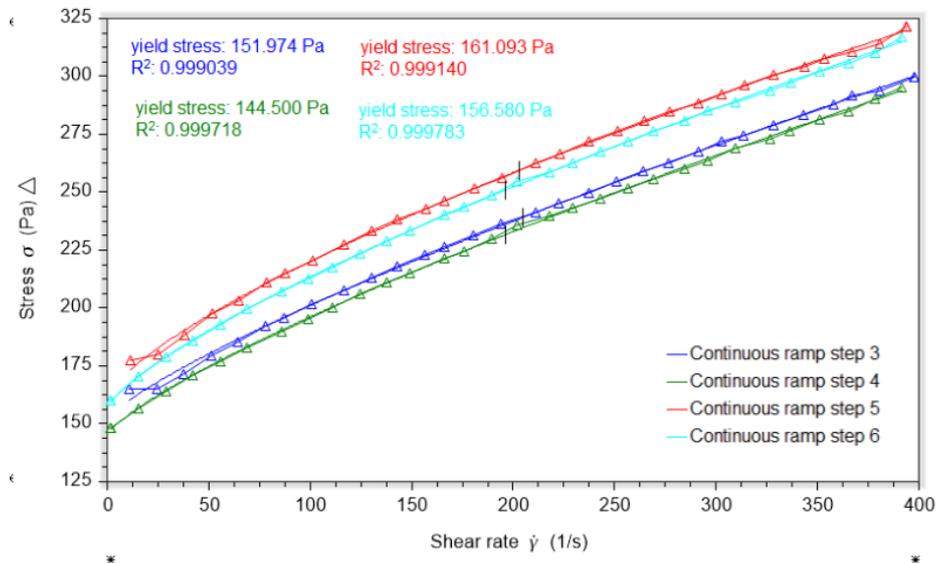


Figura B. 36 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS2 no tempo 40 min.

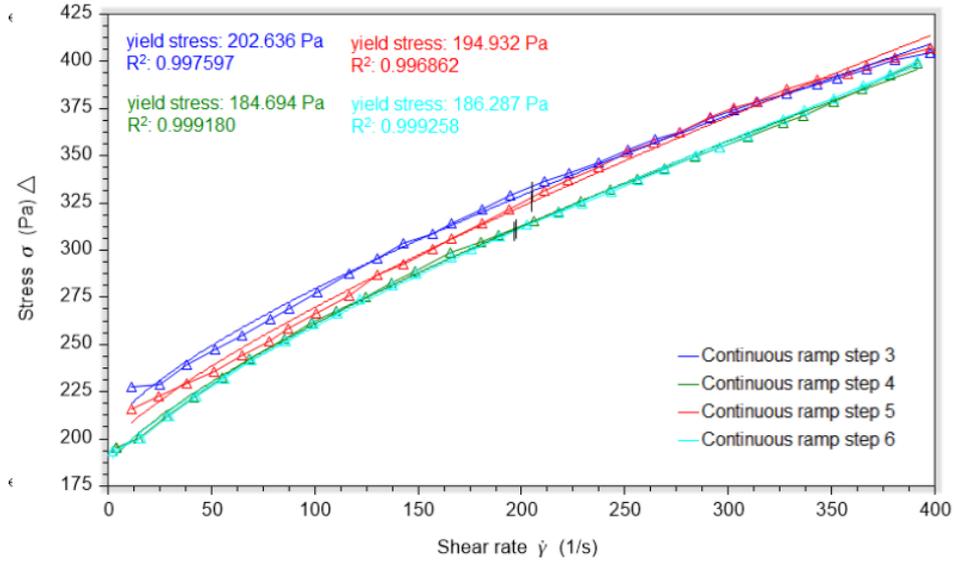


Figura B. 37 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS2 no tempo 80 min.

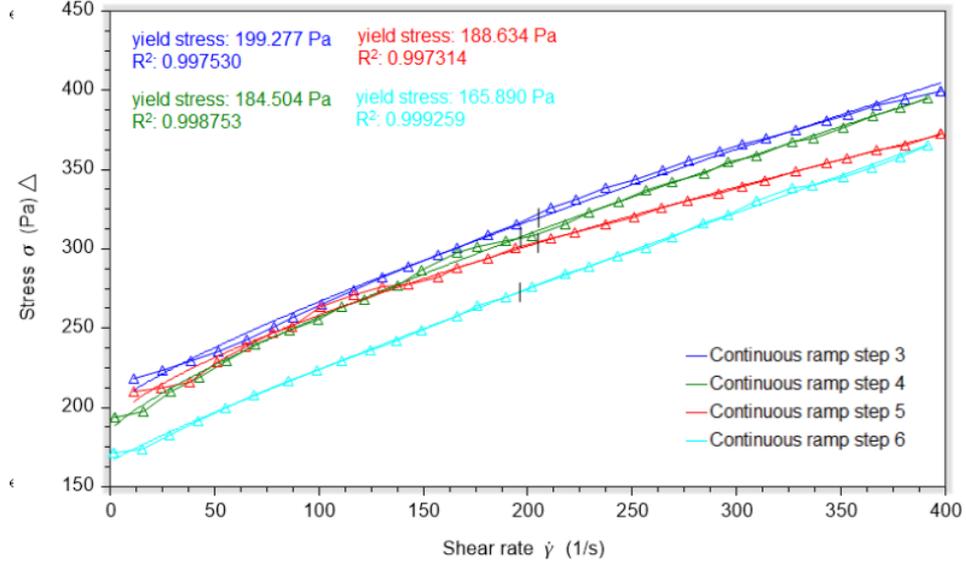


Figura B. 38 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS2 no tempo 120 min.

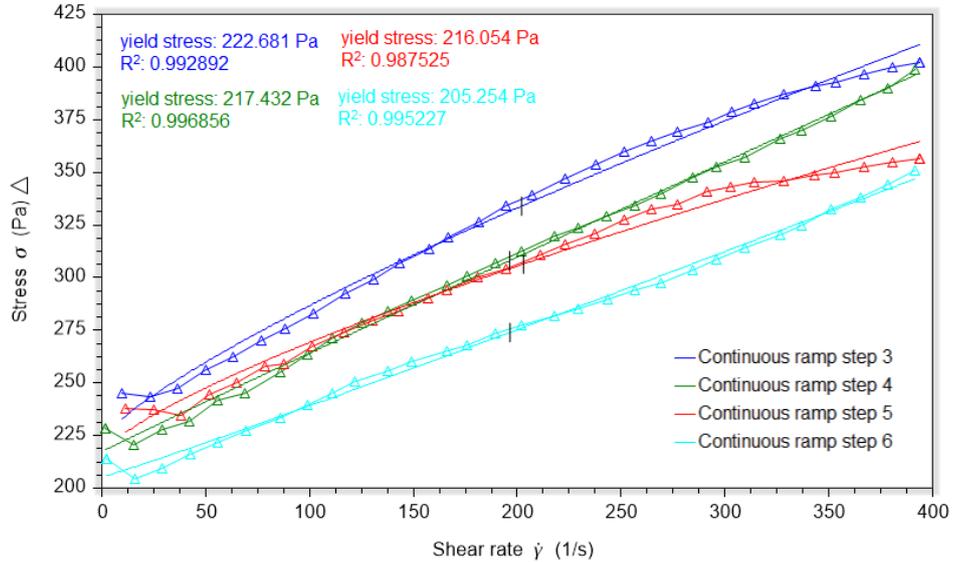


Figura B. 39 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA15 NS2 no tempo 180 min.

