

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Reologia de pasta de cimento
com aditivos superplastificante e modificador de viscosidade**

Roberta Moraes Martins

Maio de 2011

Itajubá-MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Roberta Moraes Martins

Reologia de pasta de cimento
com aditivos superplastificante e modificador de viscosidade

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Não-metals

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Faria
Bombard

Maio de 2011
Itajubá-MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Reologia de pasta de cimento
com aditivos superplastificante e modificador de viscosidade

Autor (a): Roberta Moraes Martins

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roy Edward Bruns – Instituto de Química / UNICAMP

Dr. Hans Michael Petri – REOTERM / PRECITECH

Prof. Dr. Rossano Gimenes – ICE / UNIFEI

Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard – ICE / UNIFEI

Maio de 2011

Itajubá-MG

Dedicatória

À minha amada família e ao meu noivo.

Agradecimentos

A Deus por ter me iluminado durante toda essa caminhada, dando-me força para enfrentar as dificuldades, humildade para reconhecer e corrigir os erros e sabedoria para agradecer e obter as conquistas.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Antonio José Faria Bombard, pela competência, dedicação, paciência, amizade e o exemplo de profissional que desejo ser.

Aos Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares e Prof. Dr. Rero Marques Rubinger, por ter me aceito no Curso, por acreditar, por incentivar, meu muito obrigado!

Ao Prof. Luciano Floriano Barbosa pelo dias subtraídos de sua família para o auxílio dos meus ensaios em laboratório, até nos sábados, domingos e feriados. Seus valiosos conselhos e análises. Meu muito obrigado.

Aos amigos, Rogéria Maria, Juvêncio Bezerra L. Junior, José Luiz Gonçalves, Celso A. da Silveira, Aldo de Oliveira S., Adriana Diacenco, Nicole Parreira, Pedro D. Antunes, Glauber Luz, Tarcísio, Suélem, Marcos Antunes, pelo permanente incentivo, colaboração, amizade, momentos de lazer e inesquecível convívio profissional.

Aos Professores da FEPI - Centro Universitário de Itajubá, Prof^a. Cidélia Maria Barbosa Lima e ao Reitor Erwin Rolf Mádisson Junior, pelo apoio, e o empréstimo da infra-estrutura da FEPI, biblioteca, seus laboratórios, etc. Sem vocês o trabalho experimental não seria possível, meu muito obrigado.

A Mahle Comp. De Motores do Brasil pelos dispositivos doados, muito obrigado.

A BASF pela doação dos aditivos, muito obrigado.

Ao Prof^o Barca e os funcionários da ferramentaria do IEM pela ajuda prestada.

Ao Prof^o. Banfill, pelo dimensional da ferramenta, muito obrigada.

A Prof^a. Tânia do IRN, pelos equipamentos emprestados, muito obrigada.

Aos Prof. Dr. Pedro Balastrassi e Prof. Dr. Anderson Paulo de Paiva, pelo apoio na análise estatística, muito obrigado.

Ao Instituto de Ciências Exatas da UNIFEI, representado pelos seus dedicados Professores e Funcionários, pela oportunidade que me concedeu na realização deste trabalho, e aos amigos desse Instituto, pelo convívio profissional.

À CAPES, através do programa de bolsas, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Kátia e Robson, aos meus irmãos Marcela, Bruno e Ana Luisa, e meus sobrinhos Gabriel e Lucas, pelo amor, dedicação e que sempre me incentivaram na formação e no desenvolvimento cultural.

Ao meu noivo Juvêncio, pelo carinho, paciência e ajuda nesta formação.

Apaixone-se pelo conhecimento.

Obrigado meu Deus!

Resumo

Martins, R M. (2011). *Reologia da pasta de cimento com aditivos superplastificante e modificador de viscosidade.* Itajubá, 115 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Treze pastas de cimento, mantendo uma relação constante de água para cimento, $a/c=0,30$, com diferentes dosagens de 2 aditivos foram preparadas. Um dos aditivos é do tipo superplastificante (um polímero de éter policarboxílico modificado), e foi estudado na faixa de 0,14% a 1% p/p (sobre o peso de cimento). O segundo aditivo é um modificador de viscosidade (uma dispersão aquosa de nanossílica), e foi testada na faixa de 0,5% a 3% p/p (sobre o peso do cimento). Os resultados de reometria oscilatória e rotacional, bem como resultados de teste de abatimento modificado e tempo de escoamento no funil de Marsh, das treze formulações, foram avaliadas por metodologia de superfície de resposta, procurando uma dosagem ótima, com redução da viscosidade, sem perda da trabalhabilidade da pasta. Encontrou-se uma dosagem ótima com 0,4% p/p de superplastificante (aditivo1) e 2,8% p/p do aditivo modificador de viscosidade que proporciona uma pasta com um quinto da viscosidade da amostra controle (pasta de cimento sem qualquer aditivo), mas com um abatimento aceitável. Os aditivos não afetaram a resistência à compressão dos corpos de prova das trezes pastas (média de 48 MPa, após 28 dias de cura), em comparação ao controle.

Palavras-chave

Reologia de pasta de cimento; Aditivos; Planejamento experimental; Superfície de resposta; Reologia.

Abstract

Martins, R M. (2011). Rheology of fresh cement paste with superplasticizer and nanossílica admixtures. Itajubá, 115 p. Master Science Dissertation. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Thirteen cement pastes, keeping the water/cement ratio at $w/c = 0.30$, with different amounts of two admixtures were prepared. A superplasticizer (modified polycarboxylic ether polymer) was studied in the range 0.14% - 1.00% w/w (over cement weight), while a viscosity-modifying admixture (nanosilica aqueous dispersion) was tested in 0.50% - 3.00% range (over cement). Oscillatory and steady shear rheometry, as well as results of modified slump test and Marsh funnel flow time; of thirteen formulations were evaluated by response surface methodology, looking for the optimum recipe, which reduce the viscosity, keeping the paste workability. It was predicted that a formulation with 0.4% w/w of superplasticizer and 2.8% w/w of viscosity-modifying admixture will provide a paste with a fifth of the viscosity of control (cement paste without any admixture), but with an acceptable slump. The admixtures did not affect the compression strength (48 MPa average, after 28 days), compared with the control.

Key words

Rheology of paste cement; admixtures; Design of experiment; Response surface methodology; Rheology.

Sumário

Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	Vii
Lista de equações	Vii
Lista de abreviaturas e Símbolos	Viii
1.Introdução	1
2.Revisões Bibliográficas	3
2.1 O Cimento Portland	3
2.1.1 Processo de Fabricação	3
2.1.2 Tipos de cimentos Portland	5
2.1.3 Cimento composto de escoria	6
2.2 Pasta de cimento	7
2.3 Reologia dos materiais cimentícios	11
2.3.1 Tensão de cisalhamento	12
2.3.2 Taxa de cisalhamento	12
2.3.3 Viscosidade	12
2.3.4 Tipos de fluidos	13
2.3.5 Comportamento reológico da pasta de cimento	14
2.3.6 Viscoelasticidade	15
2.4. Técnica de caracterização reológica	16
2.4.1 Teste de abatimento modificado	16
2.4.2 Modos de operação do equipamento Reômetro	17
2.4.2.1 Reômetro em regime oscilatório	18
2.4.2.2 Reometria em regime rotacional ou permanente	20
2.4.3 O Funil de Marsh	21
2.5 Aditivos	22
2.5.1 Superplastificante	23
2.5.2 Modificador de viscosidade	26
2.6 Planejamento experimental DOE	28
2.6.1 Planejamento CCD	28
2.7 Metodologia de superfície de resposta	31
3.Objetivo	34

4. Materiais e métodos	35
4.1 Planejamento CCD	36
4.2 Materiais utilizados	38
4.3 Procedimento experimental	39
4.4 Ensaio de reometria	40
4.4.1 Ensaio de reometria oscilatório	41
4.4.2 Ensaio de reometria rotacional	42
4.5 Ensaio do Funil de Marsh	44
4.6 Ensaio de slump test modificado	45
4.7 Ensaio mecânico	46
4.8 Metodologia de superfície de resposta RSM	48
5. Resultados e Discussões	49
5.1 Planejamento estatístico	49
5.2 Ensaio de resistência	52
5.3 Ensaio de abatimento modificado	53
5.4 Ensaio do Funil de Marsh	58
5.5 Ensaio no Reômetro	59
5.5.1 Reometria oscilatória	59
5.5.1.2 Tensão de escoamento em modo oscilatório e o Abatimento	70
5.5.2 Reometria em modo rotacional	72
5.5.2.1 Viscosidade Aparente, ensaio de Abatimento e ensaio no funil de Marsh	82
5.6 Metodologia de superfície de resposta	84
5.6.1 Viscosidade plástica (modo rotacional)	86
5.6.2 Tensão de escoamento (modo oscilatório)	89
6. Conclusões	93
7. Bibliografia	94
Anexo I	97
Anexo II	98
Anexo III	99

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Processo de fabricação do cimento Portland.	4
Figura 2.2 – Hidratação da pasta de cimento	7
Figura 2.3 – Concreto auto-adensável	9
Figura 2.4 – Argamassa projetada	9
Figura 2.5 – Revestimento de poço de petróleo	9
Figura 2.6 – Concreto protendido	9
Figura 2.7 - Fluxo entre duas placas paralelas	11
Figura 2.8 - Curvas de tensão de escoamento de fluidos newtoniano e não newtonianos em função da taxa de cisalhamento	13
Figura 2.9 - Curvas de fluidos com comportamento tixotrópico e reopético	15
Figura 2.10 - Ensaio de abatimento do tronco de cone	16
Figura 2.11 – Ensaio do abatimento modificado	17
Figura 2.12 - (fig esq) Lei de Hooke – mola, e (fig dir) lei de Newton	18
Figura 2.13 - Representação de uma função tensão de cisalhamento τ_{xy} aplicada pelo reômetro e a função deformação do material γ , defasadas por um ângulo $\delta = 90^\circ$ (fluido puramente viscoso) a uma frequência de oscilação ω .	19
Figura 2.14 - funil de Marsh e dimensional do funil	21
Figura 2.15 - Cadeias do éter policarboxílico	25
Figura 2.16 - Repulsão eletrostática e estérica dos policarboxílicos	25
Figura 2.17 - Níveis dos fatores do planejamento composto central	29
Figura 4 - Fluxograma dos ensaios com as pastas de cimento.	35
Figura 4.1 - Interação entre os Fatores A (aditivo 1) e B(aditivo 2), com quintuplicatas no ponto central.	36
Figura 4.2 - Misturador da Black & Deck	39
Figura 4.3 - Copo cilíndrico em PVC	39
Figura 4.4 - Reômetro (Anton Paar)	40
Figura 4.5 - Geometria (espinha de peixe).	40
Figura 4.6 - Módulo elástico e viscoso [Pa] em função do torque [mNm].	41
Figura 4.7 - Curva módulo elástico e viscoso [Pa] em função da deformação [%].	42
Figura 4.8 - Curva de torque [mNm] em função da velocidade [1/mim].	43
Figura 4.9: Curva de viscosidade em função da velocidade.	43
Figura 4.10: Ajuste linear da curva de retorno da viscosidade em função da velocidade.	43
Figura 4.11 - Conjunto funil com suporte, proveta e haste.	44
Figura 4.12 - Ensaio do abatimento modificado na pasta de cimento.	46
Figura 4.13 - Mistura da pasta e aditivos	47
Figura 4.14 - Moldes cilíndricos	47
Figura 4.15 - Amostras curadas “secas”.	47

Figuras 4.16 - Tanque de cura.	47
Figura 4.17 - Ensaio de rompimento à compressão dos corpos de prova.	47
Figura 5.1 -Planejamento experimental das pastas de cimento, com os pontos de dosagens.	49
Figura 5.2- Resistência a compressão de todas as amostras após 28 dias.	52
Figura 5.3.- Abatimento da amostra 0 (controle) sem aditivos.	53
Figura 5.4. Abatimento da amostra 1. Dosagem de 0,286% do aditivo1 e 0,857% do aditivo 2.	53
Figura 5.5: Abatimento da amostra 2 Dosagem de 0,857% do aditivo 1 e 0,857% do aditivo 2.	54
Figura 5.6. Abatimento da amostra 3. Dosagem de 0,286% do aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2.	54
Figura 5.7. Abatimento da amostra 4. Dosagem de 0,86% do aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2.	55
Figura 5.8. Abatimento da amostra 5. Dosagem de 0,143% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2	55
Figura 5.9 - Amostra 6. Dosagem de 1% do aditivo1 e 1,75% do aditivo 2.	56
Figura 5.10 - Amostra 7.Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 0,5% do aditivo 2.	56
Figura 5.11 - Amostra 8.Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 3% do aditivo 2.	56
Figura 5.12 - Abatimento da amostra 9.Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2.	57
Figura 5.13 - Abatimento da amostra 10.Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2.	57
Figura 5.14 - Abatimento da amostra 11.Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2.	57
Figura 5.15 - Abatimento da amostra 12.Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2.	57
Figura 5.16 - Abatimento da amostra 13.Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2.	57
Figura 5.17: Módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da deformação [%] da mesma amostra ensaiada duas vezes.	59
Figura 5.18. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 0 (controle).	60
Figura 5.19. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 0 (controle).	60
Figura 5.20. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 1.	61
Figura 5.21. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 1.	61
Figura 5.22. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 2.	62
Figura 5.23. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a	62

amostra 2.	
Figura 5.24. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 3.	63
Figura 5.25. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 3.	63
Figura 5.26. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 4.	64
Figura 5.27. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 4.	64
Figura 5.28. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 5.	65
Figura 5.29. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 5.	65
Figura 5.30. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 6.	66
Figura 5.31. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 6.	66
Figura 5.32. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 7.	67
Figura 5.33. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 7	67
Figura 5.34. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 8	68
Figura 5.35. Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para a amostra 8.	68
Figura 5.36. Curvas do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para as amostras 9, 10, 11,12 e 13 (quintuplicatas).	69
Figura 5.37. Curvas do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mNm] para as amostras 9, 10, 11,12 e 13 (quintuplicatas).	69
Figura 5.38: Módulos elástico [Pa] em função do torque [mNm], das amostas 0, 1, 3, 5 e 8 e seus abatimentos.	70
Figura 5.39: Módulos elástico [Pa] em função do torque [mNm], das amostas 2, 4, 6 e 7 e seus abatimentos.	70
Figura 5.40: Módulos elástico [Pa] em função do torque [mNm], das amostas quintuplicatas 9, 10, 11, 12 e 13 e seus abatimentos.	71
Figura 5.41. Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/mim) da amostra 0.	72
Figura 5.42. Curva de Viscosidade (Pa.s) em função da Taxa de cisalhamento (1/mim) da amostra 0.	72

Figura 5.43. Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/mim) da amostra 1	73
Figura 5.44. Curva de Viscosidade (Pa.s) em função da Taxa de cisalhamento amostra 1 (1/mim) da amostra 1.	73
Figura 5.45. Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/mim). amostra 2	74
Figura 5.46 .Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim). amostra 2	74
Figura 5.47.Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/min). amostra 3	75
Figura 5.48. Curva da viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim). amostra 3	75
Figura 5.49. Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/mim) amostra 4.	76
Figura 5.50 .Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim) amostra 4.	76
Figura 5.51. Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/mim) amostra 5.	77
Figura 5.52. Curva da viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim) amostra 5.	77
Figuras 5.53. Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/mim) amostra 6.	78
Figura 5.54. Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim) amostra 6.	78
Figura 5.55. Curva de torque (mNm) em função da velocidade (1/mim) amostra 7.	79
Figura 5.56. Curva de viscosidade (Pa. s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim) amostra 7.	79
Figuras 5.57. Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/mim) amostra 8.	80
Figura 5.58.Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim) amostra 8.	80
Figura 5.59. Curva de torque (mNm) em função da velocidade angular (1/mim) réplicas.	81
Figura 5.60.curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/mim) réplicas.	81
Figura 5.61: Viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] das amostras 0, 1, 3, 5 e 8 e seus abatimentos.	82
Figura 5.62: Viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] das amostras 2, 4, 6 e 7 e seus abatimentos.	82
Figura 5.63: Viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] das amostras quintuplicatas 9, 10, 11, 12 e 13 e seus abatimentos	83
Figura 5.64 - Resíduos para viscosidade plástica.	88
Figura 5.65 – Resíduos para tensão de escoamento em modo oscilatório.	91
Figura 5.66 – Contorno de tensão de escoamento em função dos teores de aditivos 1 e 2.	92

Lista de Tabelas

Tabela 01: Nomenclatura dos tipos de cimentos portland [7]	5
Tabela 02. Exigências do cimento portland composto de escória de acordo com NBR 11578	6
Tabela 03. Características técnicas do superplastificante [32]	24
Tabela 04. Características técnicas do modificador de viscosidade [37].	27
A tabela 05: Modelo do planejamento de dosagem gerada pelo programa.	30
Tabela 06: Dosagens dos aditivos na pasta de cimento.	37
Tabela 07: Planilha do projeto experimental para as respostas	48
Tabela 08: Planejamento das 9 amostras com diferentes teores de aditivos, com quintuplicata no ponto central em pontos cardeais.	50
Tabela 09: Tempos de escoamento no ensaio do funil de Marsh.	58
Tabela 10: Valores do módulo elástico, módulo viscoso e tensão de escoamento para as amostras quintuplicatas.	69
Tabela 11: Valores da tensão inicial (mínima), tensão de escoamento e viscosidade para as amostras quintuplicatas	81
Tabela 12: Pastas de cimento controle e aditivadas. Respostas do reômetro (oscilatório e rotacional), abatimento e funil de Marsh.	85
Tabela 13: Coeficientes de regressão estimados para <u>viscosidade plástica</u> , empregando variáveis codificadas.	87
Tabela 14: Análise da variância para viscosidade plástica das 13 pastas aditivadas	87
Tabela 15: Coeficientes de regressão, do modelo linear + interação para tensão de escoamento (oscilatório), em variáveis codificadas.	89
Tabela 16: Análise da variância para tensão de escoamento (modo oscilatório) das 13 pastas aditivadas.	90

Lista de Equações

Equação [1] Tensão de cisalhamento	12
Equação [2] Taxa de cisalhamento ou taxa de deformação	12
Equação [3] Viscosidade	12
Equação [4] Modelo de Bingham	17
Equação [5] Teste de abatimento modificado	19
Equação [6] Lei de Hooke	19
Equação [7] Função para deformação	19
Equação [8] Função para tensão	19
Equação [9] Função caráter viscoelástico	19
Equação [10] Módulo elástico ou de armazenagem	20
Equação [11] Módulo viscoso ou de perda	20
Equação [12] Tempo de escoamento é proporcional à viscosidade	22
Equação [13] Função linear dos fatores	31
Equação [14] Função linear + quadrados dos fatores	31
Equação [15] Função linear + interação dos fatores	32
Equação [16] Função quadrático completo	32
Equação [17] Variância	32
Equação [18] Análise residual	32
Equação [19] Coeficiente de determinação (R ²)	32
Equação [20] Soma quadrática do resíduo	33
Equação [21] Falta de ajuste	33
Equação [22] Modelo de ajuste quadrático da viscosidade plástica, com o teor de aditivo 1.	88
Equação [23] Modelo de ajuste linear + interação da τ escoamento, em modo oscilatório, com teores dos aditivos 1 e 2.	90

Lista de abreviaturas e símbolos

CP – cimento Portland

a/c: Relação água - cimento

Anova: Análise de variância

MSR = Metodologia de superfície de resposta

Ho: Hipótese nula

H1: Hipótese alternativa

rpm: rotação por minuto

NBR – Norma Brasileira Registrada

NM – Norma Mercosul

NF= Norma francesa

EN = Norma européia

ACI = Instituto americano de concreto

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

Pa = Pascal

kPa= kilo Pascal

MPa= Mega Pascal

C-S-H= Silicato de cálcio hidratado.