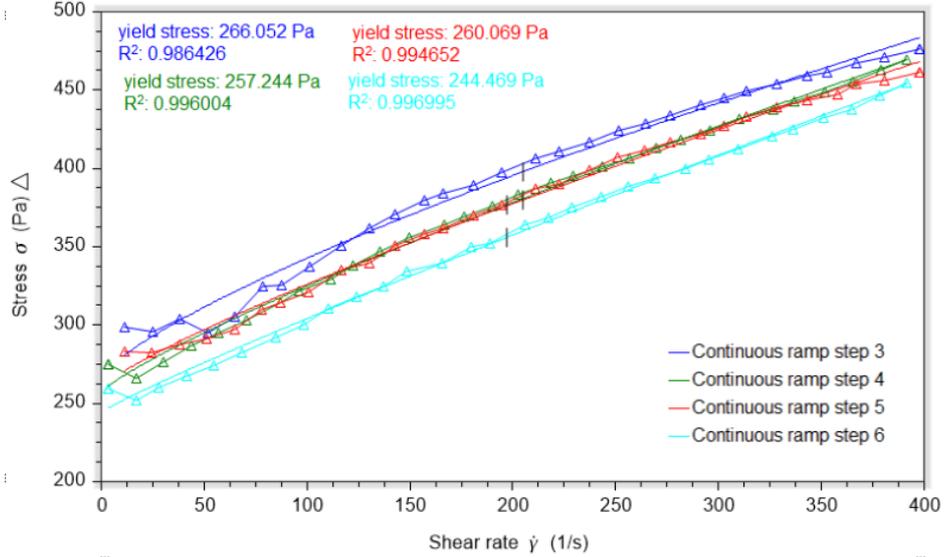


Figura B. 40 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA30 no tempo 0.

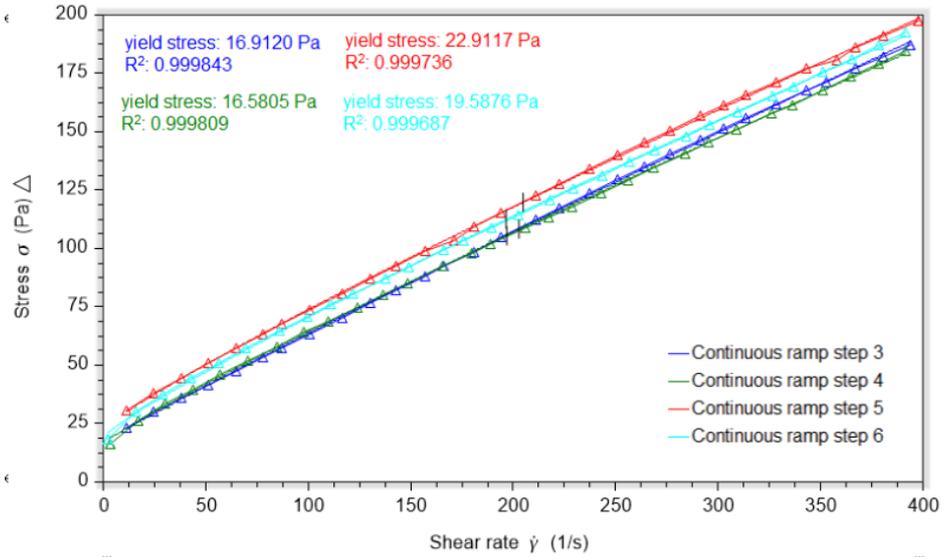


Figura B. 41 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA30 no tempo 40 min.

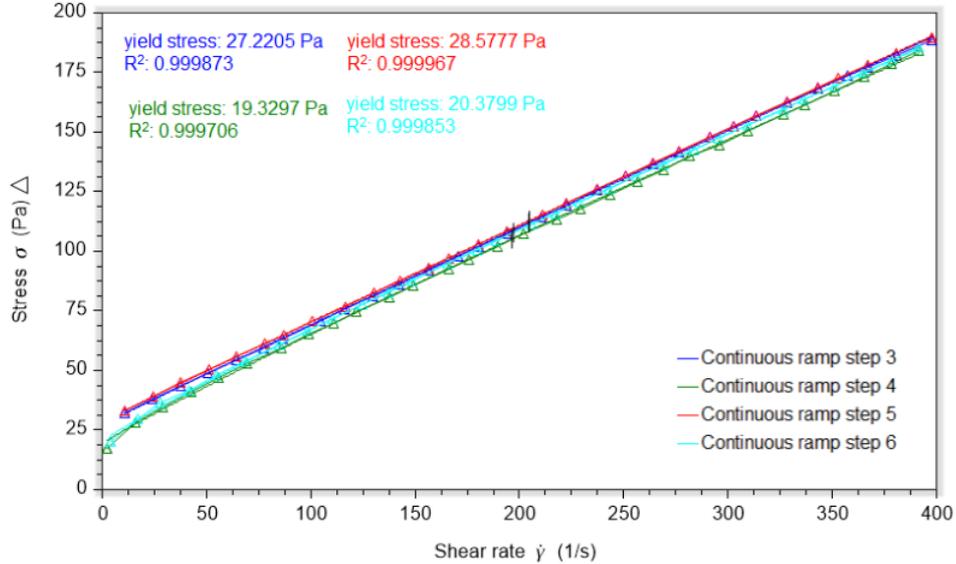


Figura B. 42 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA30 no tempo 80 min.

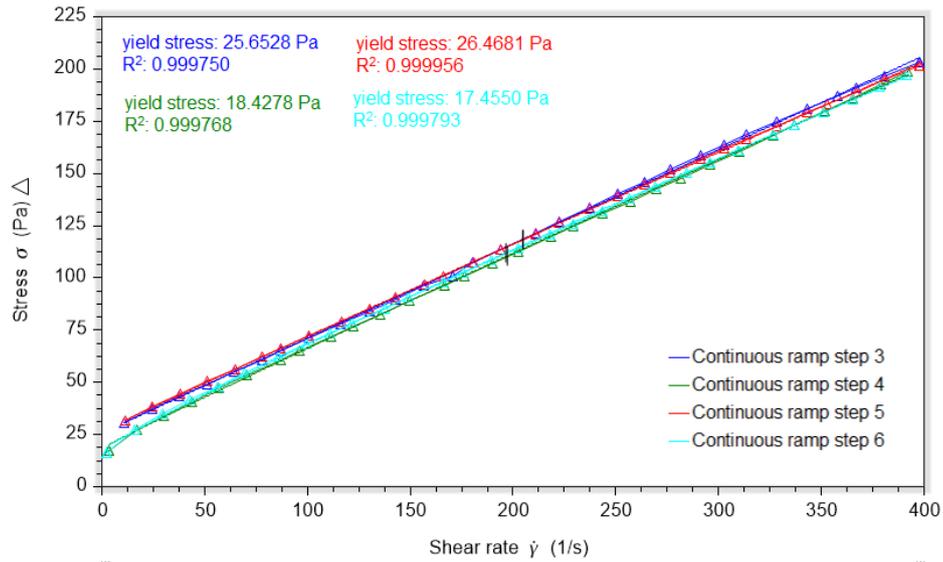


Figura B. 43 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA30 no tempo 120 min.

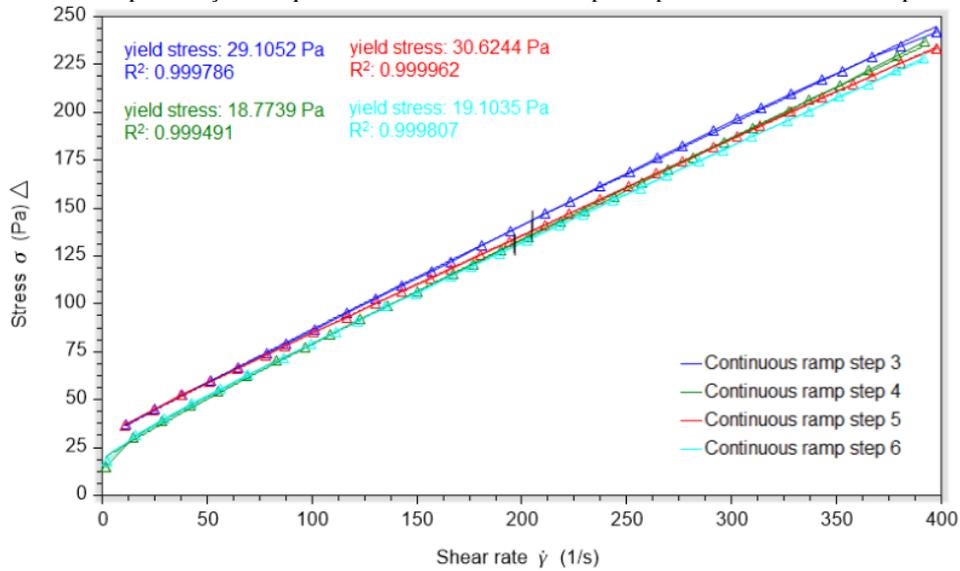


Figura B. 44 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA30 no tempo 180 min.

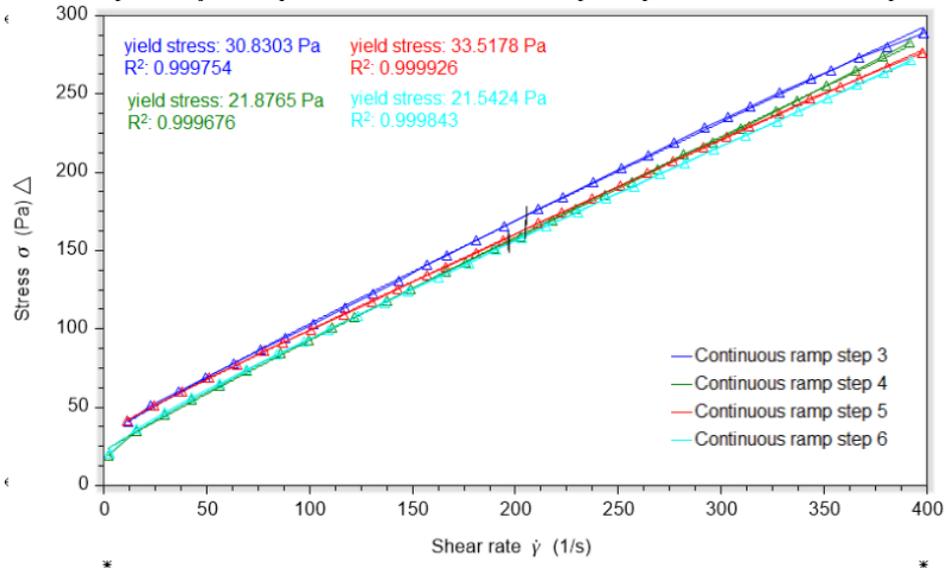


Figura B. 45 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta REF PSA30 no tempo 240 min.

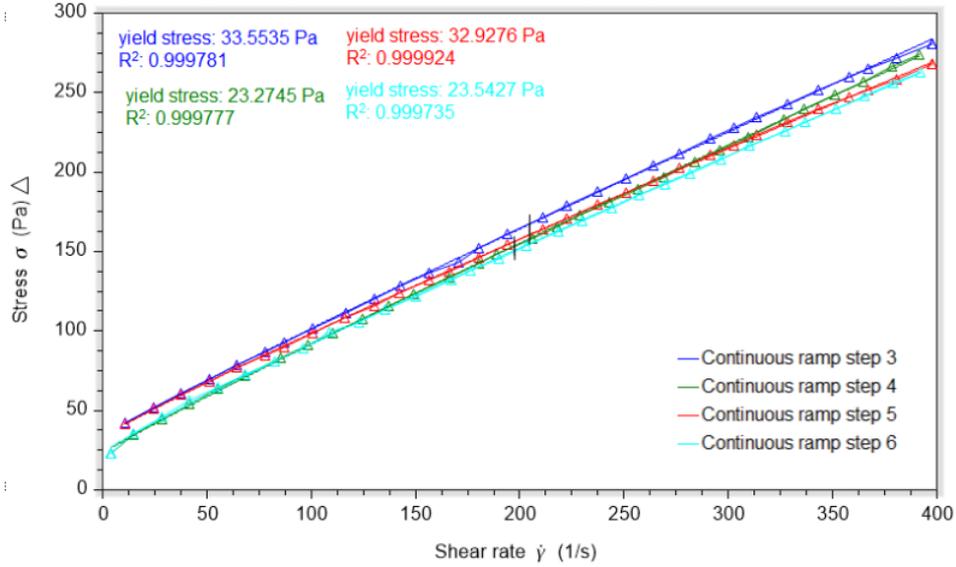


Figura B. 46 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS1 no tempo 0.