PVC= cloreto de polivinila

VEL= viscoelasticidade linear

mNm= mili Newton metro

Aditivo 1= Superplastificante a base de cadeias de éter policarboxílico.

Aditivo 2= Modificador de viscosidade a base de nanossílica aquosa amorfa

SP= Superplastificante

P = Plastificante

NS =Modificador de viscosidade

p/p = peso por peso

cp.s = centipoise segundos

ω = Velocidade angular s^{-1}

δ = defasagem do ângulo

η plástica = Viscosidade plástica

τ esc: Tensão de escoamento

τ mim: (mínima / inicial), é a primeira ponto de medida, o primeiro registro de tensão feita pelo reômetro.

1. Introdução

O estudo da reologia da pasta de cimento é importante para posteriormente se aplicar em concretos e argamassas.

A pasta de cimento é uma mistura de cimento e água.

Para os diferentes tipos de materiais de construção civil (concretos, argamassas, fibrocimento, etc.) e suas aplicações (injeção, bombeamento, spray, extrusão, etc.) é essencial o estudo reológico para determinarmos as características específicas para cada aplicação. Por exemplo: Quando tratamos de argamassas ela deve aderir bem ao substrato (parede ou piso), se seu comportamento reológico for mais fluido, a argamassa não irá aderir ao substrato e escorrerá. Já em concreto, é necessário certa fluidez, para possibilitar o bombeamento do concreto e fazer com que ele percorra toda a forma (molde) e preencha todos os espaços entre as armaduras (aço, ferragem).

Uma vez identificadas todas as propriedades requeridas para cada situação, resultará em economia e durabilidade.

A água tem uma função muito importante na reologia desses materiais, pois possui duas funções: uma química, que consiste em produzir as reações de hidratação; e outra física, onde modifica determinadas características reológicas ao material para sua manipulação. A dosagem é controlada por norma, pois o excesso de água causa redução da resistência mecânica desses materiais. Esses materiais têm função estrutural, ou seja, de suportar cargas.

Para melhorar a reologia desses materiais, e atender uma trabalhabilidade, que para um tipo de aplicação deve ser um material mais viscoso e em outras aplicações devem ser menos viscosos, produtos químicos, chamados de aditivos foram elaborados para melhorar não só características no estado fresco como também no estado endurecido.

Os aditivos são dosados de acordo com o fabricante, mas todos os fabricantes sugerem que se realizem testes em laboratórios, pois para cada tipo de cimento haverá uma eficiência.

Entretanto, os usos destes aditivos podem criar problemas, tais como: grande perda de fluidez, enrijecimento precoce ou o atraso, excessiva incorporação de ar.

Alguns destes problemas podem ser associados à incompatibilidade entre o aditivo e o cimento utilizados, ou na dosagem excessiva, resultando no aumento do custo.

O uso de superplastificante pode causar segregação em altas dosagens, então combinamos o superplastificante com um modificador de viscosidade, em uma faixa de dosagem mínima e máxima conforme recomendação do fabricante.

Os ensaios empíricos de dosagens do aditivo no material e os ensaios de resistência à compressão são muitos e demandam de um longo tempo, lembrando que as amostras levam 28 dias para atingirem a idade para rompimento mecânico, exigindo que o pesquisador, dedique muito tempo com os estudos das normas e para execução dos ensaios experimentais.

Usamos as ferramentas Planejamento de Experimentos (DOE), e metodologia de superfície de resposta, que nos fornecem [39,40]:

- redução do número de experimento, poupando tempo e material;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, interação de seus efeitos;
- melhorar a confiabilidade dos resultados;
- em etapas iniciais de pesquisa, realizar experimentos exploratórios;
- variáveis que influem mais em um processo com número reduzido de ensaios;
- representação através de modelos matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Assim neste trabalho foram analisados dois tipos de aditivos em diferentes combinações na pasta de cimento, analisando o comportamento reológicos, comparando diferentes equipamentos, como o Reômetro, Funil de Marsh e teste do abatimento modificado [1], e através da superfície de resposta encontrar uma dosagem ótima dos aditivos, para diferentes aplicações, onde atenderão os parâmetros reológicos desejáveis para uma fácil aplicação, sem perda de trabalhabilidade.

2. Revisões bibliográficas

2.1. O Cimento Portland

A palavra cimento vem do latim CAEMENTU. A origem do cimento nasceu há cerca de 4.500 anos.

O Cimento Portland é definido como um material pulverulento, aglomerante hidráulico, composto por silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio que em contato com a água hidrata-se e depois de endurecido não se decompõe, mesmo com nova presença de água [2].

O cimento portland é um Aglomerante hidráulico, obtido pela moagem de clínquer Portland, recebendo a adição de uma ou mais formas de sulfato de cálcio [3].

O clínquer é uma mistura de silicato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, silicato bicálcico $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, aluminato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, Ferroaluminato tetracálcico $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ [5].

O cimento Portland anidro é um pó cinza que consiste de partículas angulares de tamanho entre 1 e 50 μm .

2.1.1 Processo de Fabricação

O clínquer normalmente tem uma composição na região de 67% CaO (Cal) que vem do calcário, 22% sílica (SiO_2), 5% de alumina (Al_2O_3), 3% de óxido de ferro (Fe_2O_3) que vem da argila, e 3% de outros componentes, e, normalmente, contém quatro fases principais, chamados alita, belita, aluminato e ferrita [4].

O processo de fabricação do cimento Portland consiste, na extração da matéria-prima; britagem do calcário no britador para ficar em tamanhos menores e misturá-lo a argila. Em seguida, é destinado a depósitos apropriados, de onde são processados segundo duas linhas de operação: via Úmida e via seca. A figura 1 apresenta o processo de fabricação do cimento portland.

Via seca:

Por ser mais econômica é o processo mais adotado pelas fábricas no Brasil. No processo de via seca, a matéria prima é conduzida a uma estufa, após secos, os materiais argilosos e calcários são conduzidos a moinhos de bolas conjugados com separadores de peneira, ou ciclones, cuja ação é reduzir os grãos em pequenos tamanhos e em uma mistura homogênea, armazenada em silos onde aguarda o momento de ser conduzida ao forno para a queima.

Via úmida:

A argila é misturada em água, formando uma lama espessa.

O calcário é britado e guardado em silo; o calcário é misturado à lama de argila e conduzida para o moinho de bola, resultando os grãos de calcário em suspensões na lama, e bombeada para o silo aguardando o momento de ser conduzida ao forno para a queima [4].

Nessas etapas os dois processos se encontram. O forno é constituído de um longo tubo de chapa de aço, revestido internamente com material refratário, girando lentamente em torno do seu eixo, levemente inclinado, tendo na extremidade baixa o aquecimento, e na extremidade superior a adição do cru ou seja (calcário em suspensão na lama) .

O forno rotativo atinge cerca de 1450 °C, temperatura necessária às reações químicas de formação do clínquer. Ao sair do forno, o clínquer é resfriado para manter as características físico-químicas e destinado a silos a espera da moagem.

O clínquer é levado ao moinho de bola de aço, o mesmo é moído juntamente com uma parcela de gipsita, que age como retardador de pega.

O resultado desta última moagem é o cimento pronto, que são estocados em silos, para ser comercializado [4], [2].



Figura 2.1: Processo de fabricação do cimento Portland [4].

2.1.2 Tipos de cimentos Portland

Na fabricação do cimento, diferentes tipos de adição são incorporados ao clínquer a fim de dar origem a vários tipos de cimento Portland para atender necessidades específicas como durabilidade, resistência mecânica, etc.

As adições no cimento resultam em: benefícios econômicos, ambientais, melhora das propriedades do concreto no estado fresco e endurecido, etc.

Os tipos de cimento padronizados pela ABNT são exibidos na Tabela 01.

Tabela 01: Nomenclatura dos tipos de cimentos portland [7].

Nome técnico		Sigla	Classe (MPa)	Identificação do tipo e classe
Cimento Portland Comum (NBR 5732)	Cimento Portland comum	CP I	25	CP I - 25
			32	CP I - 32
			40	CP I - 40
	Cimento Portland comum com adição	CP I - S	25	CP I -S- 25
			32	CP I -S- 32
			40	CP I -S-40
Cimento Portland Composto (NBR 11578)	Cimento Portland composto com escória	CP II E	25	CP II-E - 25
			32	CP II-E - 32
			40	CP II-E - 40
	Cimento Portland composto com pozolana	CP II Z	25	CP II-Z - 25
			32	CP II-Z - 32
			40	CP II-Z - 40
	Cimento Portland composto com filler	CP II F	25	CP II-F - 25
			32	CP II-F - 32
			40	CP II-F - 40
Cimento Portland de alto-forno (NBR 5735)		CP III	25	CP III - 25
			32	CP III - 32
			40	CP III - 40
Cimento Portland pozolânico (NBR 5736)		CP IV	25	CP IV-25
			32	CP IV-32
Cimento Portland de alta resistência (NBR 5733)		CP V ARI	-	CP V-ARI
Cimento Portland resistente a sulfatos (NBR 5737)			25	Siglas e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo RS. Ex: CP II-F-32 RS
			32	
			40	
Cimento Portland de baixo calor de hidratação (NBR 13116)			25	Siglas e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC. Ex: CP II-F-32 BC
			32	
			40	
Cimento Portland branco (NBR 12989)	Cimento Portland branco estrutural	CPB	25/32/40	CPB-25 / CPB-32/ CPB- 40
	Cimento Portland branco não estrutural	CPB	-	-
Cimento para poços petrolíferos (NBR 9831)		CPP	G	CPP - classe G

2.1.3 Cimento Portland composto com escória

O CII-E-32, como comercialmente é chamado, é um aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland e escória granulada de alto-forno, moídos em conjunto ou em separado. A escória é um subproduto do tratamento de minério de ferro, obtido sob forma granulada por resfriamento brusco, constituído em sua maior parte de silicatos e aluminossilicatos de cálcio [5].

Tabela 02. Exigências do cimento portland composto de escória de acordo com NBR 11578.

Teores dos componentes do cimento Portland composto				
Componentes (% em massa)				
Sigla	Classe de resistência	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material carbonático
CII -E	32	94 - 56	6 - 34	0 - 10
Exigências químicas				
Determinações químicas		Limites (% da massa)		
Resíduo insolúvel (RI)		≤ 2,5		
Perda ao fogo (PF)		≤ 6,5		
Óxido de magnésio (MgO)		≤ 6,5		
Trióxido de enxofre (SO ₃)		≤ 4,0		
Anidrido carbônico (CO ₂)		≤ 5,0		
Exigências físicas e mecânicas				
Características e propriedades		Unidade	Limites de classe 32	
Finura Resíduo na peneira 75µm		%	≤ 12,0	
Área específica		m ² /kg	≥ 260	
Tempo de início de pega		h	≥ 1	
Expansibilidade a quente		mm	≤ 5	
Resistência 3 dias de idade		MPa	≥ 10,0	
Resistência 7 dias de idade		MPa	≥ 20,0	
Resistência 28 dias de idade		MPa	≥ 32,0	

2.2 Pasta de cimento

Em química do cimento, o termo hidratação significa a transformação que ocorre quando um cimento anidro ou alguns de seus constituintes é misturado com a água, gerando produtos que resultam na pega e endurecimento [3].

A hidratação do cimento Portland ocorre quando o cimento entra em contato com a água, logo temos a pasta de cimento.

A reação entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxila e resulta na formação de cristais aciculares de um sulfoaluminato de cálcio hidratados, também chamados de etringita [2].

A figura 2.2 encontra-se a apresentação básica do processo de hidratação da pasta de cimento.

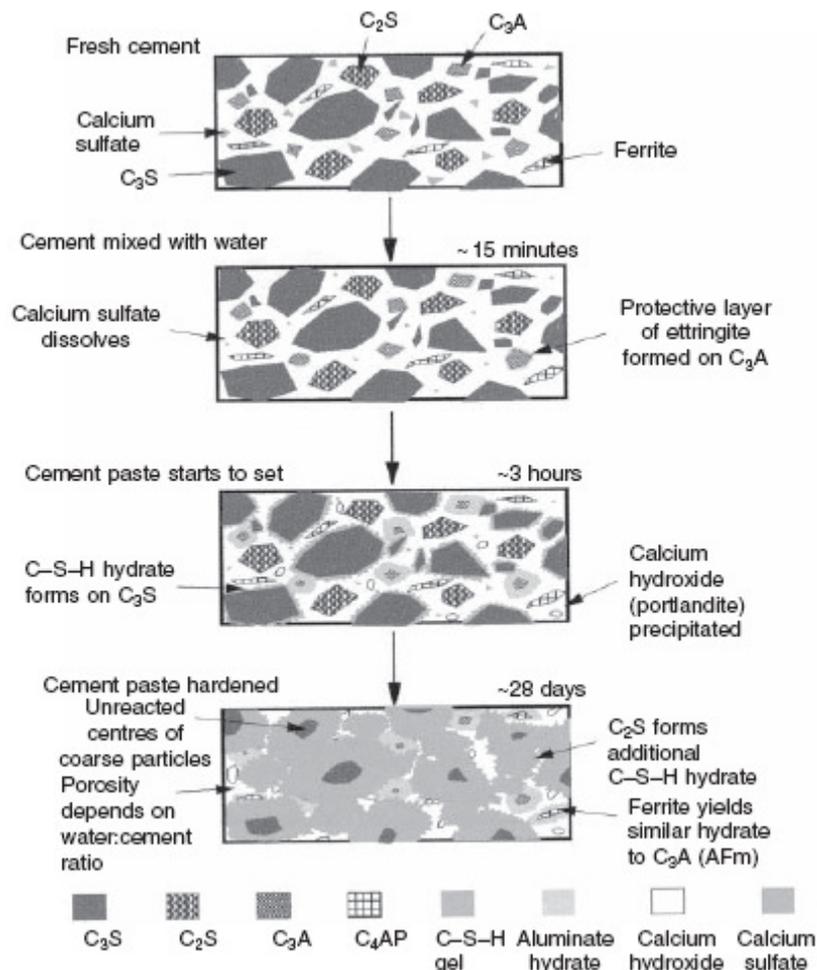


Figura 2.2: Ilustração simplificada da hidratação da pasta de cimento. [8]

A pasta de cimento é composta por quatro fases sólidas. São elas: o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (Portlandita), sulfoaluminatos de cálcio (etringita) e grãos de clínquer não hidratados.

a) Silicato de cálcio hidratado

A fase silicato de cálcio hidratado, abreviada para C-S-H, constitui de 50 % a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratado. O silicato de cálcio hidratado é também conhecido por tobermorita.

b) Hidróxido de cálcio

Os cristais de hidróxido de cálcio constituem 20% a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada. É também chamado de portlandita.

c) Sulfatoaluminatos de cálcio

Os sulfatoaluminatos de cálcio ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida e, desempenham papel menor nas relações estrutura-propriedade. Durante os primeiros estágios de hidratação a relação iônica sulfato/alumina da solução favorece a formação de trissulfato hidratado, conhecido com etringita.

d) Grãos de clínquer não hidratado

Dependendo da distribuição do tamanho das partículas de cimento anidro e do grau de hidratação, alguns grãos de clínquer não hidratados podem ser encontrados na estrutura na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação [2].

A relação água / cimento (a/c) é de grande importância no estudo da pasta de cimento, pois o excesso de água compromete as propriedades mecânicas e reológicas.

A maioria dos investigadores parecem ter concordado com a observação de que a hidratação completa não pode ocorrer se a relação a/c for abaixo de um valor na região de 0,38, mas já houve estudos onde relataram que a hidratação foi completa em uma pasta com $a/c = 0,22$, e talvez uma investigação mais aprofundada pode ser necessária [4].

Um dos problemas encontrado nos materiais cimentícios, é que para atendermos uma relação a/c baixa e ganhar resistência, obtemos a perda da trabalhabilidade.

De acordo com a ASTM C-125 a trabalhabilidade pode ser definida como “a propriedade que determina o esforço necessário para manipular uma quantidade de concreto fresco com uma perda mínima de homogeneidade”, sendo que, o termo manipular inclui todas as operações no estado fresco como lançamento, adensamento e acabamento do material.

A trabalhabilidade é uma propriedade do concreto recém misturado que determina a facilidade e a homogeneidade com a qual o material pode ser misturado, lançado, adensado e acabado [9].

A trabalhabilidade é um termo usado na engenharia civil em que classificamos os concretos em fácil de aplicar, manusear ou bombear. Sabendo que essa definição é usada para concreto [10] [11], estendemos essa definição aos materiais cimentício. Consideramos que a trabalhabilidade é a capacidade de se trabalhar com um material, onde esse termo poderá ser mais compreendido em parâmetros reológicos. Uma vez que esse termo, não quantifica o material, e sim qualificar. Por exemplo: deixando de lado os materiais cimentícios e pensando no caso da argila. Em uma olaria, onde se fabrica tijolos, a argila é misturada com água e deve apresentar uma “trabalhabilidade” para ser moldada. Se a argila estiver “mole” demais, ou seja, com uma baixa viscosidade, ao ser retirado do molde, ela perderá sua forma, escoando pela superfície; se for “dura” de mais, ou seja, muito viscosa, o manuseio e a moldagem serão comprometidos, gerando espaços vazios no interior do molde. Então o termo Trabalhabilidade, pode ter nascido para classificar o concreto, mas também qualifica diversos materiais.

A pasta de cimento é aplicada na confecção de concreto auto-adensável (figura 2.3), em argamassa projetada (figura 2.4), em concreto protendido (figura 2.5), em revestimento de poços de petróleo (figura 2.6), etc.



Figura 2.3: Concreto auto-adensável [48]



Figura 2.4: argamassa projetada [49]



Figura 2.5: revestimento de poço de petróleo [51]

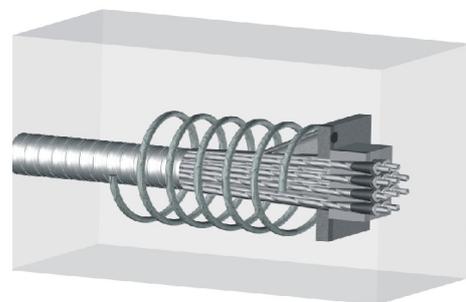


Figura 2.6: Concreto protendido [50]

As imagens representam diferentes comportamentos físicos para atender suas aplicações. Na figura 2.3, o concreto auto-adensável tem um comportamento mais líquido, ou seja, baixa viscosidade, para que o material preencha toda área; na figura 2.4, a argamassa projetada deve ter baixa viscosidade para bombear, mas boa aderência para que fixe no substrato, caso contrário, escorrerá; na figura 2.5, no revestimento de poços, a pasta deve ter baixa viscosidade para ser bombear até o fundo do poço e alta tensão de escoamento, para que a pasta ao atingir o fundo do poço, consiga subir até a superfície do tubo de revestimento; na figura 2.6, o concreto protendido mais viscoso devido a baixa dosagem de água.