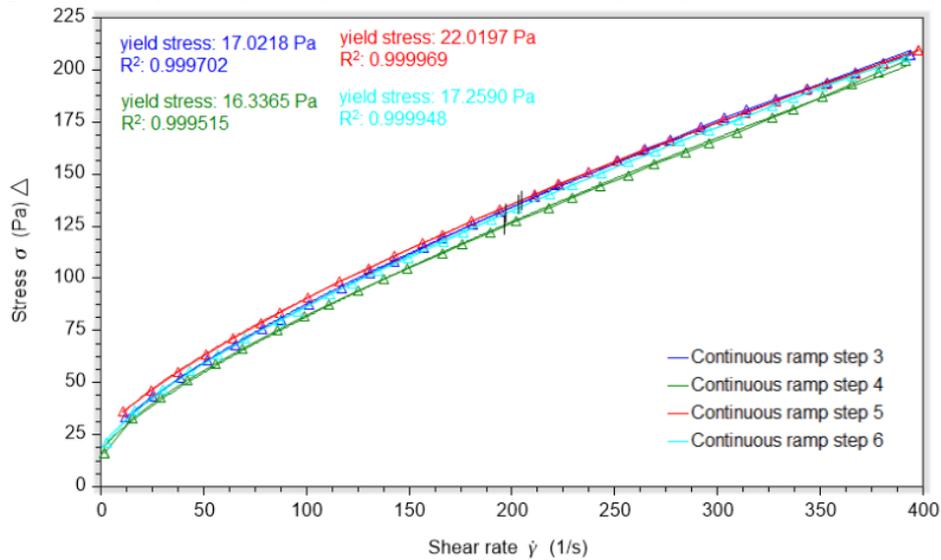


Figura B. 47 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS1 no tempo 40 min.

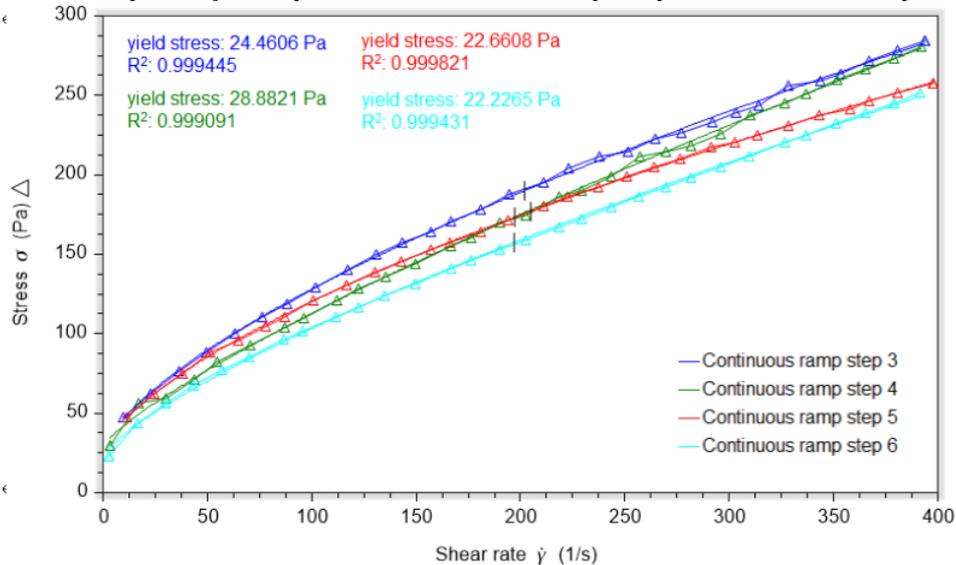


Figura B. 48 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS1 no tempo 80 min.

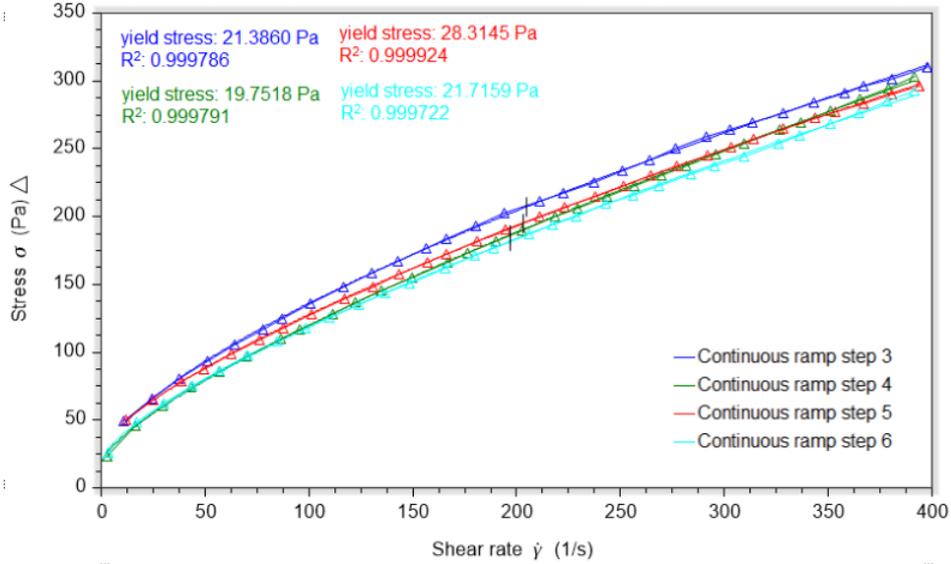


Figura B. 49 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS1 no tempo 120 min.