A trabalhabilidade é uma propriedade composta de pelo menos dois componentes principais: fluidez, que descreve a facilidade de mobilidade do concreto fresco; e a coesão, que descreve a resistência à exsudação ou à segregação [2]. Componentes estas que envolve o estudo reológico desses materiais e uma tentativa de quantificar essa tal trabalhabilidade para as diferentes aplicações.

2.3 Reologia dos materiais cimentícios

A reologia é o ramo da física que estuda com a mecânica de corpos deformáveis. A palavra reologia vem do grego *RHEOS* que significa *escoamento, fluxo* e *LOGOS* que significa *estudo, conhecimento*. Portanto, Reologia é a ciência que estuda a deformação e/ou fluxo dos materiais, submetidos a uma tensão [14]. O material pode estar no estado gasoso, líquido ou sólido.

Os principais parâmetros para estudo da reologia são: tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e tempo [12, 13].

O estudo da deformação em fluidos pode ser compreendido pelo conceito de viscosidade introduzido por Isaac Newton em 1687. Considerando duas placas paralelas de área “A”, uma estacionária e outra em movimento, e entre elas um fluido, a relação diretamente proporcional entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento para manter a placa móvel com velocidade constante é definida como viscosidade. A figura 2.7 esquematiza a deformação do fluido [12 - 16; 27].

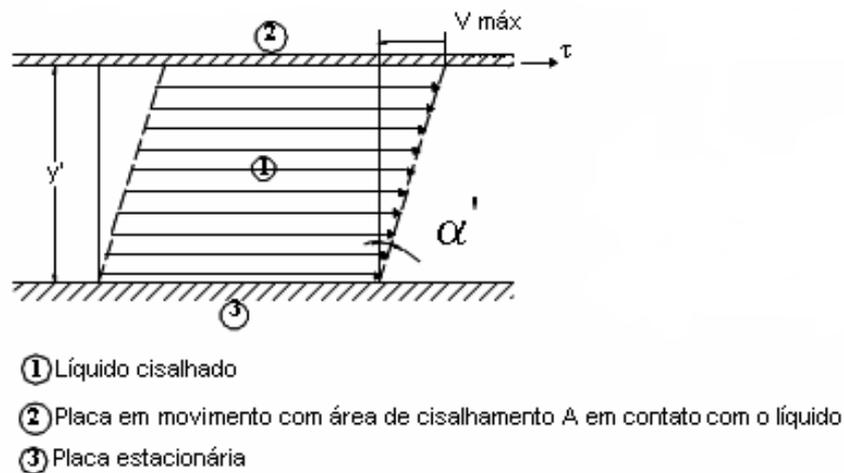


Figura 2.7: Fluxo entre duas placas paralelas [1].

O modelo de placas paralelas auxilia na definição da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento.

2.3.1 Tensão de cisalhamento

Uma força F aplicada tangencial em uma área A , sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gera um fluxo na camada líquida. A velocidade do fluxo que pode ser mantida com uma força constante é controlada pela resistência interna do líquido, ou seja, pela sua viscosidade [1]. A tensão de cisalhamento é dada pela equação 01.

$$\tau = \frac{F}{A} (Pa) \quad \text{Equação 01}$$

2.3.2 Taxa de cisalhamento

A taxa de cisalhamento ou taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), é dada pela variação da velocidade (dv) pela altura das placas paralelas (dy), pode ser determinada através da equação 02.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad \text{Equação 02}$$

2.3.3 Viscosidade

Isaac Newton definiu a viscosidade como a resistência ao escoamento de um fluido, de acordo com a equação 03.

$$\tau = \eta \left(\frac{dv}{dy} \right) = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Equação 03}$$

2.3.4 Tipos de fluidos

Os materiais podem apresentar diferentes comportamentos de fluxo quando submetidos à tensão e deformação.

Os fluidos são divididos em Newtonianos e não-Newtonianos. A diferença entre eles é que os fluidos Newtonianos apresentam viscosidade constante, enquanto os não-Newtonianos têm a viscosidade variando com a taxa de cisalhamento e com o tempo. A figura 2.8 apresenta os principais tipos de fluidos [1] [13] [14].

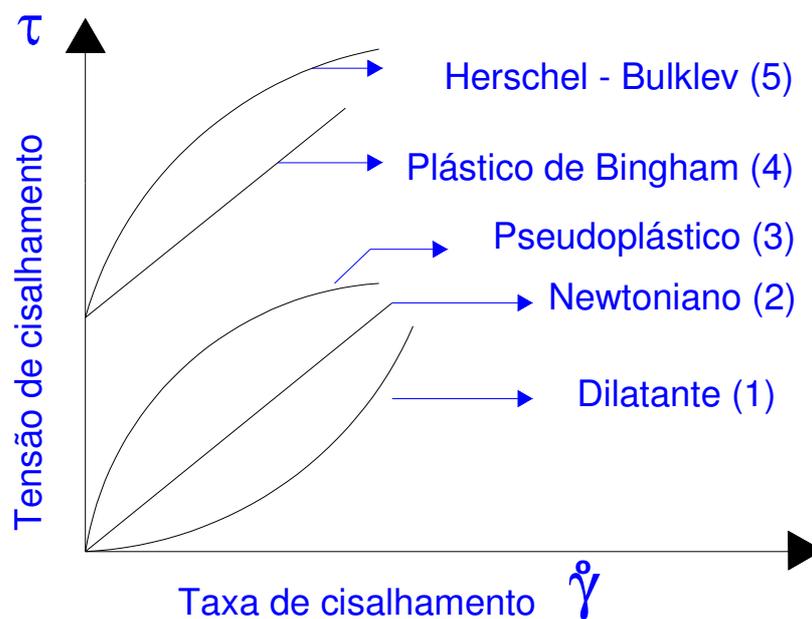


Figura 2.8: Curvas de tensão de cisalhamento de fluidos Newtoniano e não Newtonianos em função da taxa de cisalhamento.

Na figura 2.8, o fluido (1) é chamado de dilatante, devido ao aumento de viscosidade à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento. Exemplos desses fluidos são: suspensões de amido, suspensões de areia.

O fluido (2) é chamado Newtoniano, sua viscosidade se mantém constante com a variação da taxa de cisalhamento. Exemplos de materiais de comportamento Newtoniano são: a água e óleos minerais.

O fluido (3) é chamado de pseudoplástico, devido a diminuição da viscosidade à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento e ou da tensão de cisalhamento. Ex: soluções de polímeros de alto peso molecular, polpa de papel e tintas de impressoras.

O fluido (4) é chamado de Binghamiano ou plástico de Bingham, que se comportam como um sólido até que uma tensão mínima seja excedida; em seguida, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento torna-se linear.

Exemplos: sangue, lamas de perfuração de poços de petróleo, graxa, massa para batom, pasta de dente e borrachas naturais.

O Fluido (5) é chamado de pseudoplástico com tensão de escoamento, ou Herschel-Bulkley, como o fluido Binghamiano, também se comporta como um sólido necessita de uma tensão inicial para começar a escoar. Entretanto, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear [27] [26] [13].

2.3.5 Comportamento reológico da pasta de cimento

A pasta de cimento apresenta um comportamento não-newtoniano, e o modelo que é mais utilizado para representar a pasta de cimento, concretos e argamassas é o modelo de Bingham, figura 04 (modelo de fluidos) [12] [13].

O modelo de Bingham é representado pela equação 04, e caracterizado através dos parâmetros:

$$\tau = \tau_o + \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Equação 04

τ é a tensão de cisalhamento (Pa),

τ_o é a tensão de escoamento (Pa),

η é a viscosidade plástica (Pa. s).

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

O que diferencia a equação de Bingham da equação de Newton é a variável τ_o , a **Tensão de escoamento** que é definida como sendo “a tensão mínima de cisalhamento para que o escoamento se inicie”.

Os fluidos com viscosidade dependente do tempo de aplicação da taxa de cisalhamento são subdivididos em tixotrópicos e reopéticos.

Os fluidos tixotrópicos apresentam uma diminuição da viscosidade com o tempo a uma dada taxa de cisalhamento.

Os fluidos reopéticos apresentam um aumento da viscosidade com o tempo a uma dada taxa de cisalhamento [12-16][26,27].

Ambos os fenômenos são consequência da quebra ou da formação de aglomerados, géis, ligações químicas e físicas (emaranhamento e desemaranhamento) das macromoléculas.

Uma forma de avaliar o comportamento destes materiais é a obtenção de curvas de cisalhamento (tensão de cisalhamento em função taxa de cisalhamento), aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento também conhecida como curva de histerese.

Nos fluidos tixotrópicos a curva de aceleração apresenta valores de tensão de cisalhamento maiores do que os valores da curva de desaceleração. Nos fluidos reopéticos ocorre o contrário, a curva de desaceleração tem valores de tensão de cisalhamento maiores que a curva de aceleração. Na figura 2.9 mostra a representação esquemática dos comportamentos tixotrópico e reopético [14][15][16].

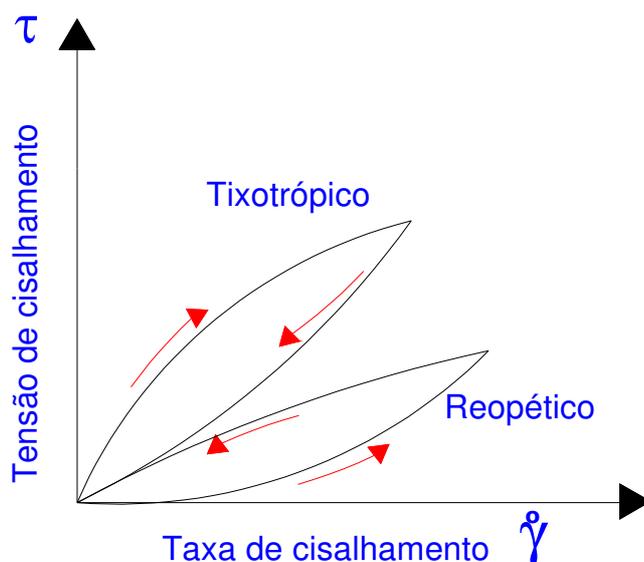


Figura 2.9: Curvas de fluidos com comportamento tixotrópicos e reopético.

2.3.6 Viscoelasticidade

São fluidos que possuem características de líquidos viscosos com propriedades elásticas e de sólidos com propriedades viscosas, ou seja, possuem propriedades elásticas e viscosas acopladas. Praticamente todos os materiais podem apresentar propriedades viscosas e elásticas ao mesmo tempo, dependendo somente do tempo de relaxação [18, 16, 26,27].

O comportamento reológico das pastas de cimento no estado fresco é complexo, e depende de vários fatores de natureza distinta [17], tais como:

- (a) fatores físicos (relação de a/c, a forma e o tamanho das partículas do cimento, etc.);
- (b) fatores químicos e mineralógicos (composição de cimento e suas modificações estruturais devido a processos de hidratação, etc.);
- (3) condições de mistura (taxa e o tipo de misturador, etc.);
- (4) condições de medida (instrumentos, procedimentos experimentais, etc.);
- (5) presença de adições e aditivos.

2.4 Técnicas de caracterização reológica

Existem vários dispositivos para caracterizar os materiais reologicamente no seu estado fresco, alguns padronizados por normas outros não. Alguns equipamentos medem apenas um parâmetro reológico, e outros dois parâmetros. Neste trabalho usamos:

2.4.1 Teste de abatimento modificado

Schatzmann estudou e usou de diversos equipamentos e reômetros para analisar a reologia de fluidos com grandes partículas [1]. Um dos dispositivos foi aplicado neste trabalho devido sua praticidade e baixo custo.

O teste de abatimento modificado lembra o ensaio regulamentado pela norma NBR 67/98 [23]. Essa norma serve para determinar a trabalhabilidade dos concretos. Esse método de ensaio fornece apenas um único parâmetro reológico, a tensão de escoamento. Basicamente, é um tronco de cone metálico aberto em ambas as extremidades (altura de 300 mm, diâmetro inferior de 200 mm e diâmetro superior de 100 mm), onde é apoiado sobre uma placa metálica (de 500 mm x 500 mm) posicionada no piso, o operador apóia os pés sobre os apoios laterais fixados ao molde metálico, preenche em camadas conforme norma e em seguida, levanta o tronco de cone verticalmente. Logo, o concreto sofre um abatimento, o qual é medido com régua milimetrada.

O concreto irá se mover se a tensão de escoamento seja excedida e, assim que a tensão aplicada for menor que a tensão de escoamento a amostra estabiliza. A figura 2.10 apresenta a seqüência do ensaio da norma [23].

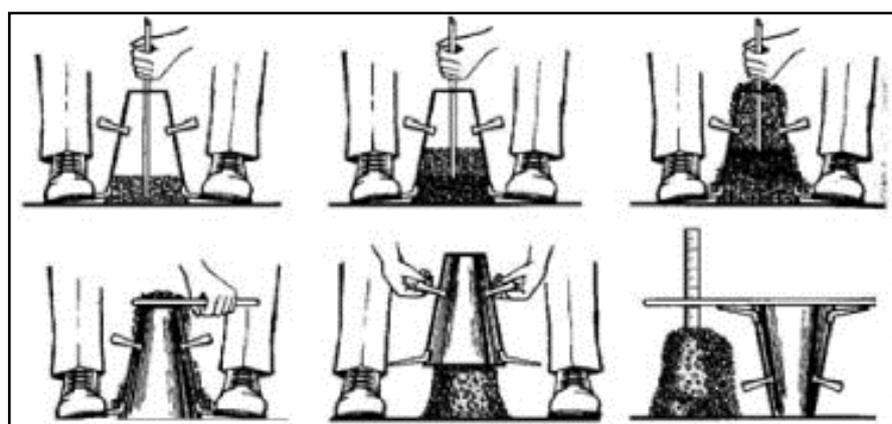


Figura 2.10: Ensaio de abatimento do tronco de cone [24a].

Para o teste de abatimento modificado, o equipamento é um recipiente cônico ou cilíndrico de PVC, que é aberto na extremidade superior e inferior. O recipiente é

colocado em um plano horizontal e preenchido com a amostra. Em seguida, o recipiente é levantado verticalmente, permitindo que o líquido escoe sob o seu próprio peso, sofrendo um abatimento, o qual é medido. Os pesquisadores desenvolveram a fórmula para determinar a tensão de escoamento τ_o , calculada por iteração [24b]. A equação 05 e a figura 2.11 do ensaio do teste de abatimento modificado são demonstradas a seguir.

$$\frac{S}{H_c} = 1 - \left(\frac{2 \cdot \tau_y}{\rho \cdot g \cdot H_c} \right) \cdot \left[1 - \ln \left(\frac{2 \cdot \tau_y}{\rho \cdot g \cdot H_c} \right) \right] \quad \text{Equação 05}$$

Onde:

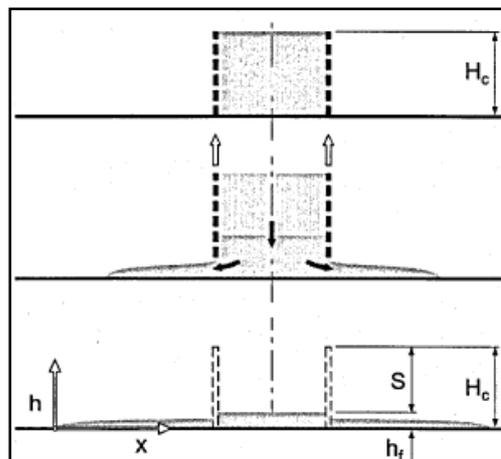
S = abatimento da amostra [mm]

H_c = altura do copo [mm]

τ_y = Tensão de escoamento [Pa]

ρ = densidade da pasta ou argamassa [kg/m^3]

g = aceleração da gravidade [m/s^2]



A figura 2.11: Ensaio do abatimento modificado [1].

2.4.2 Modos de Operação do Equipamento Reômetro

São três os modos de realizar testes reológicos: em regime permanente, em regime oscilatório e em regime transiente. Eles se diferenciam quanto ao modo de aplicação da deformação à amostra [25, 28]. O modo transiente não será discutido, visto que não foi utilizado nesta dissertação.

2.4.2.1 Reômetro em Regime de Cisalhamento Oscilatório

Para caracterizar os fluidos viscoelásticos, seus parâmetros também devem ser estudados. Os parâmetros G' (módulo de armazenamento), associa-se às características elásticas do material, e G'' (módulo de perda) associa-se às características viscosas do material [26].

Modelos mecânicos usando uma combinação de mola e um êmbolo podem ser utilizados para ilustrar a resposta de um fluido viscoelástico em ensaios oscilatórios (Figura 2.8) [26, 27].

A componente elástica (G') do fluido é representada pela mola, enquanto a componente viscosa (G'') é representada pelo êmbolo.

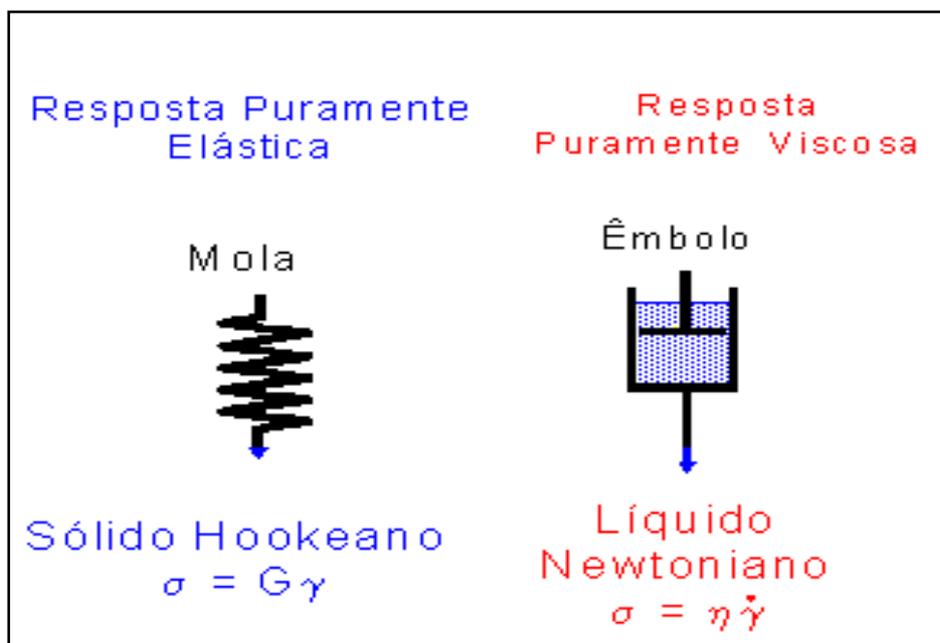


Figura 2.12: Lei de Hooke – mola (fig. esq.) e lei de Newton – êmbolo (fig. dir.).

Nos ensaios oscilatórios, a tensão e a deformação são dadas como funções senoidais da seguinte forma: (a) materiais elásticos $\delta = 0^\circ$, (b) materiais viscosos $\delta = 90^\circ$ e (c) viscoelásticos $0 < \delta < 90^\circ$. A figura 2.13 representa as funções senoidais da deformação aplicada e da tensão resposta.

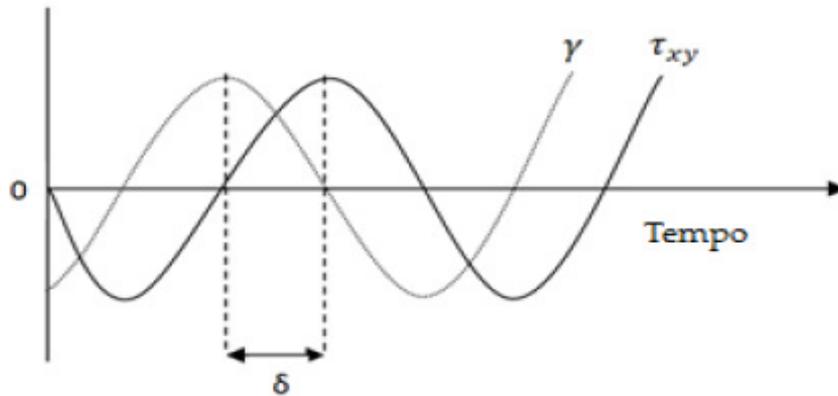


Figura 2.13: Representação de uma função tensão de cisalhamento τ_{xy} aplicada pelo reômetro e a função deformação do material γ , defasadas por um ângulo $\delta = 90^\circ$ (fluido puramente viscoso) a uma frequência de oscilação ω [18].

As representações matemáticas das funções são:

$$\tau_{xy} = -G\gamma_{xy} \quad \text{Lei de Hooke} \quad \text{Equação 06}$$

e

$$\gamma_{xy}(0,t) = \gamma_o \text{sen } \omega t \quad \text{Equação 07}$$

Onde:

γ é a amplitude da onda de deformação;

$\omega = 2\pi f$ é a frequência angular;

f é a frequência de oscilação da onda;

t é o tempo.

$$-\tau_{xy}(t) = \tau_o \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 08}$$

A função que descreve o caráter viscoelástico do material depende do tempo, é:

$$\frac{-\tau_{xy}}{\gamma_o} = G' \text{sen } \omega t + G'' \cos \omega t \quad \text{Equação 09}$$

Onde:

$G'(\omega)$ é o módulo elástico ou de armazenagem (Pa)

$G''(\omega)$ é o módulo viscoso ou de perda (Pa)

Os módulos podem ser calculados pelas equações:

$$G'(\omega) = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos \delta \quad \text{Equação 10}$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin \delta \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

γ_o = representa a amplitude máxima (deformação),

τ_o = a tensão máxima

δ = o ângulo de defasagem entre a tensão aplicada e a deformação resultante.

O módulo de armazenamento (G'), quando a equação 10 resulta em zero $G'=0$, podemos dizer que o material é viscoso, ou que se comporta predominantemente como um líquido.

O módulo de perda (G''), quando a equação 11 resulta em zero, $G''=0$, podemos dizer que o material é um sólido elástico, ou que se comporta mais como um sólido.

2.4.2.2 Reômetro em Regime de Cisalhamento Estacionário

A importância do ensaio de fluxo estacionário é que podemos obter as propriedades como a viscosidade, tensão de escoamento, nas condições mais próximas ou similares das condições em campo ou de processamento.

A diferença entre o ensaio oscilatório e o ensaio rotacional, é que no oscilatório a amostra sofre pequenas deformações, sem destruir sua estrutura interna. No ensaio rotacional a amostra sofre uma deformação crescente até que sua estrutura interna é quebrada e ocorre o escoamento contínuo.

O ensaio de fluxo mede a tensão crescente a uma dada taxa de cisalhamento crescente (ou vice-versa). Com a variação da taxa ou da tensão de cisalhamento, podemos traçar a curva de escoamento. A razão da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento nos fornece a viscosidade em regime permanente de cisalhamento. Geralmente, as medidas são realizadas em uma faixa de taxas de cisalhamento, para estudar o efeito do cisalhamento sobre a amostra.

Esse tipo de medida fornece informações sobre tensão crítica, viscosidade, comportamentos pseudoplásticos e tixotrópicos e podemos orientar como materiais se comportam em situações como: bombeamento, agitação e extrusão.

Existem várias geometrias para se usar nesses ensaios. Foi usinada para este trabalho a geometria que chamamos de “espinha de peixe”. O dimensional da geometria foi sugerido pelo Professor Banfill, e está descrita resumidamente no ANEXO I.

2.4.3 O funil de Marsh

É um método simples que pode ser utilizado no laboratório e no campo, com o objetivo de controlar a fluidez de pastas, argilas, argamassa, grautes, lama e o ponto de dosagem dos aditivos [10]. O método consiste em medir o tempo que certo volume de pasta de cimento leva para escoar através de um funil com um dado diâmetro na saída.

Dessa forma, o tempo de escoamento está relacionado com a fluidez do material ensaiado, sendo considerado como o inverso de uma medida relativa da fluidez, isto é, quanto menor o tempo de escoamento, maior a fluidez do material, logo menos viscoso ele é, já quanto maior o tempo de escoamento, maior é sua viscosidade [10]

O ensaio é regulamentado pelas normas: francesa (NF P 18-358/85) e Européia (EN 445/96), pela norma americana ASTM C 939/87, pela norma brasileira *NBR 7682/83 – Calda de cimento para injeção - Determinação do índice de fluidez*.

Resumidamente, o cone de Marsh, consiste de um cone plástico ou metálico, aberto na parte superior e com uma pequena abertura na parte inferior. O diâmetro da abertura inferior pode variar entre 5 mm e 12,5 mm e o volume de pasta ou de argamassa utilizado pode variar entre 800 ml e 2000 ml. A figura 2.14 apresenta os equipamentos para o ensaio do funil de Marsh.

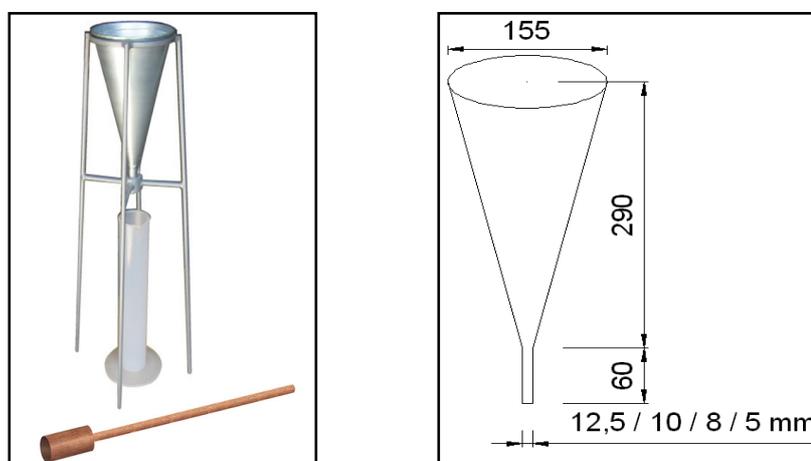


Figura 2.14: Funil de Marsh (esq.), dimensional do funil (dir.) [29].

Segundo a NBR 7682/83, os passos para a execução do ensaio do cone de Marsh são:

- 1) umedecer o interior do cone antes de cada medida;
- 2) posicionar o cone corretamente em seu suporte, de maneira que ele permaneça nivelado e livre de vibrações;
- 3) alinhar a proveta com o eixo do funil;
- 4) fechar a abertura inferior do cone com o dedo ou registro e lançar a amostra para dentro do cone até atingir a marca estabelecida;
- 5) abrir a abertura inferior e, no momento em que a calda atingir o fundo da proveta, acionar o cronômetro;
- 6) parar o cronômetro quando o cilindro graduado for preenchido com o volume de pasta predeterminado.

$$\eta \propto \text{tempo}$$

Equação 12

O tempo de escoamento é proporcional à viscosidade, mas a tensão de escoamento tem que ser considerada para predeterminar o tempo de escoamento de um fluido. Mesmo conhecendo o dimensional do funil de Marsh não fornece dados suficientes para medir os dois parâmetros reológicos. Assim, como a pasta de cimento se move através do orifício do funil, a tensão aplicada é maior que a tensão de escoamento. Portanto, relaciona-se este ensaio com a viscosidade do material. Quando a pasta não se move através do funil, verifica-se uma tensão de escoamento maior que o peso do volume de material usado [10].

2.5 Aditivos

De acordo com o ACI 212.3R (1996), os aditivos são produtos químicos empregados em materiais cimentícios, como concretos e argamassas com o propósito de modificar suas propriedades no estado fresco e endurecido, tornando-os mais adequados em termos de trabalho, manuseio, economia, etc.

Os aditivos surgiram da necessidade de melhorar a trabalhabilidade dos materiais cimentícios sem alterar a resistência mecânica. A utilização desse material engloba três diferentes propósitos:

- Aumentar a trabalhabilidade sem mudar qualquer componente da mistura;
- Reduzir a demanda de água, diminuindo dessa forma a relação água/cimento e aumentando a resistência e durabilidade do material;
- Reduzir o consumo de água e cimento e, por conseguinte, o calor de hidratação responsável pela formação de fissuras, retração e tensões térmicas [30].

Os aditivos podem ser classificados como:

- Modificadores da reologia da massa fresca;
- Modificadores do tempo de pega;
- Impermeabilizantes e Hidrófugos;
- Expansivos.

São muitos os aditivos comercializados, cada um com uma finalidade. No presente trabalho, estudamos dois aditivos do grupo modificadores da reologia da pasta de cimento fresca.

2.5.1 Aditivo Superplastificante

O Aditivo superplastificante (tipo SP) ou também chamados de redutores de água são classificados como: “Produto que aumenta o índice de consistência do concreto mantendo a mesma quantidade de água de amassamento, ou que possibilita a redução de, no mínimo, 12% da quantidade de água de amassamento, para produzir um concreto com determinada consistência” [31].

A ação desse aditivo é de dispersar as partículas de cimento evitando que se floculem e retenham água.

O aditivo superplastificante estudado é a base de longas cadeias de éter policarboxílico e isento de cloretos, fabricado pela Basf, o qual chamamos de “aditivo 1”.

Segundo o fabricante é um aditivo de última geração com base em uma cadeia de éter carboxílico modificado. Este aditivo foi desenvolvido para concreto em geral, especialmente para indústria de pré-moldados e concreto protendido, onde se requer maior durabilidade e desempenho. Sua dosagem é feita sobre o peso de cimento, em uma dosagem mínima de 0,2% p/p e máxima de 1% p/p.

Esse aditivo é isento de cloretos e satisfaz os requisitos da NBR 11768 (EB 1763/92) – Tipo P.e SP, assim como a ASTM C 494 (tipos A e F), ASTM C 1017, e é compatível com todos os cimentos que atendem a ASTM 150. A Tabela 03 exhibe as características do superplastificante.

Tabela 03. Características técnicas do superplastificante [32].

Função	Superplastificante de terceira geração para concreto.		
Base Química	Éter policarboxílico.		
Aspecto	Líquido		
Cor	Branco turvo		
Ação secundária: Redutor de água Solubilidade em água: Total Não contém cloreto de cálcio, intencionalmente adicionado, ou ingredientes a base de cloreto.			
Teste	Método	Especificação	Unidade
	BASF		
Aparência	TM 761B	Líquido branco turvo	Visual
pH	TM 112 B	5 - 7	-
Densidade	TM 103 B	1,067 - 1,107	g/cm ³
Sólidos	TM 613 B	28,5 - 31,5	%
Viscosidade	TM 117	< 150	cps

A Ação do aditivo é através do mecanismo de dispersão pode ser atribuído a dois diferentes tipos de forças repulsivas, ou seja, através da repulsão eletrostática e repulsão estérica.

A repulsão eletrostática é devido a presença de cargas negativas atribuída aos grupos carboxílicos (COO⁻), carregando negativamente a superfície de partículas do cimento.

O efeito estérico é devido às longas cadeias poliméricas aderidas a superfície do cimento. Onde a cadeia polimérica impede a aproximação da superfície da partícula do cimento adjacente [19].

A figura 2.15 mostra a estrutura química do éter policarboxílico.

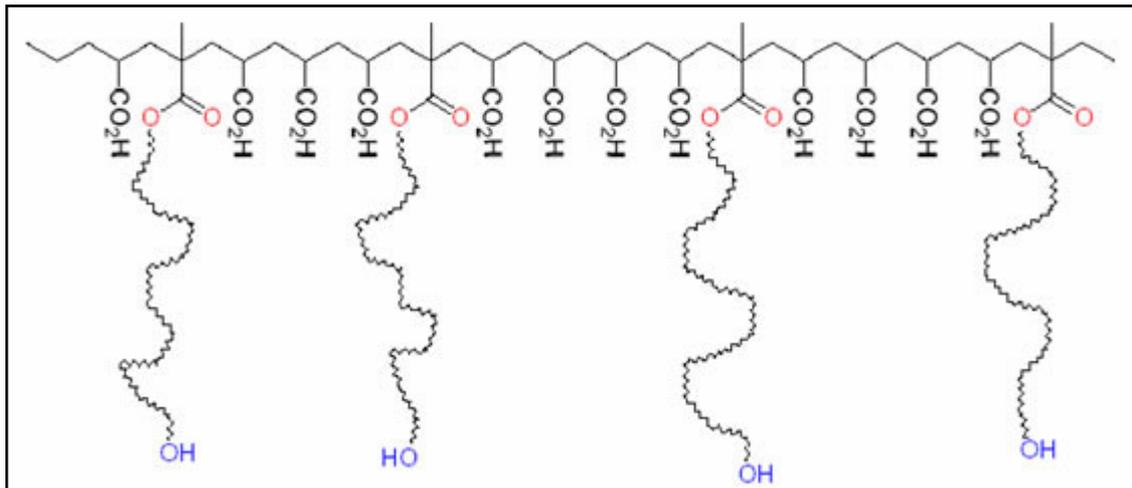


Figura 2.15: Cadeias do éter policarboxílico [34].

As longas cadeias do polímero de éter policarboxílico aderem à superfície do cimento afastando as partículas de cimento umas das outras, impedindo a floculação e a retenção da água de amassamento entre as partículas durante a hidratação. Ao mesmo tempo as cargas presentes na superfície do cimento que são atrativas, são modificadas pelo aditivo¹, em forças repulsivas. A figura 2.16 ilustra a mudança na superfície do cimento, e o mecanismo combinação dos dois efeitos do aditivo.

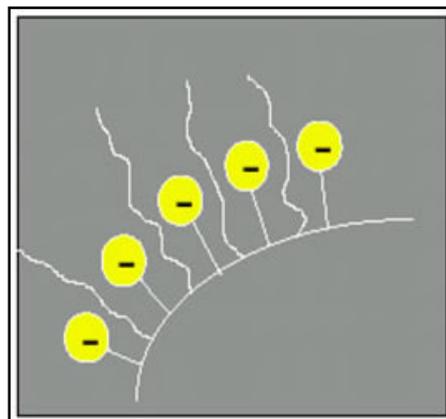


Figura 2.16: Repulsão eletrostática e estérica dos policarboxílicos [34].

2.5.2 Aditivo modificador de viscosidade

O uso de superplastificante altera a tensão de escoamento, e a viscosidade plástica. O efeito desse aditivo pode ocasionar segregação e perda da coesão.

A segregação é a propriedade característica de uma mistura em que ocorre a separação de seus constituintes.

A coesão é a propriedade que reflete a capacidade do material em manter a sua homogeneidade durante o processo de adensamento, sendo essa a função da quantidade de finos presentes na mistura, além de aditivos, e também da granulometria dos agregados graúdo e miúdo e da proporção entre eles.

Quanto maior a coesão do concreto maior será a tensão inicial de escoamento (τ_o), ou seja, a coesão é diretamente proporcional à (τ_o) [35,36].

Os aditivos modificadores de viscosidade têm a função de promover um aumento da tensão de escoamento e da coesão. Quando a pasta é cisalhada, sua viscosidade cai, facilitando a aplicação do material. Mas em repouso, ao cessar a aplicação da taxa de cisalhamento, as partículas se estabilizam, recuperando a viscosidade e a capacidade de reter água. Em outras palavras, estes aditivos modifica não só a tensão de escoamento, mas a tixotropia do material cimentício.

Segundo o fabricante, o aditivo é baseado em uma suspensão estável de nanossílica amorfa, indicada para concretos de alto desempenho e pré-fabricados. Possui partículas nanométricas que começam a reagir logo na incorporação do produto a mistura, fornece um aumentando a coesão, baixa exsudação e alta estabilidade.

O aditivo modificador de viscosidade estudado é a base de dispersão aquosa alcalina de nanossílica amorfa e isento de cloretos, fabricado pela Basf, o qual chamamos de “aditivo 2”.

Este aditivo foi desenvolvido para concreto em geral, especialmente para aplicação em concreto de alto desempenho; concreto para pré-fabricados; concreto auto-adensável; argamassas de alto desempenho. Sua dosagem é feita sobre o peso de cimento, em uma dosagem mínima de 0,5% p/p e máxima de 3% p/p. Os benefícios no estado fresco dos materiais cimentícios são:

Melhora a reologia do concreto e evita a migração de água para superfície da mistura (efeito retentor de água);

Aumenta a robustez do concreto fazendo com que este não fique tão sensível as variações na dosagem de água;

Melhora a coesão do concreto;

Reduz a tendência de segregação do concreto;

Melhora o desempenho de concretos com baixo teor de finos e deficiência na composição granulométrica;

Melhora o acabamento superficial [37].

Tabela 04. Características técnicas do modificador de viscosidade [37].

Função	Modificador de viscosidade		
Base Química	Solução aquosa de nanossílica amorfa		
Aspecto	Líquido		
Cor	Transparente		
Teste	Método BASF	Especificação	Unidade
Aparência	TM 761B	Líquido Transparente	Visual
pH (23°C)	TM 112 B	10 - 11	-
Densidade (23°C)	TM 103 B	1,100 - 1,107	g/cm ³
Viscosidade (23°C)	TM 117	< 10	cps

2.6 Planejamento de experimentos ("DOE" - Design Of Experiments)

O planejamento experimental se torna necessário para conhecer as variáveis que influenciam na resposta do sistema.

O *DOE* ou planejamento de experimentos consiste em manipular uma ou mais variáveis de um experimento de forma a observar as alterações sobre uma ou mais variáveis de resposta.

As vantagens do planejamento experimental são:

Ensaio exploratórios;

Reduzir o número de experimentos;

Estudo simultâneo de diversas variáveis, interação de seus efeitos;

Melhorar a confiabilidade dos resultados;

Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;

Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos. [40]

O *software* MiniTab R14, utilizado neste trabalho, oferece quatro tipos de planejamentos de experimentos: fatorial, superfície de resposta, misturas e Taguchi (robusto). Neste trabalho usamos o planejamento composto Central e metodologia de superfície de resposta.

2.6.1 Planejamento Composto Central (CCD)

Quando não é possível determinar estimativas, pois há mais parâmetros do que níveis, logo precisam ampliar o planejamento inicial. O planejamento CCD é o planejamento fatorial 2^k ou (cúbico), gerando pontos de coordenadas (nível alto e baixo), com o planejamento estrela, que nada mais é que um giro de 45 graus do mesmo planejamento fatorial em relação à orientação de partida, gerando pontos axiais, com replicatas no ponto central. O resultado desse giro é uma distribuição octogonal, com pontos defasados por um fator de $\sqrt{2}$ com relação ao ponto central [38]. A figura 2.17 apresenta uma demonstração desse giro, e os níveis dos fatores.