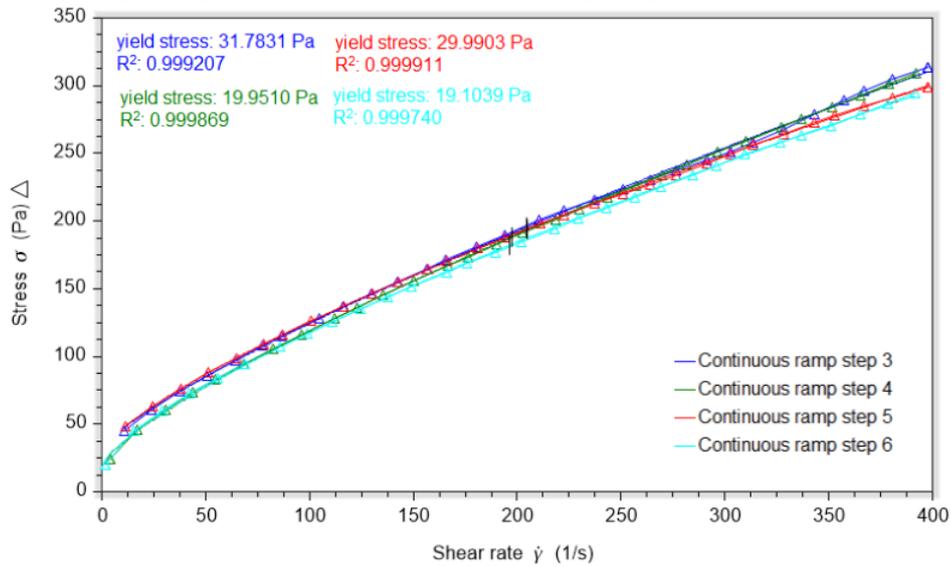


Figura B. 50 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS1 no tempo 180 min.

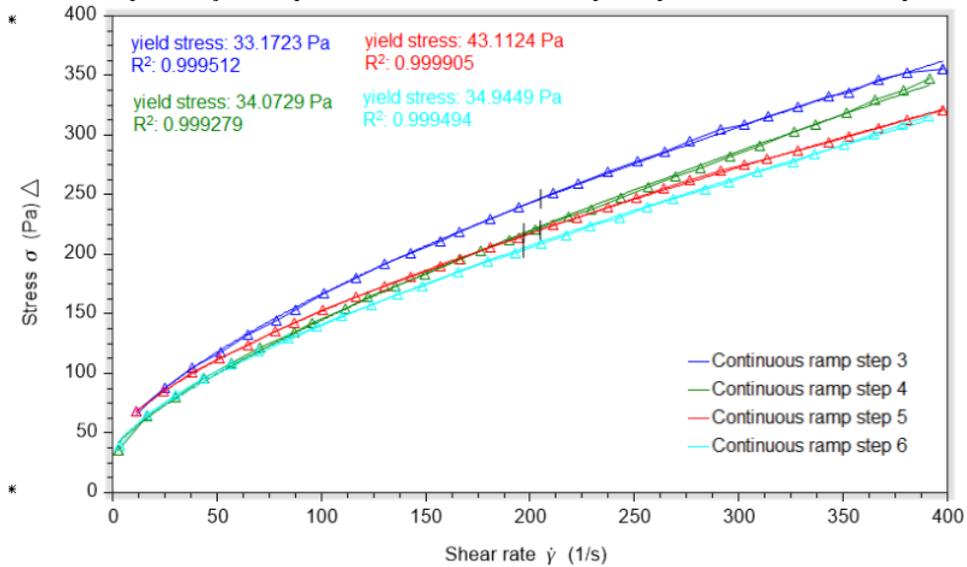


Figura B. 51 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS1 no tempo 240 min.

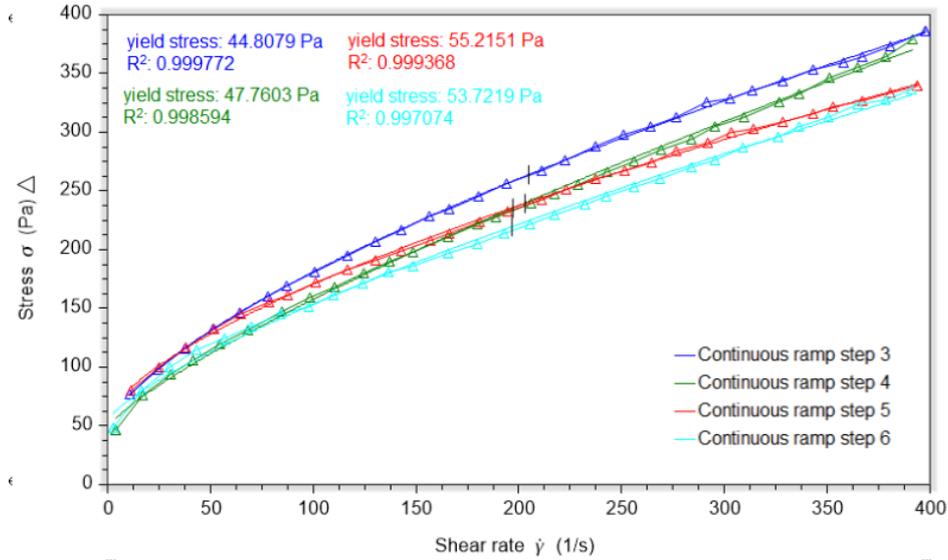


Figura B. 52 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS2 no tempo 0.

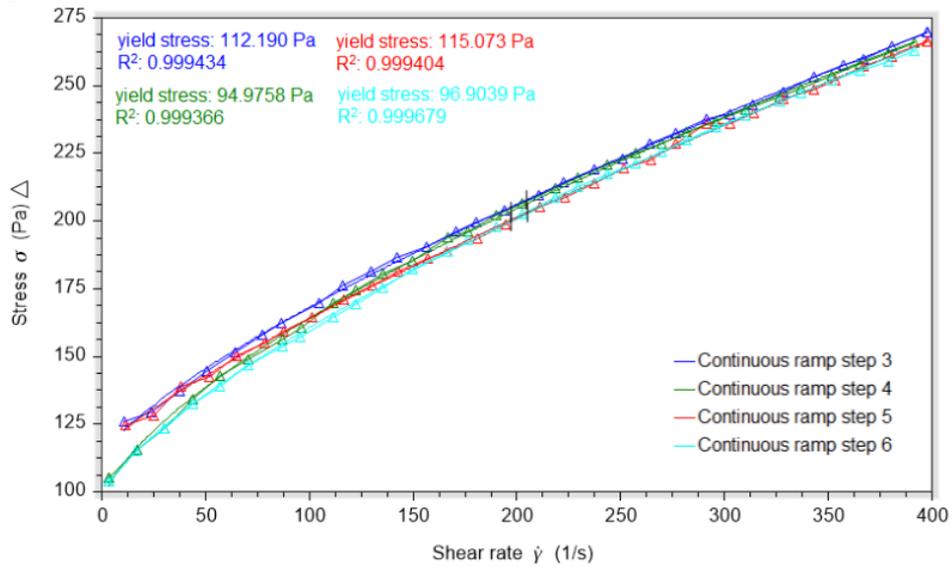


Figura B. 53 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS2 no tempo 40 min.