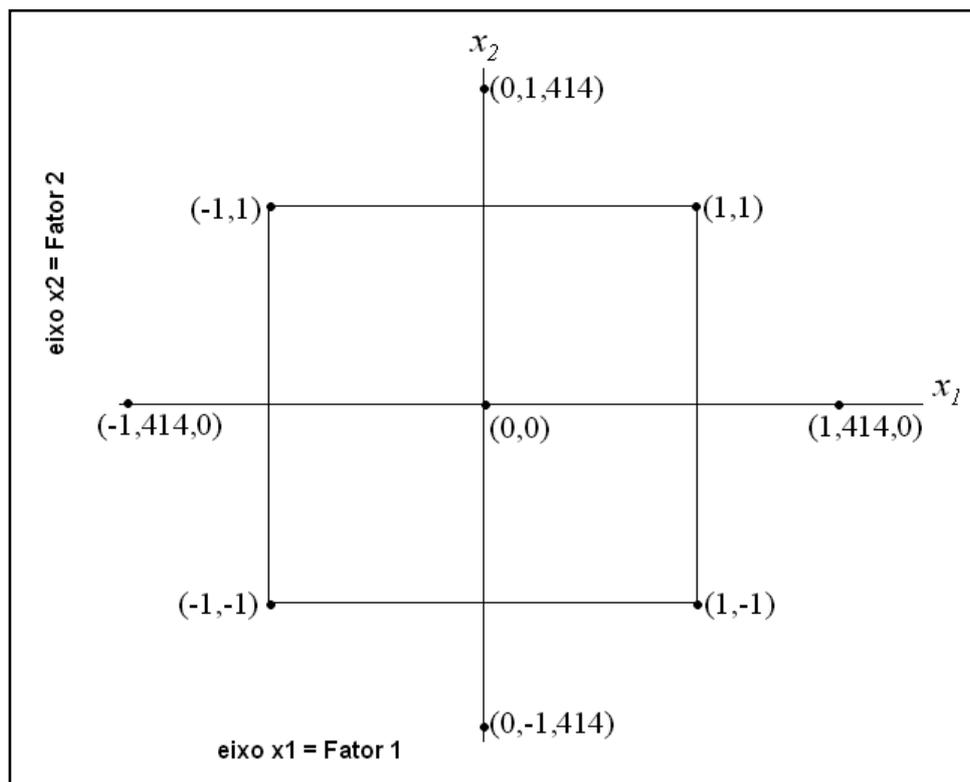


Figura 2.17: Níveis dos fatores do planejamento CCD.

O software faz as combinações dos níveis do fator 1 e 2. A coluna *Std Order* (C1) mostra a ordem da experiência a ser feita e de coletar as informações do experimento.

A coluna (C2) indica os pontos centrais gerados. Este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas [40], e a (C3) indica o número de blocos. Os blocos são agrupamentos de dados para eliminar fontes de variabilidade [40].

As colunas (C4) e (C5) correspondem à combinação aos níveis dos fatores 1 e 2, ou seja, o programa gerou 13 experimentos com quintuplicatas no ponto central e as duas colunas representam as combinações dos fatores a se executar. A tabela 05 é a planilha gerada no planejamento dos experimentos desse trabalho.

Tabela 05: Modelo do planejamento de dosagem gerada pelo programa.

StdOrder (C1)	PtType (C2)	Blocks (C3)	Aditivo 1 g (C4)	Aditivo 2 g (C5)
1	1	1	2	6
2	1	1	6	6
3	1	1	2	18,45
4	1	1	6	18,45
5	-1	1	1	12,25
6	-1	1	7	12,25
7	-1	1	4	3,5
8	-1	1	4	21
9	0	1	4	12,25
10	0	1	4	12,25
11	0	1	4	12,25
12	0	1	4	12,25
13	0	1	4	12,25

Depois de conduzir o experimento e coletar os dados, inserimos na planilha como dados de respostas, e analisamos o experimento, podendo ajustar um modelo aos dados e gerar gráficos para avaliar os efeitos dos fatores [39].

2.7 Metodologia de Superfície de Resposta- MRS

(RSM – Response Surface Methodology)

A metodologia da superfície de resposta (*MSR*) 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 [40].

A metodologia de superfície de resposta permite a modelagem e análise de problemas nos quais a uma ou mais variáveis de resposta de interesse são influenciadas por diversas variáveis independentes ou fatores e cujo objetivo é otimizar a variável resposta.

A superfície de resposta é a descrição gráfica do modelo matemático, o que simplifica a interpretação dos resultados [40,41].

Esta metodologia tem duas etapas distintas – modelagem e deslocamento – que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A **modelagem** normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O **deslocamento** se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada [38].

Após obter todos os dados experimentais, isto é, as respostas do planejamento experimental, uma busca por um modelo matemático é feita através de regressão multilinear. Inicia-se uma análise admitindo que a superfície de resposta é uma função linear dos fatores, e que a resposta (y) pode ser estimada pela equação 13 [39-40].

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad \text{Equação 13}$$

onde β_0 , β_1 e β_2 são constantes dos parâmetros do modelo e x_1 e x_2 representam os fatores do planejamento. No presente caso, os aditivos 1 e 2.

Um segundo modelo para a superfície de resposta é uma função linear + quadrados dos fatores, cuja resposta pode ser estimada pela equação 14 [39-40].

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} (x_1)^2 + \beta_{22} (x_2)^2 \quad \text{Equação 14}$$

Um terceiro modelo de superfície de resposta incorpora a interação dos fatores, à função linear, que é a resposta estimada pela equação 15 [39-40].

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad \text{Equação 15}$$

O último modelo que pode ajustar os dados à uma superfície de resposta é chamado “quadrático completo” (*full quadratic*), cuja resposta pode ser estimada pela equação 16 [39-40].

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} (x_1)^2 + \beta_{22} (x_2)^2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

Equação 16

Para analisar se o modelo de regressão adotado é adequado, precisamos fazer uma análise da variância. O procedimento divide a variância total na variância de resposta em componentes significantes como base para o teste. A equação básica da variância é dada a seguir:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Equação 17}$$

Uma análise residual de um modelo de regressão é testada, e é dada por:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{Equação 18}$$

onde $i = 1, 2, \dots, n$, em que y_i é uma observação real e \hat{y}_i é o valor ajustado do modelo de regressão.

A análise dos resíduos é útil na verificação da suposição de que os erros sejam distribuídos de forma aproximadamente normal, com variância constante. Gerando um gráfico de probabilidade normal dos resíduos [39-40].

Uma análise do coeficiente de determinação (R^2) é freqüentemente usada para julgar a adequação de um modelo de regressão. Normalmente nos referimos a R^2 como a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo de regressão. A equação é dada por:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = 1 - \frac{SQ_E}{SQ_T} \quad \text{Equação 19}$$

onde SQ_R é a soma quadrática da regressão, SQ_T é a soma quadrática total em torno da média e SQ_E é a soma quadrática dos resíduos [39-40].

A análise de falta de ajuste

Os modelos de regressão podem ser ajustados aos dados quando a relação verdadeira entre y e x for desconhecida.

O teste de hipóteses torna possível medir a boa qualidade do ajuste do modelo de regressão.

H_0 : o modelo de regressão é nulo

H_1 : o modelo de regressão não é alternativo

O teste envolve em dividir a soma quadrática dos erros ou dos resíduos da seguinte forma:

$$SQ_E = SQ_{EP} + SQ_{FA} \quad \text{Equação 20}$$

Onde SQ_E é a soma quadrática do resíduo, SQ_{EP} é a soma quadrática do erro aleatório ou puro e o SQ_{FA} é a soma quadrática à falta de ajuste [38-41].

A estatística de teste para a falta de ajuste é:

$$F_o = \frac{MQ_{FA}}{MQ_{EP}} \quad \text{Equação 21}$$

Onde MQ_{fa} é a média quadrática da falta de ajuste e MQ_{EP} a média quadrática do erro puro.

3 - Objetivo

O principal objetivo deste trabalho foi analisar o efeito de dois aditivos, um superplastificante éter policarboxílico [32], chamado de (aditivo 1) e um modificador de viscosidade dispersão de nanossílica aquosa [37], chamado de (aditivo 2), sobre as propriedades reológicas da pasta de cimento e apontar um ponto de dosagem ótima que atenda uma trabalhabilidade e uma baixa viscosidade com a ajuda da metodologia de superfície de resposta (MSR).

Objetivos específicos:

- A) Medir as propriedades reológicas de 13 pastas de cimento aditivadas, em 3 diferentes equipamentos (Funil de marsh, teste de abatimento modificado e reômetro), e tentar correlacioná-los.
- B) Medir a resistência à compressão das 13 formulações de cimento aditivadas, após 28 dias de cura.
- C) Avaliar o efeito de diferentes teores dos aditivos 1 e 2 na reologia das pastas de cimento, enquanto no estado fresco.
- D) Aplicar métodos estatísticos através do planejamento de experimentos e MSR, buscando identificar eventuais efeitos de interação entre os aditivos 1 e 2.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, os equipamentos e os procedimentos utilizados para preparar e medir as propriedades reológicas da pasta de cimento. A figura 4 ilustra o fluxograma dos experimentos.

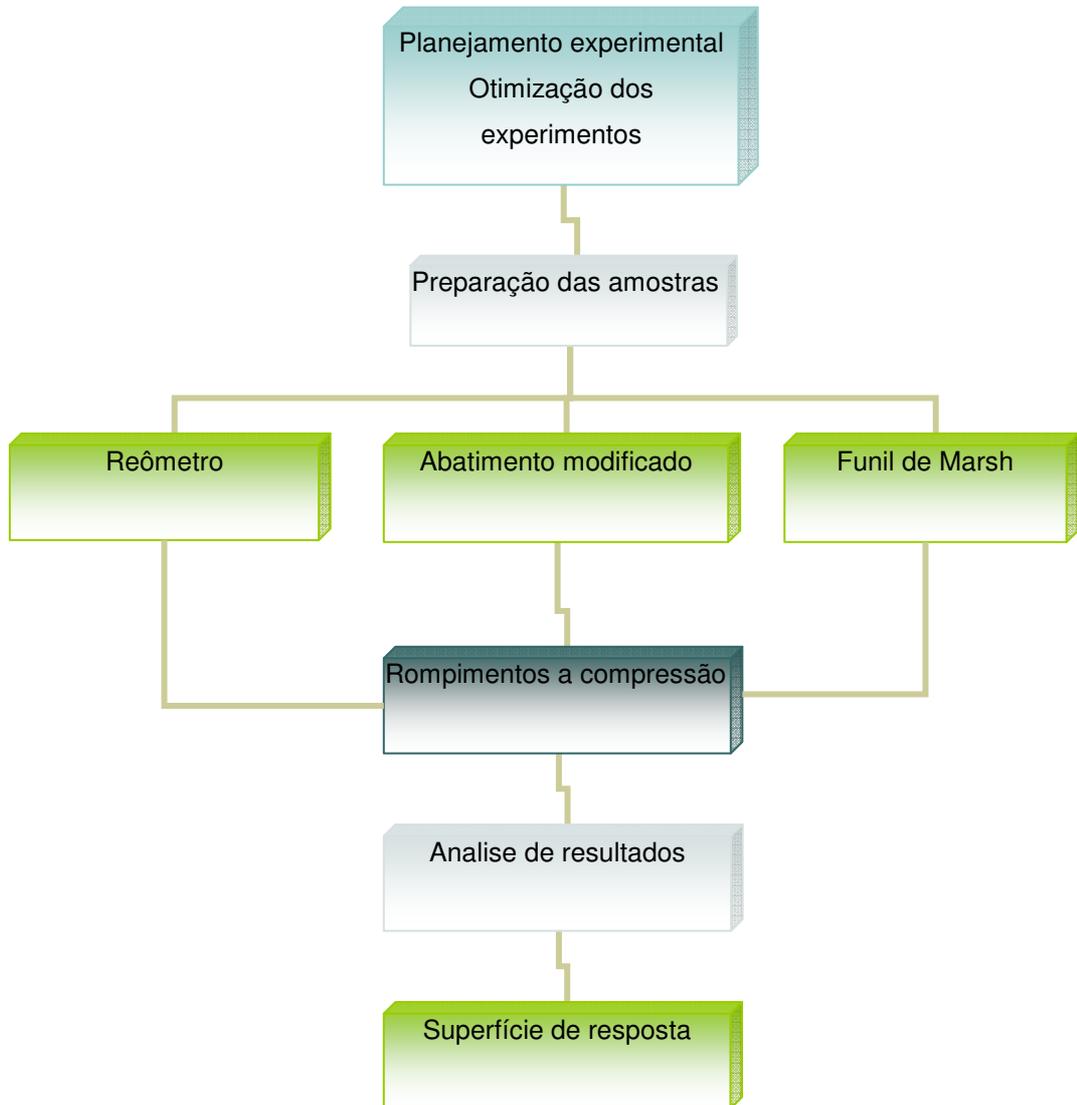


Figura 4: Fluxograma do esquema de trabalho com as pastas de cimento.

4.1 Planejamento composto central (CCD)

O planejamento CCD foi feito definindo o fator A que é representado pelo aditivo 1, e o fator B que é o aditivo 2, em faixas de dosagens de nível baixo e outra de nível alta. A figura 4.1 apresenta os níveis de interação dos fatores no planejamento CCD.

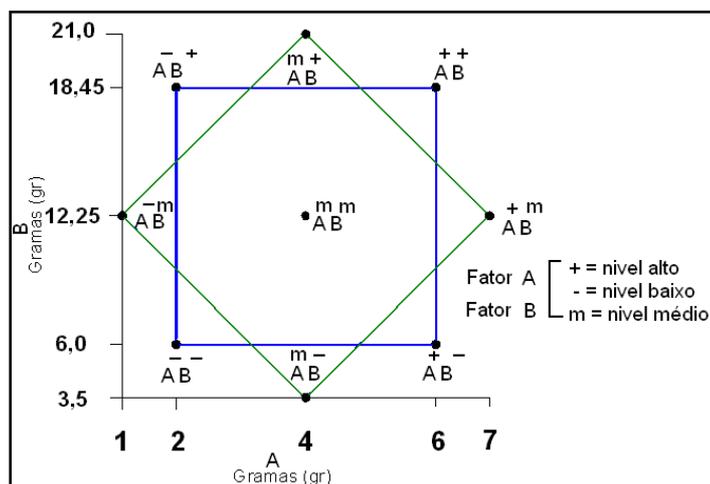


Figura 4.1: Interação entre os Fatores A (aditivo 1) e B (aditivo 2), com quintuplicatas no ponto central.

Fixamos a quantidade de cimento em 700g. Fixamos a água em 210ml, adotando uma relação $a/c = 0,30$. A relação a/c foi adotada por dois motivos: O primeiro é que o reômetro utilizado nessa pesquisa tem um limite de torque de 200 mN.m, e através de ensaios exploratórios confirmamos que a menor relação a/c que podemos trabalhar em nosso equipamento é a relação 0,30. O segundo motivo é que na engenharia, quanto menor essa relação a/c maior é a resistência a compressão desses materiais.

No planejamento o objetivo foi variar somente os teores de aditivos. No boletim técnico, informa a faixa de dosagem máxima e mínima para cada aditivo. Essas faixas que variaram de mínimo 0,2% e máxima de 1% para o aditivo 1 (éter policarboxílico) e para o aditivo 2 (solução de aquosa de nanossílica) faixas de dosagem mínima de 0,5% e máxima de 3% essas dosagem é feita sobre o peso do cimento.

Uma tabela de dosagem foi gerada depois da análise de interação (figura 4.1), essa planilha exhibe as combinações de teores dos aditivos e a seqüência de preparo.

Tabela 06: Dosagens dos aditivos na pasta de cimento.

ID amostra	Aditivo 1 (%)	Aditivo 2 (%)	Aditivo 1 (g)	Aditivo 2 (g)
0	-	-	0	0
1	0,29	0,86	2	6
2	0,86	0,86	6	6
3	0,29	2,64	2	18,45
4	0,86	2,64	6	18,45
5	0,143	1,75	1	12,25
6	1	1,75	7	12,25
7	0,57	0,5	4	3,5
8	0,57	3	4	21
9	0,57	1,75	4	12,25
10	0,57	1,75	4	12,25
11	0,57	1,75	4	12,25
12	0,57	1,75	4	12,25
13	0,57	1,75	4	12,25

O planejamento gerou 13 amostras com diferentes combinações de aditivos e com quintuplicatas no ponto central.

4.2-Materiais Utilizados

Pasta de cimento:

A mistura de cimento Portland mais água é chamada de matriz, ou mais conhecida como pasta de cimento.

Usamos um cimento de classificação CP II-E-32, cimento composto de escoria da empresa Holcim, que é o mais comercializado em nossa região.

A água usada foi destilada, conforme norma NBR NM 43 (2002) [42]. As amostras se mantiveram com a mesma quantidade de cimento e água, fixados em 700g de cimento e 210 ml de água, ou seja, relação de $a/c = 0,30$. Usamos uma balança técnica, com precisão de 0,01g.

Aditivos:

Usamos dois tipos de aditivos da Basf (SP-Brasil). O primeiro o qual chamamos neste trabalho de aditivo 1, é indicado para se obter pastas altamente fluidas com relação a/c baixa, é classificado como superplastificante, o produto tem como base química cadeias de éter carboxílico e atende a norma NBR 11768.

O segundo aditivo o qual chamamos de aditivo 2, é uma solução aquosa alcalina de nanossílica, que fornece à pasta estabilidade e coesão, diminuindo a exsudação, também é conhecido como modificador de viscosidade. Não há norma de aplicação para esse aditivo.

4.3 Procedimento experimental

Preparação da Pasta

As 13 amostras foram preparadas de acordo com a tabela 06. Foi utilizado um procedimento de mistura única para todas as pastas de cimento. As condições ambientais do laboratório se mantiveram em uma temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do ar em 96%, atendendo as exigências das normas NBR NM 43 [42] e NBR 7215 [44].

Foi usado uma balança técnica de precisão 0,01 g e um cronômetro para acompanhar o tempo de mistura e ensaios.

Usamos um misturador da Black & Decker modelo SB40 - Mixer Vertical figura 4.2.

A seqüência de preparo foi a seguinte: em um recipiente plástico, a água e o aditivo 1 (superplastificante) foram misturados, e depois adicionado lentamente todo o cimento. O tempo de mistura foi adotado de acordo com ensaios exploratórios. Misturamos por 2 minutos em velocidade baixa; então o aditivo 2 (modificador de viscosidade) foi adicionado por último, e misturado por mais 2 minutos em velocidade alta. A amostra foi conduzida a um copo de pvc (figura 4.3), com volume aproximado de 600ml. As figuras 4.2 e 4.3 mostram o misturador utilizado e o copo que foi construído para se adaptar à base do reômetro.



Figura 4.2: Misturador da Black & Decker



Figura 4.3: Copo cilíndrico em PVC

4.4 Ensaios de Reometria

A amostra foi conduzida ao Reômetro Physica MCR 301 (Anton Paar) figura 4.4. A capacidade de torque desse modelo vai de 0,02 $\mu\text{N.m}$ (mínimo) a 200 mN.m (máximo), com resolução de 0,001 $\mu\text{N.m}$. A resolução de deflexão angular (óptica) é de 0,012 μrad .

Como não tínhamos o acessório padrão para medir a reologia de matérias cimentícios, confeccionamos uma ferramenta. A ferramenta (geometria) utilizada foi a “espinha de peixe” figura 4.5 [47], cujo dimensional da ferramenta [ANEXO I], foi recomendado pelo Prof. Phill Banfill da School of the Built Environment, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK. A geometria foi calibrada com referência na viscosidade da Glicerina [ANEXO II].

Modos de Operação do Equipamento Reômetro utilizados foram em regime permanente, e regime oscilatório. Eles se diferenciam quanto ao modo de aplicação da deformação na amostra.



Figura 4.4: Reômetro (Anton Paar);



Figura 4.5: Geometria (“espinha de peixe”).

O Reômetro foi programado para executar 3 intervalos de medida. O 1º intervalo em modo oscilatório, onde iniciava uma deformação de 0,01% a 100%. O 2º intervalo era para homogeneizar a amostra, com um torque crescente até 1000 1/min, e iniciou-se o 3º intervalos em modo rotacional, com taxa de cisalhamento crescente e após chegar a 1000 1/min, a taxa de cisalhamento decresce até 0,01 1/min.

Cada amostra foi submetida a 4 ensaios oscilatórios e 4 ensaios rotacionais com curva de histerese, na mesma amostra. Os ensaios foram realizados no Instituto de Ciências Exatas, no Laboratório de Reologia da UNIFEI.

4.4.1 Ensaio de reometria Oscilatória:

Os ensaios oscilatórios são importantes para se conhecer as propriedades viscoelásticas da pasta de cimento. Os parâmetros a serem definidos consistem na faixa de tensão aplicada (amplitudes mínima e máxima), na frequência (f) ou frequência angular (ω) da oscilação e no número de intervalos do teste. Em outras palavras, consiste em aplicar uma deformação. Quando o $G' \gg G''$ dizemos que o material apresenta maior caráter de sólido (elástico); quando o $G' \ll G''$ dizemos que o material apresenta maior caráter líquido (viscoso).

Nos ensaios oscilatórios programamos o reômetro para exibir dois diagramas, um de viscoelasticidade em função do torque e outro de viscoelasticidade em função da deformação. A deformação (γ) foi programada para varrer de 0,01 a 100%, com frequência angular $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$, e temperatura ambiente ($T \approx 23 \pm 2^\circ\text{C}$). Foram medidos os módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do torque, como mostra a figura 4.6.

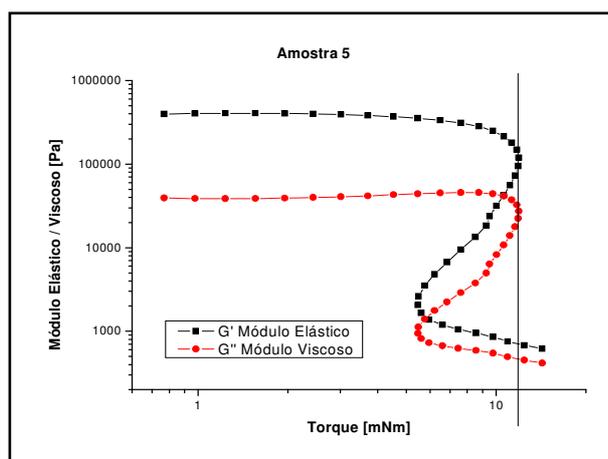


Figura 4.6: Módulos elástico e viscoso [Pa] em função do torque [mN.m].

Deste gráfico tiramos informações da tensão de escoamento, que ocorre no final da região viscoelástica linear (VEL). Se traçarmos uma reta vertical no final da VEL com o eixo x, onde essa reta intercepta os dois módulos ao mesmo tempo, podemos obter tensão de escoamento do material em modo oscilatório.

A figura 4.7, mostra a medida feita no ensaio oscilatório, medindo o módulo elástico e módulo viscoso em função da deformação.

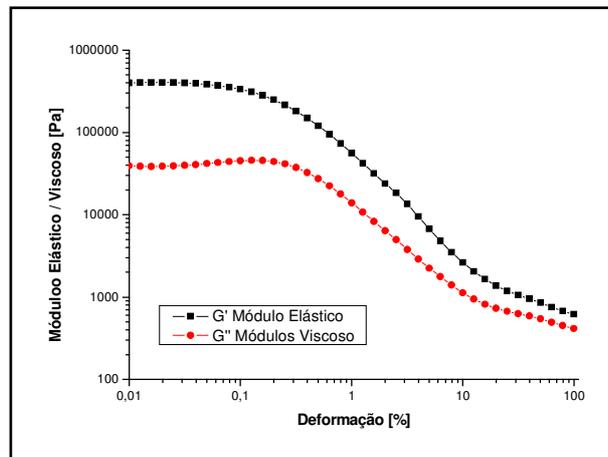


Figura 4.7: Módulo elástico e viscoso [Pa] em função da deformação [%].

Deste gráfico tiramos informações de qual caráter predominou no material, se foi caráter sólido ou líquido, e em qual faixa de deformação.

4.4.2 Ensaio de reometria rotacional

Nos ensaios rotacionais programamos o reômetro para exibir dois diagramas, um de torque mN.m em função da velocidade rpm que nos fornece informações sobre a tensão de escoamento e outro de viscosidade pa.s em função da velocidade rpm.

Medimos o torque e a viscosidade em função de uma velocidade angular (taxa de cisalhamento) crescente até 1000 rpm e depois com uma desaceleração até 0 rpm, para podermos observar se a amostra tinha comportamento reopético ou tixotrópico.

Os ensaios rotacionais foram programados para um torque de 0 a 180 mN.m, para que não excedesse o limite máximo do equipamento que é de 200mN.m e taxa de cisalhamento de 0 a 1000 rpm.

Através da curva que o gráfico nos forneceu, pode ser observada a tensão de escoamento, que ocorre quando a amostra atinge seu torque máximo e em seguida uma pequena queda desse torque, como mostrado na figura 4.8.

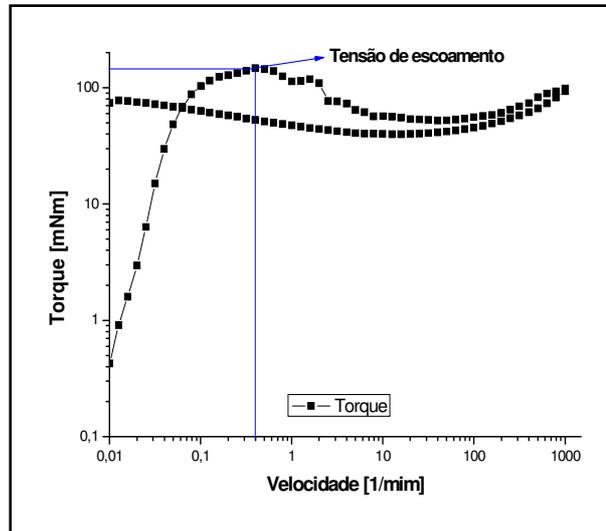


Figura 4.8: Curva de torque [mN.m] em função da velocidade angular [1/min].

No gráfico de viscosidade em função da velocidade angular, podemos observar o comportamento da amostra se reopético ou tixotrópico. Neste gráfico também obtemos informações da viscosidade plástica em um ponto, definida através da calibração da ferramenta em 100 rpm (Anexo II). No gráfico tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, na região de taxa de 20 a 200 s^{-1} , realizamos a regressão linear, para obter o coeficiente angular da reta que é viscosidade plástica.

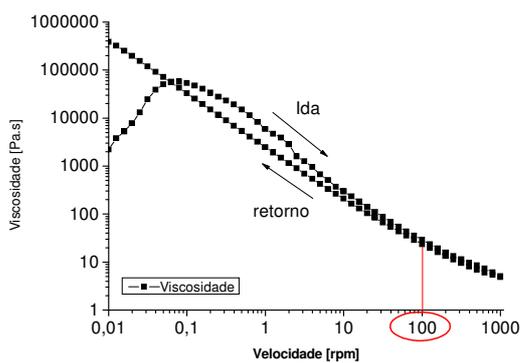


Figura 4.9: Curva de viscosidade em função da velocidade angular.

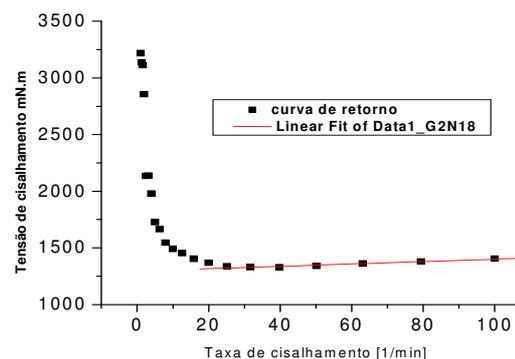


Figura 4.10: Ajuste linear da curva de retorno da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

4.5 Ensaio no funil de Marsh

O funil de Marsh é um equipamento simples, usado para medir o tempo de escoamento de pasta de cimento e argamassas. Utiliza-se para determinar o teor de aditivo, a viscosidade plástica e a compatibilidade do cimento-aditivo.

O ensaio é avaliado em condições dinâmicas, como se o líquido se comportasse como um fluido Newtoniano, sendo que na realidade a pasta de cimento se aproxima de um fluido binghamiano [10].

O tempo de escoamento está relacionado com a fluidez do material isto é, quanto menor o tempo de escoamento, maior a fluidez do material. O tempo de escoamento depende do fluido ensaiado, mas também é influenciado pela geometria do cone. [10]

O funil de Marsh consiste de um funil plástico (Figura 4.11) ou metálico com cavidade maior, aberto na parte superior e com uma pequena abertura variável na parte inferior. Coloca-se a amostra dentro do funil e o tempo gasto para que um volume pré-estabelecido escoe através do mesmo é cronometrado.

Usamos um funil de abertura de 10 mm de diâmetro. Foi colocado no funil o volume inicial da amostra de 900ml, e mediu-se o volume escoado de 300 ml e classificado como: sem fluxo, fluxo intermitente e fluxo contínuo. Para cada amostra o tempo foi medido sempre com o mesmo volume inicial de 900 ml e medido o volume escoado de 300 ml. Os materiais necessários para o ensaio são: o funil com suporte, haste (figura 4.10), uma proveta para conter o escoamento e um cronômetro.



Figura 4.11: conjunto funil com suporte, proveta e haste. [29]

As etapas utilizadas neste trabalho para a execução do ensaio do funil de Marsh foram:

- 1) umedecer o interior do funil antes de cada medida com óleo mineral;
- 2) fechar a abertura inferior do funil com o dedo;
- 3) Colocar a amostra no funil;
- 4) retirar o dedo da abertura inferior e, no momento em que a pasta atingir o fundo da proveta, acionar o cronômetro;
- 5) Para o cronômetro quando a amostra atinge o volume adotado.

Cada amostra foi ensaiada 4 vezes, com exceção das amostras 0, 1, 3, 5 e 8, que necessitaram de réplicas.

4.6 Ensaio de abatimento modificado

O ensaio do abatimento do tronco de cone é uma forma de se determinar as propriedades reológicas para o concreto que é regulamentado pela norma NBR 67 [23].

Em resumo, o ensaio regulamentado por norma, consiste em encher o tronco de cone e movê-lo lentamente na vertical e medir o quanto a amostra se abateu ou assentou. Para cada tipo de aplicação do concreto, há um valor de abatimento em milímetros, para avaliar a consistência.

Como o ensaio da norma NBR MN67[23] não se aplica a argamassa e pastas de cimentos, buscamos na literatura e encontramos diferentes equipamentos reológicos [1]. O equipamento que optamos é para avaliar materiais em suspensão e é semelhante ao ensaio da norma [23] é um copo cilíndrico de PVC de volume $V \approx 750$ ml e que através da altura abatimento “S” da amostra e pela equação 05 (na página 17) podemos calcular a tensão de escoamento da amostra.

O procedimento de ensaio que adotamos foi: o copo de PVC é apoiado sobre uma superfície de vidro nivelada e levemente lubrificada com óleo mineral. A amostra é moldada no cilindro de PVC até enchê-lo. Movemos na vertical o copo de PVC lentamente, e o colocamos do lado da amostra abatida, com o auxílio de duas régua milimetrada, uma foi apoiada na horizontal, no topo da superfície do copo, a outra foi para medir o abatimento na vertical. A figura 4.12 ilustra o ensaio do abatimento modificado e o posicionamento das régua.



Figura 4.12: ensaio de abatimento modificado na pasta de cimento.

Neste ensaio, os valores de tensão de escoamento não foram calculados, o comportamento físico da amostra foi o resultado qualitativo que nos importou.

4.7 Ensaio de resistência à compressão

Após os ensaios no estado fresco, as pastas foram preparadas no misturador modelo SB 40 da Black & Decker, no laboratório de construção civil da Universidade Fepi – Fundação de Ensino e Pesquisa de Itajubá. As amostras foram moldadas em corpos cilíndricos de acordo com a norma NBR 5738 e NBR 7215 [43,44] com o propósito de analisar se as dosagens de aditivos influenciariam na resistência à compressão. Foram moldados 4 corpos de prova para cada amostra figura 4.13 e 4.14 e levados para câmara úmida por 24 horas para a cura inicial ao ar. Depois de 24 horas os corpos foram desmoldados e imersos no tanque de água saturada de cal na câmara úmida, onde permaneceram até o dia do rompimento. Os corpos de prova tiveram sua superfície recapiadas para que a máquina de compressão distribua a carga por todas a superfície dos corpos de prova, a velocidade de carregamento da máquina foi programada para transmitir ao corpo de prova 0,25 MPa por segundo de carga de compressão.



Figura 4.13: Mistura da pasta e aditivos



Figura 4.14: Moldes cilíndricos.

As amostras após 24 horas foram desenformadas (figura 4.15) e identificadas, levadas ao tanque de cura (figura 4.16) ficaram submersas (NBR 9479) [45] onde permaneceram até o final dos 28 dias.



Figura 4.15: Amostras desenformadas.



Figura 4.16: Tanque de cura.

Ao final dos 28 dias os corpos de prova foram retirados do tanque de cura e tiveram suas superfícies niveladas e encaminhados aos ensaios de rompimento à compressão. A Figura 4.17 mostra a execução do ensaio de rompimento.



Figura 4.17: Ensaio de rompimento à compressão dos corpos de prova.

4.8 Metodologia de superfície de resposta - MSR

Depois de conduzir todos os 13 experimentos do planejamento experimental e ensaiados no reômetro, no funil, e no abatimento modificado, inserimos na tabela 07 as 8 respostas dos ensaios:

- Reometria oscilatória: Modulo elástico, Módulo Viscoso e Tensão de escoamento.
- Reometria rotacional: Tensão de escoamento, Viscosidade plástica em 100 rpm e viscosidade plástica obtida de regressão linear.
- Ensaio de abatimento modificado
- Tempo de escoamento no funil de marsh.

Neste trabalho executou-se somente a etapa de modelagem.

Na etapa de modelagem buscamos enquadrar nosso experimento em um dos quatro modelos matemáticos, já citados.

Análises são feitas, buscando atingir uma região ótima da superfície investigada, que gera todos os gráficos de análise e em seguida a superfície de resposta com as dosagens dos aditivos [39].

Tabela 07: Planilha do projeto experimental para as respostas.

Planejamento experimental				Cisalhamento oscilatório			Cisalhamento no rotacional			Altura do Abatimento [mm]	Funil de Marsh tempo de escoamento [seg]
ordem padrão	Variáveis codificadas	Aditivo 1 %P/P	Aditivo 2 %P/P	G' [Pa]	G'' [Pa]	τ_y [Pa]	viscosidade plástica [Pa.s]	Viscosidade 100 rpm [Pa.s]	τ_y [Pa]		
0	-	0	0								
1	(-1,-1)	0,286	0,86								
2	(1,-1)	0,86	0,86								
3	(-1,1)	0,286	2,64								
4	(1,1)	0,86	2,64								
5	(-√2,0)	0,143	1,75								
6	(√2,0)	1	1,75								
7	(0,-√2)	0,57	0,5								
8	(0,√2)	0,57	3								
9	0	0,57	1,75								
10	0	0,57	1,75								
11	0	0,57	1,75								
12	0	0,57	1,75								
13	0	0,57	1,75								

5 Resultados e discussão

Neste capítulo foram organizados os resultados e apresentadas as discussões encontrados na dosagem combinada dos dois aditivos, éter policarboxílico chamado de aditivo 1, e a solução aquosa de nanossílica amorfa chamado de aditivo 2 na pasta de cimento.

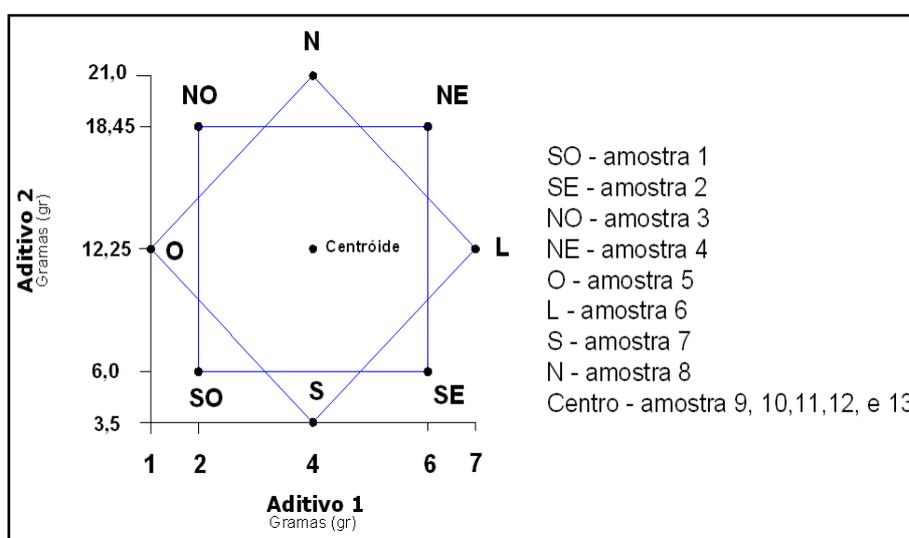
Uma série de gráficos e fotos mostraram a influência da combinação dos aditivos em diferentes teores na reologia da pasta. Analisamos as respostas medidas nos 3 equipamentos diferentes para a avaliação reológica: O Funil de Marsh, ensaio de abatimento modificado e o reômetro onde nos fornecer informações empíricas e numéricas do comportamento reológico da amostra. Medimos os valores de tensão de escoamento, torque, viscosidade, deformação e módulos viscoelásticos.

Analisamos os ensaios de resistência à compressão e a influência da combinação das dosagens dos aditivos.

Analisamos a superfície de resposta, que nos orientou para um ponto de ótima dosagem.

5.1 Planejamento Estatístico

Através da análise estatística foi possível otimizar o teor de nanossílica amorfa (aditivo 2) e do éter policarboxílico (aditivo1), e quantificar seus efeitos sobre as propriedades dos materiais no estado fresco e endurecido. A figura 5.1 apresenta o diagrama gerado pelo planejamento experimental.



Figuras 5.1: Planejamento experimental das pastas de cimento, com os pontos de dosagens.