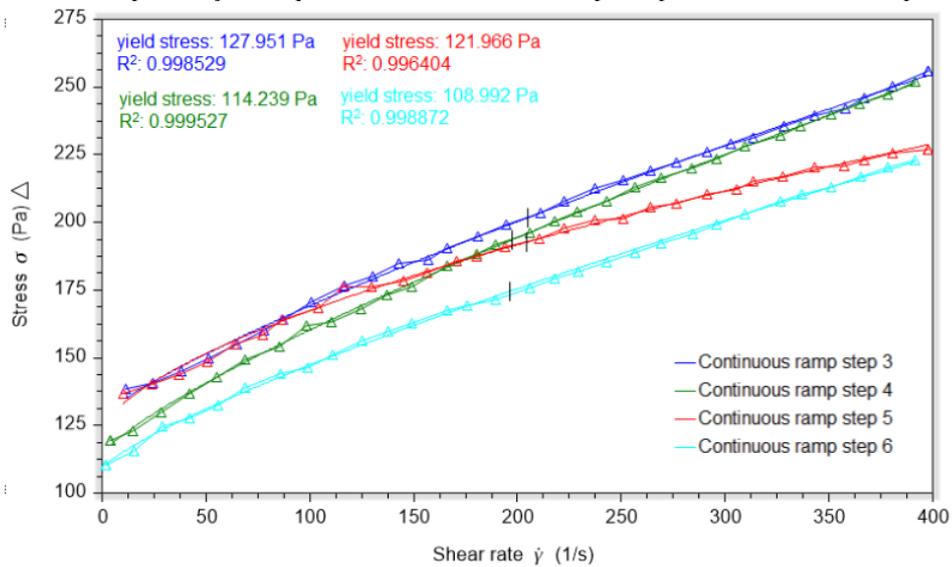


Figura B. 54 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS2 no tempo 80 min.

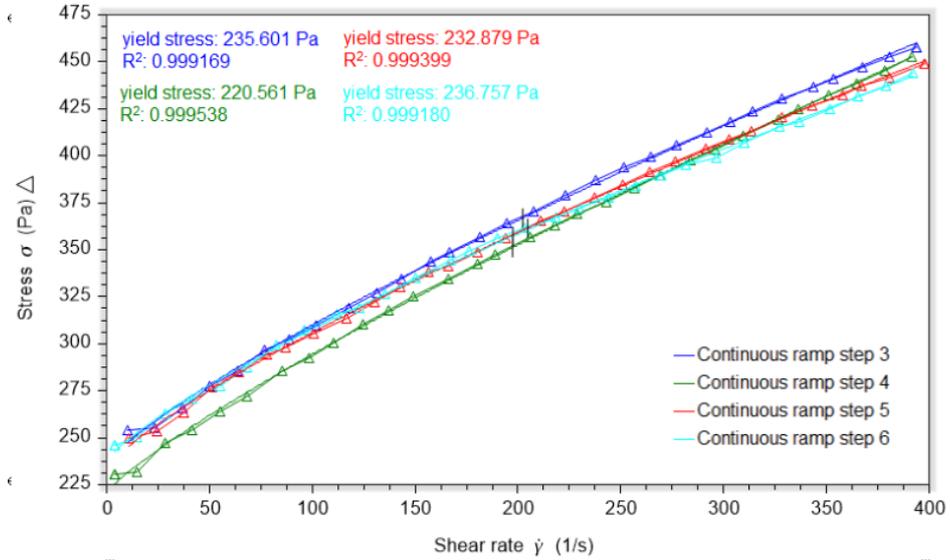


Figura B. 55 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS2 no tempo 120 min.

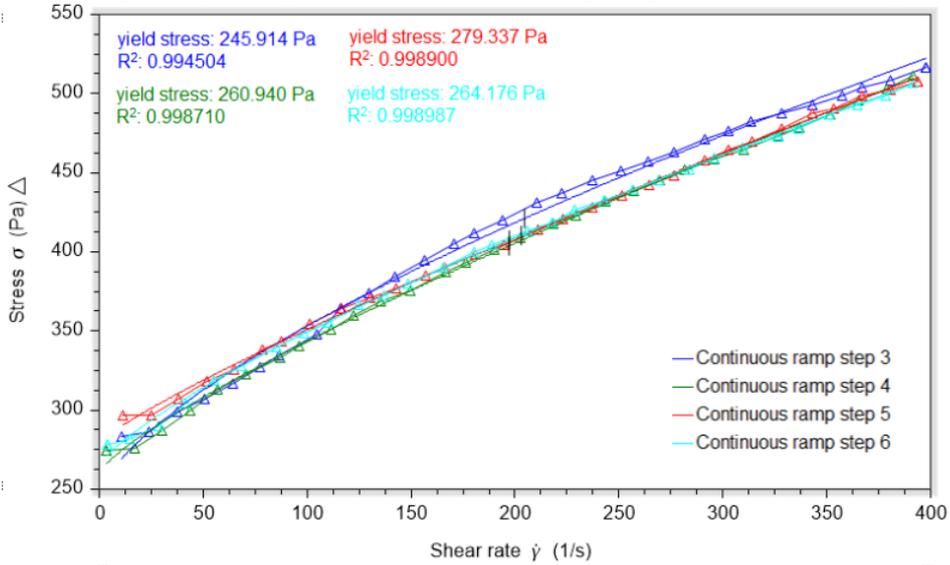
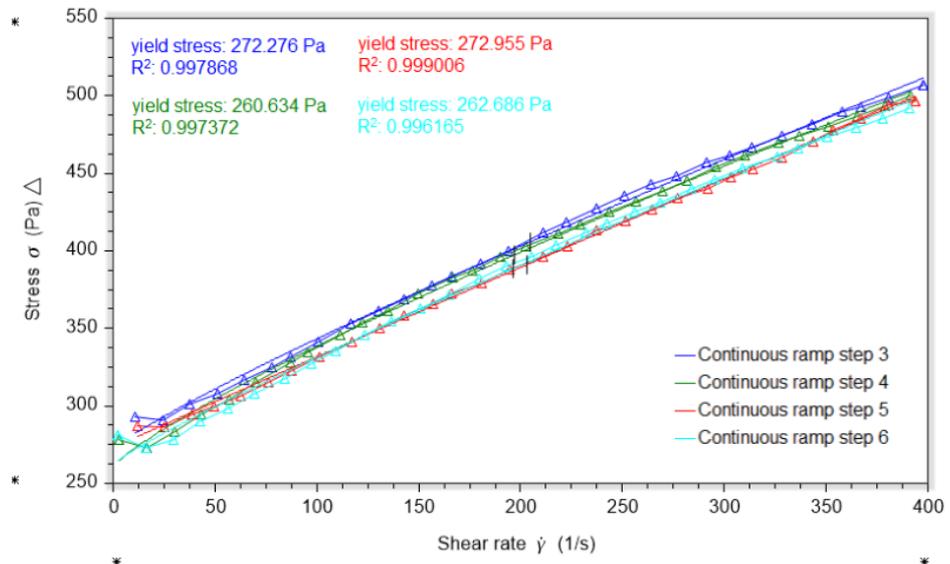


Figura B. 56 - Representação das quatro últimas curvas de Fluxo para a pasta PSA30 NS2 no tempo 180 min.



## B.2 RESULTADOS DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS OBTIDOS PELOS ENSAIOS DE FLUXO

Tabela B. 1 - Resultados de Viscosidade e Tensão de Escoamento obtidos pelos ensaios de Fluxo

			TEMPO					
			0	40	80	120	180	240
REF	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,344	0,549	0,565	0,629	0,638	0,713
		RAMPA 4	0,340	0,544	0,560	0,624	0,640	0,708
		RAMPA 5	0,353	0,551	0,560	0,627	0,642	0,716
		RAMPA 6	0,348	0,547	0,562	0,622	0,646	0,713
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	9,424	15,530	14,596	17,150	18,150	20,845
		RAMPA 4	9,196	10,641	9,794	9,813	10,546	11,105
		RAMPA 5	10,747	15,622	15,016	18,165	19,282	21,952
		RAMPA 6	10,212	9,061	8,142	11,864	9,806	12,178
REF NS1	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,465	0,508	0,830	0,841	0,989	0,970
		RAMPA 4	0,465	0,504	0,822	0,838	0,980	0,955
		RAMPA 5	0,478	0,514	0,805	0,820	0,964	0,943
		RAMPA 6	0,474	0,510	0,798	0,813	0,960	0,933
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	12,894	15,784	28,116	33,679	45,709	51,330
		RAMPA 4	11,492	9,383	20,084	23,186	30,233	35,080
		RAMPA 5	17,580	16,244	31,067	35,980	49,280	56,795
		RAMPA 6	14,246	8,569	18,314	25,266	37,390	41,288
REF NS2	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,973	1,079	1,420	0,603	1,402	-
		RAMPA 4	0,971	1,081	1,410	0,601	1,408	-
		RAMPA 5	1,066	1,093	1,382	0,513	1,148	-
		RAMPA 6	1,069	1,091	1,388	0,510	1,153	-
		RAMPA 3	0,820	1,162	0,716	1,099	1,333	-
		RAMPA 4	0,818	1,164	0,715	1,099	1,329	-
		RAMPA 5	0,914	1,152	0,770	1,084	1,339	-
		RAMPA 6	0,911	1,151	0,770	1,085	1,335	-
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	219,937	223,947	305,295	93,697	334,542	-
		RAMPA 4	206,540	237,156	324,613	105,111	279,592	-
		RAMPA 5	241,280	247,844	342,344	90,505	317,000	-
		RAMPA 6	223,521	242,258	328,030	92,020	260,438	-
		RAMPA 3	175,836	222,735	178,152	256,718	335,811	-
		RAMPA 4	160,702	233,558	149,810	229,827	324,643	-
RAMPA 5	195,277	246,156	162,825	243,481	348,417	-		
RAMPA 6	180,270	243,870	148,845	238,593	335,692	-		

Dados espúrios eliminados pelo teste de Dixon.

Cont. Tabela B. 2 - Resultados de Viscosidade e Tensão de Escoamento obtidos pelos ensaios de Fluxo

			TEMPO					
			0	40	80	120	180	240
REF PSA15	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,412	0,495	0,534	0,561	0,667	0,703
		RAMPA 4	0,407	0,490	0,535	0,557	0,662	0,699
		RAMPA 5	0,430	0,502	0,532	0,544	0,661	0,696
		RAMPA 6	0,426	0,498	0,528	0,541	0,659	0,694
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	13,258	21,206	19,672	20,857	24,744	26,004
		RAMPA 4	11,943	14,303	13,819	12,186	14,580	15,286
		RAMPA 5	16,493	22,119	20,367	21,483	25,147	27,921
		RAMPA 6	14,170	14,077	12,883	12,313	14,883	16,248
PSA15 NS1	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,500	0,662	0,783	0,668	0,830	0,977
		RAMPA 4	0,496	0,659	0,778	0,665	0,827	0,973
		RAMPA 5	0,510	0,644	0,740	0,657	0,781	0,906
		RAMPA 6	0,505	0,640	0,738	0,659	0,779	0,900
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	16,655	22,474	26,604	25,316	36,599	51,102
		RAMPA 4	14,799	13,807	22,396	14,012	24,624	40,041
		RAMPA 5	21,303	23,952	31,693	27,142	39,006	58,114
		RAMPA 6	17,258	13,009	25,044	18,301	31,184	43,190
PSA15 NS2	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,753	1,016	1,003	1,022	1,196	-
		RAMPA 4	0,755	1,019	1,009	1,019	1,199	-
		RAMPA 5	0,817	1,023	0,938	0,906	1,160	-
		RAMPA 6	0,810	1,022	0,933	0,896	1,161	-
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	151,974	202,636	199,277	222,681	266,052	-
		RAMPA 4	144,500	184,694	184,504	217,432	257,244	-
		RAMPA 5	161,093	194,932	188,634	216,054	260,069	-
		RAMPA 6	156,580	186,287	165,890	205,254	244,469	-
REF PSA30	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,476	0,474	0,511	0,609	0,727	0,706
		RAMPA 4	0,471	0,470	0,507	0,605	0,723	0,701
		RAMPA 5	0,496	0,477	0,507	0,586	0,695	0,673
		RAMPA 6	0,492	0,474	0,504	0,583	0,692	0,671
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	16,912	27,221	25,653	29,105	30,830	33,554
		RAMPA 4	16,581	19,330	18,428	18,774	21,877	23,275
		RAMPA 5	22,912	28,578	26,468	30,624	33,518	32,928
		RAMPA 6	19,588	20,380	17,455	19,104	21,542	23,543
PSA30 NS1	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,526	0,723	0,779	0,789	0,893	0,971
		RAMPA 4	0,522	0,717	0,774	0,788	0,887	0,970
		RAMPA 5	0,527	0,647	0,752	0,751	0,807	0,862
		RAMPA 6	0,526	0,644	0,747	0,753	0,806	0,859
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	17,022	24,461	21,386	31,783	33,172	44,808
		RAMPA 4	16,337	28,882	19,752	19,951	34,073	47,760
		RAMPA 5	22,020	22,661	28,315	29,990	43,112	55,215
		RAMPA 6	17,259	22,227	21,716	19,104	34,945	53,722
PSA30 NS2	VISCOSIDADE (Pa.s)	RAMPA 3	0,678	0,643	1,161	1,298	1,275	-
		RAMPA 4	0,679	0,644	1,157	1,306	1,277	-
		RAMPA 5	0,669	0,571	1,129	1,290	1,262	-
		RAMPA 6	0,671	0,570	1,133	1,296	1,259	-
	TENSÃO (Pa)	RAMPA 3	112,190	127,951	235,601	245,914	272,276	-
		RAMPA 4	94,976	114,239	220,561	260,940	260,634	-
		RAMPA 5	115,073	121,966	232,879	279,337	272,955	-
		RAMPA 6	96,904	108,992	236,757	264,176	262,686	-

Dados espúrios eliminados pelo teste de Dixon.