A planilha com os números mínimo de experimentos com suas dosagens e com sua seqüência de preparo, são mostradas na tabela 08 para 8 amostras com diferentes dosagens de aditivos, com quintuplicata no ponto central e 1 amostra sem aditivos.

Tabela 08: Planejamento das 9 amostras com diferentes teores de aditivos, com quintuplicata no ponto central em pontos cardeais.

ID amostra	Aditivo 1 (%)	Aditivo 2 (%)	Aditivo 1 (g)	Aditivo 2 (g)	Pontos cardeais
0	-	-	0	0	Controle
1	0,29	0,86	2	6	SO
2	0,86	0,86	6	6	SE
3	0,29	2,64	2	18,45	NO
4	0,86	2,64	6	18,45	NE
5	0,143	1,75	1	12,25	O
6	1	1,75	7	12,25	L
7	0,57	0,5	4	3,5	S
8	0,57	3	4	21	N
9	0,57	1,75	4	12,25	Centróide
10	0,57	1,75	4	12,25	Centróide
11	0,57	1,75	4	12,25	Centróide
12	0,57	1,75	4	12,25	Centróide
13	0,57	1,75	4	12,25	Centróide

O planejamento dos experimentos foi feito com as dosagens mínimas 0,2% e máximas 1% para o aditivo 1 e mínima de 0,5% e máxima de 3% para o aditivo 2. A figura 5.1 pode nos orientar como as dosagens foram combinadas.

Vê-se que:

_O ponto SO (sudoeste), foi uma dosagem de nível baixo do aditivo 1 e baixa do aditivo 2.

_ O ponto SE (sudeste), foi uma dosagem de nível alto do aditivo 1 e baixo no aditivo 2.

_ O ponto NO (noroeste), foi uma dosagem de nível baixo do aditivo 1 e alta do aditivo 2.

_O ponto NE (nordeste), foi uma dosagem de nível alto do aditivo 1 e de nível alto do aditivo 2;

_ O ponto O (oeste), foi uma dosagem de mínima do aditivo 1 e uma dosagem média do aditivo 2.

_ O ponto L (Leste), foi uma dosagem de máximo do aditivo 1 e uma dosagem média do aditivo 2.

_ O ponto S (sul), foi uma dosagem média do aditivo 1 e uma dosagem mínima do aditivo 2.

_ O ponto N (norte), foi uma dosagem média do aditivo 1 e uma dosagem máxima do aditivo 2.

_ O ponto centróide (centro), foi a dosagem média do aditivo 1 e média do aditivo 2.

5.2 Ensaios de resistência mecânica à compressão

De acordo com os fornecedores, os aditivos químicos alteram as propriedades reológicas sem alterar a resistência a solicitações mecânicas. A figura 5.2 resume a média dos resultados do ensaio de resistência à compressão de 4 corpos de prova para cada amostra, de acordo com a norma [44, 46], ao final dos 28 dias e o desvio padrão dos resultados em barras de erro.

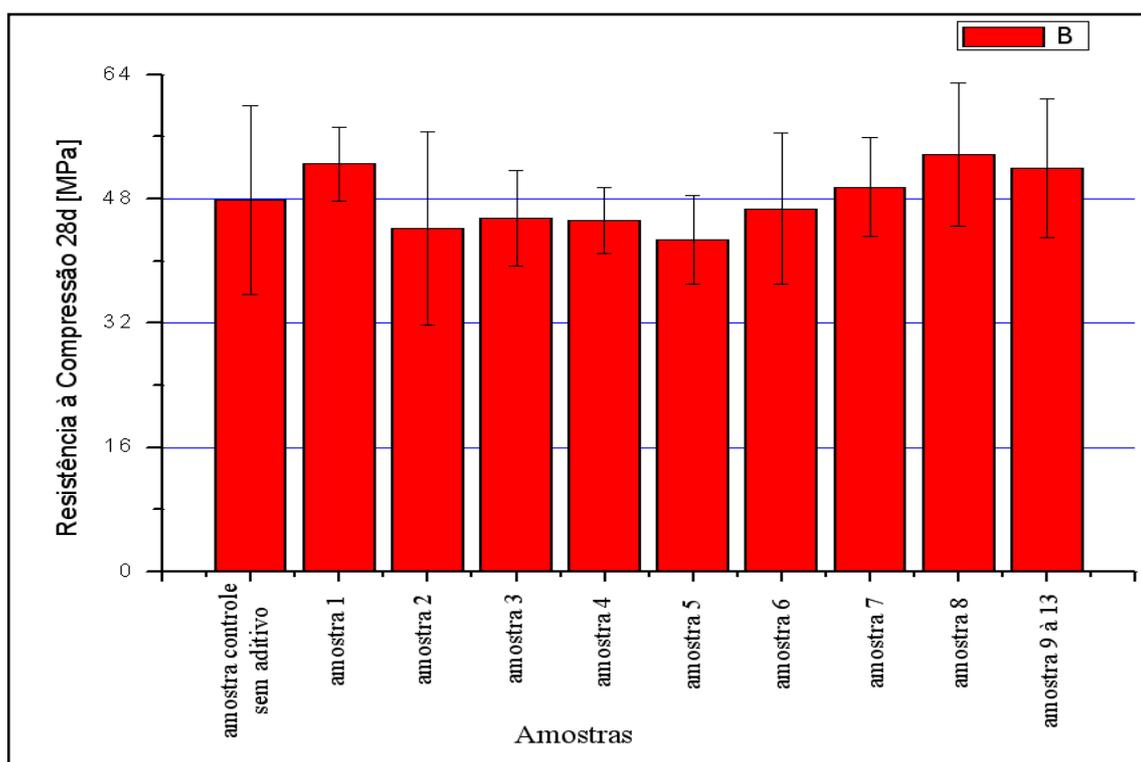


Figura 5.2: Resistência a compressão de todas as amostras após 28 dias.

A barra de erro da amostra controle (sem aditivos) mostra que o desvio padrão das demais amostras, está dentro do desvio padrão da amostra controle. Vemos que os aditivos não alteraram a resistência das amostras. Sabendo que o tipo de cimento utilizado, resulta em uma resistência mínima de 32 MPa, vemos que houve uma ganho de 50% na resistência devido a baixa relação a/c.

5.3 Ensaio de abatimento Modificado

O ensaio correlaciona os efeitos dos aditivos qualitativamente. A seguir serão apresentados os resultados e discutidos os comportamentos físicos de todas as amostras.

As figuras 5.3 e a 5.4 mostram a diferença do comportamento físico da amostra 0 e a amostra 1 em relação às dosagens dos aditivos.



Figura 5.3: Abatimento da amostra 0 (controle) sem aditivos.



Figura 5.4: Abatimento da amostra 1. Dosagem de 0,286% do aditivo 1 e 0,857% do aditivo 2.

Vê-se que na figura 5.3, a amostra 0 tem alta viscosidade e suas partículas se encontram bem coesas, dando a amostra um comportamento pastoso semi-sólido. O abatimento da amostra controle, sem aditivos, foi de 17 mm.

Vê-se que na figura 5.4, a amostra 1, que foi dosado com 2g do aditivo 1 e 6 g do aditivo 2, resultou em um abatimento de 68 mm. Esse comportamento se deu devido ao efeito do aditivo 1, que reduz muito a tensão de escoamento. Mas a amostra ganhou certa viscosidade devido a baixa dosagem do aditivo 1.

As figuras 5.5 e a 5.6 mostram os comportamentos físicos da amostra 2 e da amostra 3 em relação às dosagens dos aditivos.



Figura 5.5: Abatimento da amostra 2. Dosagem de 0,857% do aditivo 1 e 0,857% do aditivo 2.



Figura 5.6: Abatimento da amostra 3. Dosagem de 0,286% do aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2.

Vê-se que na figura 5.5, a amostra 2, que foi dosado com 6 g do aditivo 1 e 6 g do aditivo 2 apresentou baixa viscosidade, dando a amostra um comportamento quase líquido. O abatimento da amostra 2, foi > 90 mm. Esse comportamento predominou devido a alta dosagem do aditivo 1, ocultando o efeito do aditivo 2.

Já na figura 5.6, vê-se que para a amostra 3, que foi dosado com 2g do aditivo 1 e 18,45 g do aditivo 2, resultou em um abatimento de 18 mm. Esse comportamento pastoso semi-sólido se deu devido a alta dosagem do aditivo 2, aumentando a tensão de escoamento e a viscosidade da amostra.

As figuras 5.7 e a 5.8 mostram os comportamentos físicos da amostra 4 e da amostra 5 em relação às dosagens dos aditivos.



Figura 5.7: Abatimento da amostra 4. Dosagem de 0,86% do aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2.



Figura 5.8: Abatimento da amostra 5. Dosagem de 0,143% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2

Vê-se que na figura 5.7, a amostra 4, que foi dosado com 6 g do aditivo 1 e 18,45 g do aditivo 2 apresentou baixa viscosidade, dando a amostra um comportamento praticamente líquido. O abatimento da amostra 4, foi > 90 mm. Esse comportamento predominou devido a alta dosagem do aditivo 1, ocultando o efeito do aditivo 2, mesmo estando este em altas dosagem.

Já na figura 5.8, vê-se que a amostra 5, que foi dosado com 1g do aditivo 1 e 12,25g do aditivo 2, resultou em um abatimento de 27 mm. Esse comportamento pastoso semi-sólido se deu devido a alta dosagem do aditivo 2 e baixa dosagem do aditivo 1, aumentando a tensão de escoamento e a viscosidade da amostra .

As figuras 5.9, 5.10 e 5.11, mostram os comportamentos físicos da amostra 6 , da amostra 7 e da amostra 8 em relação às dosagens dos aditivos.



Figura 5.9: Abatimento da amostra 6. Dosagem de 1% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2.



Figura 5.10: Abatimento da amostra 7. Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 0,5% do aditivo 2.



Figura 5.11: Abatimento da amostra 8. Dosagem de 0,57% do aditivo 1 e 3% do aditivo 2.

Vê-se que na figura 5.9, o resultados do ensaio de abatimento da amostra 6 que foi dosada com 7g do aditivo 1 e 12,25 g do aditivo 2, com um abatimento > 90 mm. Esse comportamento se deu devido a máxima dosagem do aditivo 1, dando a amostra um comportamento quase líquido.

Vê-se que na figura 5.10, a amostra 7 que foi dosada com 4g do aditivo 1 e 3,5 g do aditivo 2, resultou em um abatimento > 90 mm. Esse comportamento se deu devido a alta dosagem do aditivo 1 e a mínima dosagem do aditivo 2, dando a amostra uma comportamento mais líquido.

Já na figura 5.11, vê-se que para a amostra 8 que foi dosada com 4g do aditivo 1 e 21 g do aditivo 2, resultou em um abatimento de 34 mm. Esse comportamento entre o sólido e o líquido, se deu devido a dosagem média do aditivo 1 e a máxima dosagem do aditivo 2.

As figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 mostram os resultados do abatimento das amostras: 9, 10, 11, 12 e das 13 em relação às dosagens dos aditivos. Estas são replicatas.



Figura 5.12: Abatimento da amostra 9.



Figura 5.13: Abatimento da amostra 10.



Figura 5.14: Abatimento da amostra 11.



Figura 5.15: Abatimento da amostra 12.



Figura 5.16: Abatimento da amostra 13.

Todas as amostras foram dosadas com de 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2, ou seja, 4 gramas do aditivo 1 e 12,25 gramas do aditivo 2, e resultaram em um abatimento > 90 mm.

Vê-se que as replicatas exibiram um comportamento líquido, com baixa viscosidade. Esse comportamento foi consequência da média dosagem do aditivo 1, e apesar da dosagem do aditivo 2 ter sido média também, não foi suficiente para equilibrar o efeito do aditivo 1.

5.4 Ensaio do Funil de Marsh

No ensaio do funil de Marsh, classificamos o fluxo como:

- Fluxo estático: amostra que não escoar por gravidade.
- Fluxo intermitente: amostra que escoar muito lentamente de forma descontínua e em porções.
- Fluxo contínuo: amostra toda escoar de modo uniforme, até o fim.

Neste ensaio obtemos o tempo de escoamento de cada amostra. Os resultados do tempo médio de cada amostra estão apresentados na tabela 09.

Tabela 09: Tempos de escoamento no ensaio do funil de Marsh.

Funil de Marsh		
ID	tempo médio	fluxo
nº 0	≈ 60:00:00	fluxo estático
nº 1	≈ 58:00:00	fluxo intermitente
nº 2	≈ 00:06:00	fluxo contínuo
nº 3	≈ 42:00:00	fluxo intermitente
nº 4	≈ 00:08:00	fluxo contínuo
nº 5	≈ 30:00:00	fluxo estático
nº 6	≈ 00:05:00	fluxo contínuo
nº 7	≈ 00:07:00	fluxo contínuo
nº 8	≈ 30:00:00	fluxo intermitente
nº 9	≈ 00:09:50	fluxo contínuo
nº 10	≈ 00:11:00	fluxo contínuo
nº 11	≈ 00:11:00	fluxo contínuo
nº 12	≈ 00:10:00	fluxo contínuo
nº 13	≈ 00:10:00	fluxo contínuo

Para se obter valores numéricos nesse ensaio, todas as amostras deveriam fluir. Como algumas amostras não permitiram medidas, devido a alta viscosidade, somente análises qualitativas foram feitas.

A amostra 0 (controle), a amostra 1, amostra 3, amostra 5 e amostra 8, não escoar. Comportou-se como fluxo estático ou intermitente, com alta viscosidade. A partir de 30 minutos, interrompeu-se o ensaio para que a amostra não enrijecesse dentro do funil e obstruísse a saída.

As demais amostras apresentaram fluxo contínuo com baixa viscosidade, escoando rapidamente do funil, estas amostras foram possíveis medir o tempo de escoamento e concluir que de acordo que se aumenta a dosagem do aditivo 1, a viscosidade plástica diminuí e conseqüentemente o tempo de escoamento.

5.5 Ensaios no Reômetro

5.5.1 Reometria oscilatória

Foi adotada a primeira leitura obtida no reômetro, embora tenham sido feitas 4 medidas da mesma amostra (repetições). O motivo é que quando ela é ensaiada pela primeira vez, nos fornece dados maiores do que quando ensaiada pela segunda vez. Essa diferença do primeiro ensaio para o segundo ocorre por que perturbamos e destruimos a estruturas internas da amostra no primeiro ensaio, isso é um comportamento tixotrópico. Então a adoção do primeiro ensaio nos fornece os parâmetros máximos que a amostra pode apresentar como exemplo, a máxima tensão de cisalhamento ou tensão de escoamento que a amostra pode sofrer. Na figura 5.17 mostramos uma amostra que foi ensaiada duas vezes sucessivas.

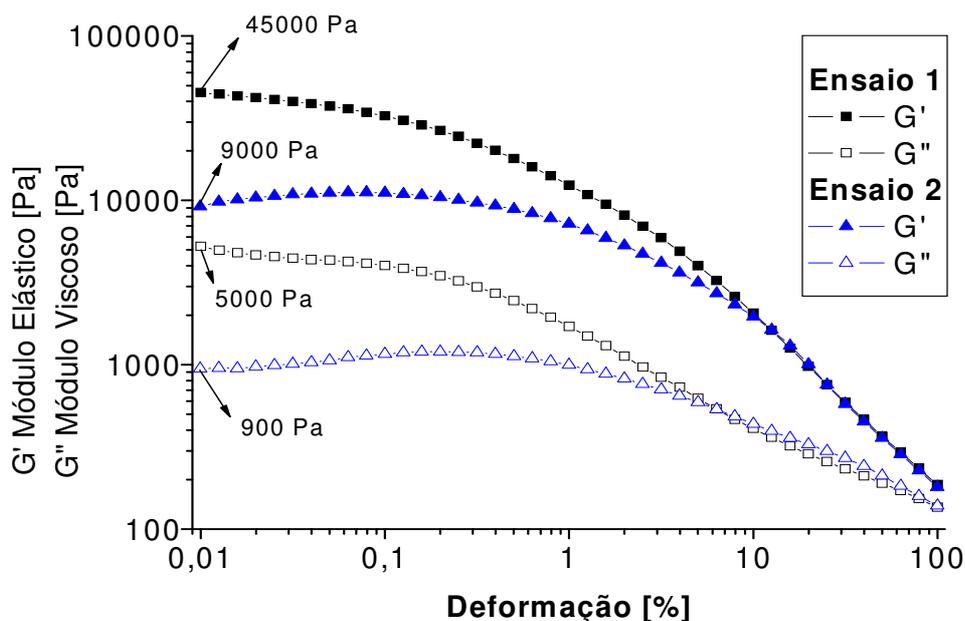


Figura 5.17: Módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da deformação [%] da mesma amostra ensaiada duas vezes.

Vê-se que há uma diferença da primeira medida de 45 kPa e da segunda medida de 9 kPa, analisando apenas o módulo elástico. Isso ocorreu por que na segunda medida a amostra já tinha suas estruturas internas perturbadas, devido ao cisalhamento da primeira medida, o que chamamos de “historia da amostra”.

Amostra 0

A amostra 0 foi a amostra controle, sem aditivo. As figuras 5.18 e 5.19 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

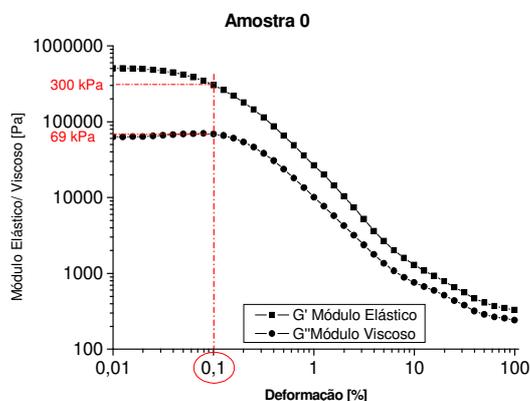


Figura 5.18: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 0 (controle).

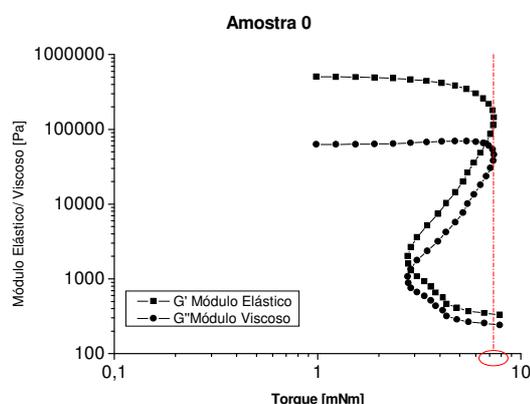


Figura 5.19: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 0 (controle).

Na figura 5.18, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), ou seja, o caráter sólido predomina na amostra sem aditivo.

Vê-se que a amostra 0, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtemos valores de $G' = 300$ kPa e $G'' = 69$ kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 0,1\%$ de deformação.

Na figura 5.19, obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, vemos uma queda dos módulos, essa queda ocorre porque o fluido escoou. Se traçarmos uma perpendicular no eixo x dessa queda da viscoelasticidade obtém-se o torque de escoamento.

O valor obtido de torque de escoamento para a amostra 0 (controle) é entre $\approx 7 - 8$ mN.m (correspondente a ≈ 380 Pa), valor corrigido pela calibração da ferramenta, conforme anexo II. Todos os valores corrigidos estão apresentados na tabela 12 da página 80.