## APÊNDICE C

### C.1 DADOS OBTIDOS PELOS ENSAIOS OSCILATÓRIOS

Tabela C. 1 – Dados de tensão de escoamento provenientes de dados oscilatórios para as metodologias Onset, Último Ponto e  $G'=G''$ .

PASTA	Tempo (min)	Def. Onset (%)	G' Onset (Pa)	Tensão Onset (Pa)	Def. G'=G'' (%)	G' para G'=G'' (Pa)	Tensão G'=G'' (Pa)
REF	0	0,253	2959,65	7,476	0,437	2317,651	10,138
REF	40	0,345	1153,18	3,983	0,719	833,449	5,992
REF	80	0,472	1226,21	5,784	0,927	763,018	7,073
REF	120	0,341	2048,65	6,989	0,868	1073,318	9,313
REF	180	0,386	1708,49	6,600	1,578	613,978	9,688
REF	240	0,225	2305,06	5,176	1,471	768,263	11,301
REF NS1	0	0,262	8049,27	21,060	1,037	3367,516	34,936
REF NS1	40	0,360	4171,59	15,019	0,888	2254,132	20,016
REF NS1	80	0,277	8371,08	23,228	0,493	5941,507	29,270
REF NS1	120	0,369	9058,43	33,466	0,387	8745,245	33,856
REF NS1	180	0,164	15531,53	25,475	0,372	10023,295	37,285
REF NS1	240	0,205	15097,88	31,018	0,490	8397,429	41,185
REF NS2	0	0,256	49807,27	127,579	0,808	26611,419	214,942
REF NS2	0	0,369	33929,81	125,240	0,854	21132,640	180,575
REF NS2	40	0,284	30533,26	86,772	0,505	22459,487	113,472
REF NS2	40	0,231	42159,95	97,559	0,780	20095,894	156,685
REF NS2	80	0,279	44277,78	123,379	0,785	24481,427	192,105
REF NS2	80	0,183	36351,99	66,413	0,850	13664,742	116,156
REF NS2	120	0,179	28867,81	51,546	0,902	10769,639	97,157
REF NS2	120	0,266	29464,79	78,368	0,327	25657,168	83,982
REF NS2	180	0,117	91468,76	106,819	0,560	39118,765	218,916
REF NS2	180	0,199	42766,68	84,967	0,614	20902,921	128,358
REF PSA15	0	0,409	2517,31	10,290	0,314	2891,842	9,081
REF PSA15	40	0,514	1252,96	6,435	0,464	1334,279	6,193
REF PSA15	80	0,436	1295,23	5,653	0,595	1097,188	6,532
REF PSA15	120	0,390	1344,50	5,241	0,657	1012,920	6,653
REF PSA15	180	0,344	1891,23	6,509	0,704	1315,682	9,267
REF PSA15	240	0,310	2671,37	8,284	0,564	1944,746	10,963
PSA15 NS1	0	0,482	4791,04	23,071	0,802	3547,064	28,438
PSA15 NS1	40	0,789	2516,19	19,850	1,000	2190,100	21,906
PSA15 NS1	80	0,334	6647,29	22,176	0,605	4752,731	28,777
PSA15 NS1	120	0,304	4022,08	12,218	0,928	2259,008	20,970
PSA15 NS1	180	0,524	5744,56	30,073	0,946	4443,352	42,045
PSA15 NS1	240	0,474	5873,57	27,869	0,608	5149,643	31,334
PSA15 NS2	0	0,439	18886,51	82,875	0,800	14608,411	116,900
PSA15 NS2	40	0,548	12843,50	70,425	0,746	11151,754	83,174

Cont. Tabela C. 1 – Dados de tensão de escoamento provenientes de dados oscilatórios para as metodologias Onset, Último Ponto e  $G'=G''$ .

PASTA	Tempo (min)	Def. Onset (%)	G' Onset (Pa)	Tensão Onset (Pa)	Def. G'=G'' (%)	G' para G'=G'' (Pa)	Tensão G'=G'' (Pa)
PSA15 NS2	80	0,636	11276,82	71,772	0,837	9811,720	82,149
PSA15 NS2	120	0,756	8202,30	62,018	0,763	8170,397	62,355
PSA15 NS2	180	0,491	14183,12	69,618	0,757	11643,000	88,124
REF PSA30	0	0,274	3376,54	9,256	0,321	3120,173	10,001
REF PSA30	40	0,422	1497,20	6,314	0,430	1484,360	6,379
REF PSA30	80	0,368	1693,64	6,238	0,369	1691,936	6,251
REF PSA30	120	0,473	1924,52	9,109	0,449	1985,715	8,907
REF PSA30	180	0,390	2743,74	10,710	0,538	2288,916	12,308
REF PSA30	240	0,508	2949,03	14,970	0,682	2394,505	16,320
PSA30 NS1	0	0,459	4561,04	20,958	1,093	2798,300	30,572
PSA30 NS1	40	0,672	3440,26	23,105	2,518	1540,608	38,787
PSA30 NS1	80	0,525	4669,79	24,493	0,947	3354,120	31,773
PSA30 NS1	120	0,592	3729,35	22,064	1,185	2664,474	31,581
PSA30 NS1	180	0,382	7759,31	29,640	0,991	4931,601	48,850
PSA30 NS1	240	0,375	9387,94	35,160	0,678	6998,830	47,468
PSA30 NS2	0	0,588	12717,89	74,823	1,106	9528,590	105,394
PSA30 NS2	40	0,859	7064,47	60,667	0,861	7058,347	60,767
PSA30 NS2	80	0,273	29117,16	79,354	0,588	20569,821	120,851
PSA30 NS2	120	0,523	18500,11	96,808	0,813	14838,769	120,700
PSA30 NS2	180	0,720	11522,00	82,929	0,843	10686,580	90,117