Amostra 1

A amostra 1 foi dosada com 0,29% do aditivo 1 e 0,86% do aditivo 2. As figuras 5.20 e 5.21 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

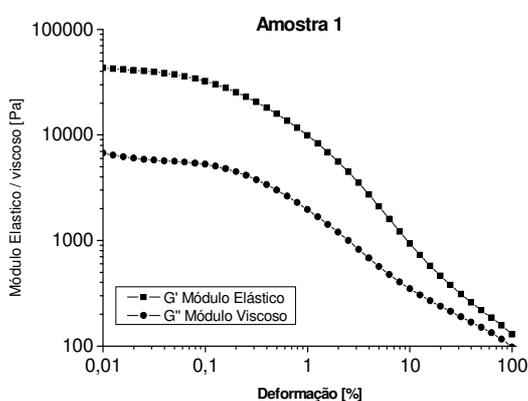


Figura 5.20: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 1.

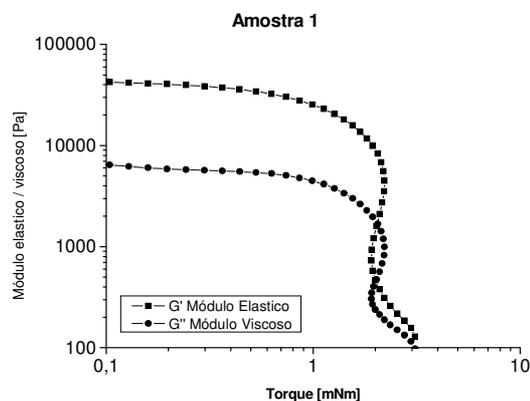


Figura 5.21: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 1.

Na figura 5.20, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), em toda faixa de deformação analisada.

Vê-se que a amostra 1, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtivemos valores de $G' = 32$ kPa e $G'' = 5,3$ kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 0,1\%$ de deformação.

Na figura 5.21 obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 1 é de ≈ 2 mN.m (correspondente a ≈ 110 Pa).

Amostra 2

A amostra 2 foi dosado com 0,86% do aditivo 1 e 0,86% do aditivo 2. As figuras 5.22 e 5.23 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

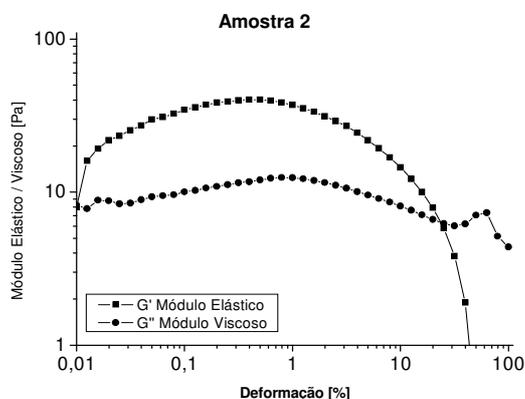


Figura 5.22: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 2.

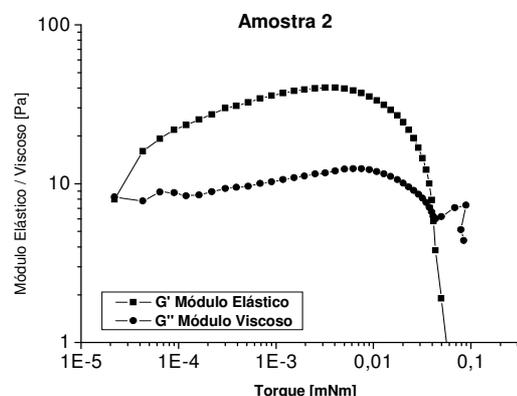


Figura 5.23: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 2.

Na figura 5.22, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), mas somente para deformações a abaixo de 25%.

Vê-se que na amostra 2, embora G' se mostrou maior que G'' em baixas deformações, a amostra se mostrou muito fluida (conforme se verificou pelo funil de Marsh e também no ensaio de abatimento modificado). Além disto, não é evidente uma região viscoelástica linear bem definida. Obtemos valores de $G' = 30$ Pa e $G'' = 13$ Pa, na faixa de $\approx 0,1\%$ de deformação.

Na figura 5.23 obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 2 foi de $\approx 0,04 - 0,05$ mN.m (correspondente a ≈ 2 Pa).

Amostra 3

A amostra 3 foi dosada com 0,29% do aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2. As figuras 5.24 e 5.25 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

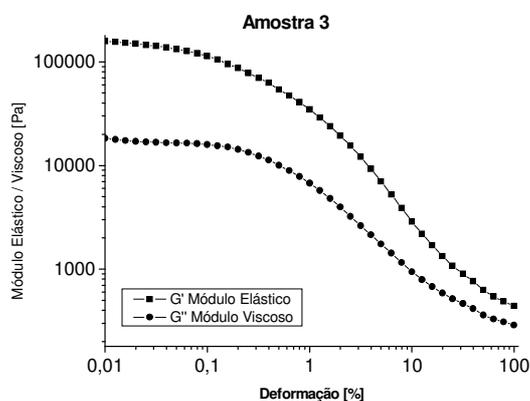


Figura 5.24: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 3.

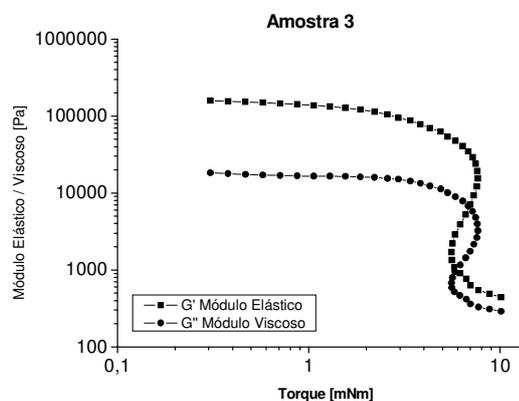


Figura 5.25: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 3.

Na figura 5.24, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), em toda faixa de deformação analisada.

Vê-se que a amostra 3, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtemos valores de $G' = 114$ kPa e $G'' = 16$ kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 0,1\%$ de deformação.

Na figura 5.25 obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 3 é entre $\approx 7 - 8$ mN.m (correspondente a ≈ 400 Pa).

Amostra 4

A amostra 4 foi dosada com 0,86% do aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2. As figuras 5.26 e 5.27 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

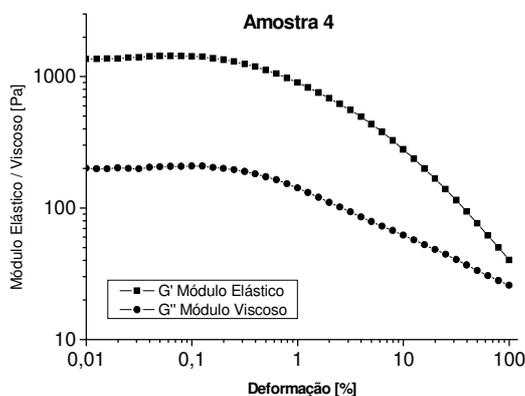


Figura 5.26: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 4.

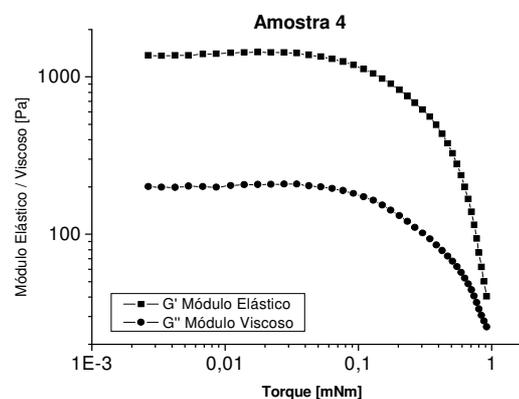


Figura 5.27: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 4.

Na figura 5.26, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), em toda faixa de deformação analisada.

Vê-se que a amostra 4, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtemos valores de $G' = 1,4$ kPa e $G'' = 210$ Pa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 0,1\%$ de deformação.

Na figura 5.27 obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 4 é entre $\approx 0,9 - 1$ mN.m (correspondente a ≈ 50 Pa).

Amostra 5

A amostra 5 foi dosada com 0,143% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2. As figuras 5.28 e 5.29 mostram o resultado de uma varredura de amplitude.

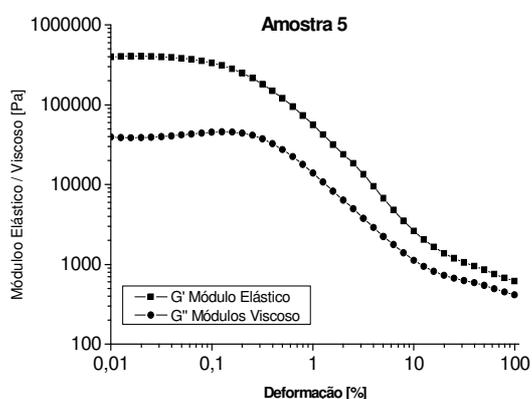


Figura 5.28: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 5.

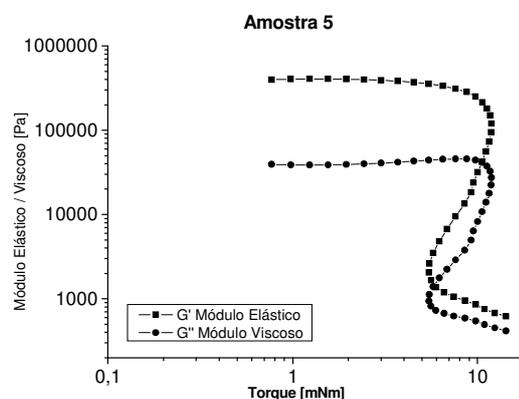


Figura 5.29: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 5.

Na figura 5.28, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), em toda faixa de deformação analisada.

Vê-se que a amostra 5, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtemos valores de $G' = 330$ kPa e $G'' = 45$ kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 0,1\%$ de deformação.

Na figura 5.29 obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 5 é de $\approx 10 - 12$ mN.m (correspondente a ≈ 620 Pa).

Amostra 6

A amostra 6 foi dosada com 1% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2. As figuras 5.30 e 5.31 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

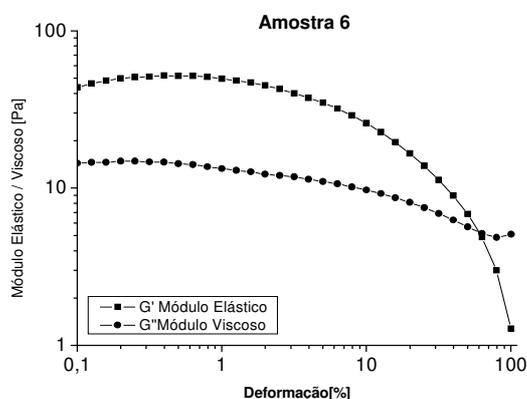


Figura 5.30: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 6.

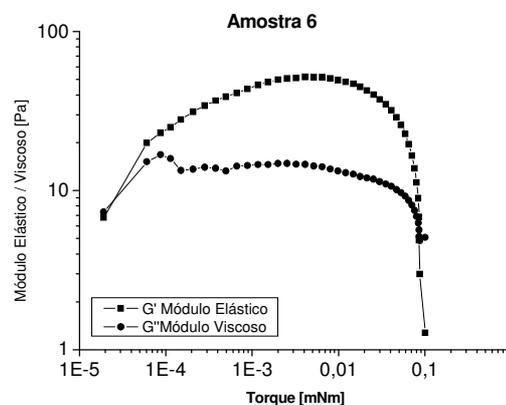


Figura 5.31: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 6.

Na figura 5.30, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), mas somente para deformações abaixo de 50%. Acima de 60% de deformação, passa a dominar o caráter líquido da amostra 6.

Vê-se que a amostra 6, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtemos valores de $G' = 44$ Pa e $G'' = 14$ Pa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 1\%$ de deformação.

Na figura 5.31, obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 6 é entre $\approx 0,08 - 0,1$ mN.m (correspondente a ≈ 5 Pa).

Amostra 7

A amostra 7 foi dosada com 0,57% do aditivo 1 e 0,5% do aditivo 2. As figuras 5.32 e 5.33 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

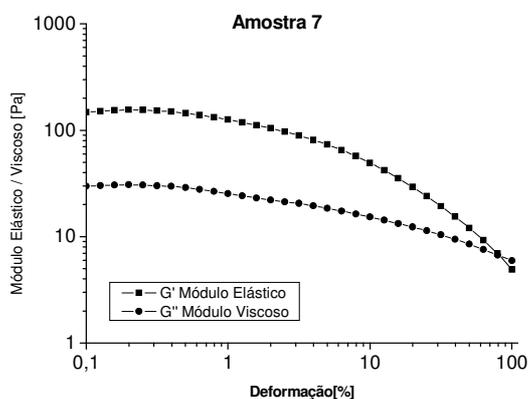


Figura 5.32: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 7.

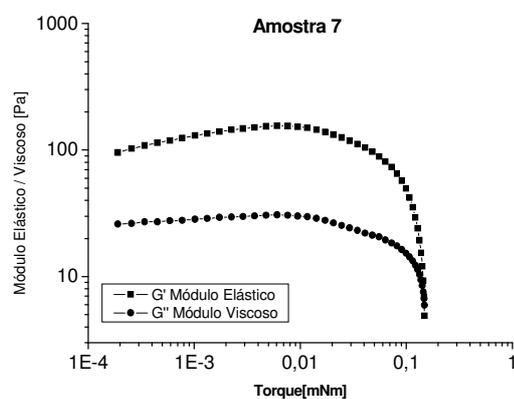


Figura 5.33: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 7.

Na figura 5.32, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), em quase toda a faixa de deformação.

Vê-se que a amostra 7, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtemos valores de $G'=120$ Pa e $G''=20$ Pa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 0,5\%$ de deformação.

Na figura 5.33 obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 7 ficou entre $\approx 0,1$ a $0,2$ mN.m (correspondente a ≈ 8 Pa).

Amostra 8

A amostra 8 foi dosada com 0,57% do aditivos 1 e 3% do aditivo 2. As figuras 5.34 e 5.35 mostram os resultados de uma varredura de amplitude.

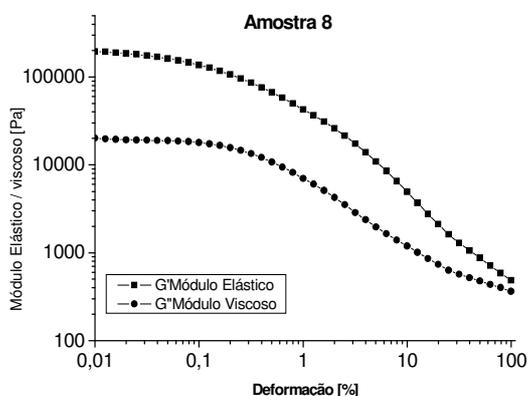


Figura 5.34: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 8.

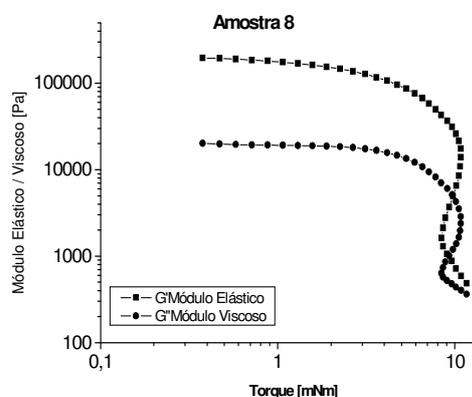


Figura 5.35: Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para a amostra 8.

Na figura 5.34, observamos que o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), em toda faixa de deformação analisada.

Vê-se que a amostra 8, se comporta mais como sólido do que como líquido. Obtemos valores de $G' = 140$ kPa e $G'' = 18$ kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até $\approx 0,1\%$ de deformação.

Na figura 5.35 obtemos o torque de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de torque de escoamento para a amostra 8 é de ≈ 10 mN.m (correspondente a ≈ 560 Pa).

Amostras 9, 10, 11, 12 e 13.

As amostras (réplicas) foram dosadas com 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2. As figuras 5.36 e 5.37 mostram os resultados das varreduras de amplitude.

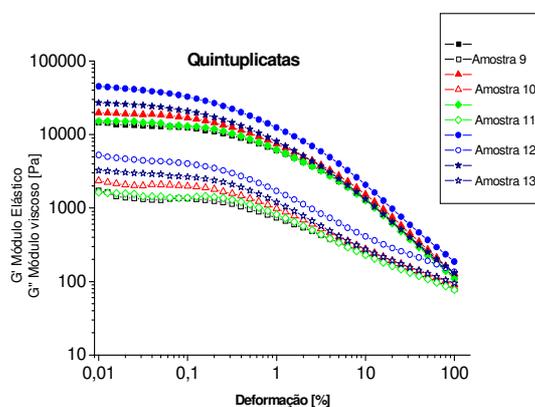


Figura 5.36: Curvas do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para as amostras 9, 10, 11, 12 e 13 (quintuplicatas).

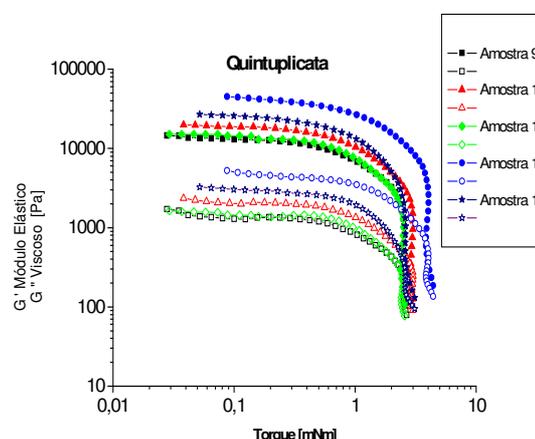


Figura 5.37: Curvas do módulo elástico G' e viscoso G'' em função do torque [mN.m] para as amostras 9, 10, 11, 12 e 13 (quintuplicatas).

Na figura 5.36, observamos o módulo elástico (G') maior que o módulo viscoso (G''). em toda faixa de deformação analisada. Vê-se que a amostra, se comporta mais como sólida do que como líquida. Os valores obtidos dos módulos elástico e viscoso em uma faixa viscoelástica linear de $\approx 0,06 - 0,1\%$ de deformação estão representados na tabela 10. Os valores de tensão de escoamento no final do platô VEL na figura 5.37, também estão expressos na tabela 10.

Tabela 10: Valores do módulo elástico, módulo viscoso e tensão de escoamento para as amostras quintuplicatas.

Amostra	G' (kPa)	G'' (kPa)	Tensão de Escoamento (Pa)
Amostra 9	$\approx 12,3$	$\approx 1,34$	≈ 132
Amostra 10	$\approx 16,85$	$\approx 1,98$	≈ 156
Amostra 11	≈ 13	$\approx 1,4$	≈ 130
Amostra 12	$\approx 32,6$	≈ 4	≈ 210
Amostra 13	$\approx 20,8$	$\approx 2,65$	≈ 135

5.5.1.2 Tensão de escoamento em modo oscilatório e o Abatimento

Podemos correlacionar o ensaio de abatimento adaptado e a tensão de escoamento em modo oscilatório.

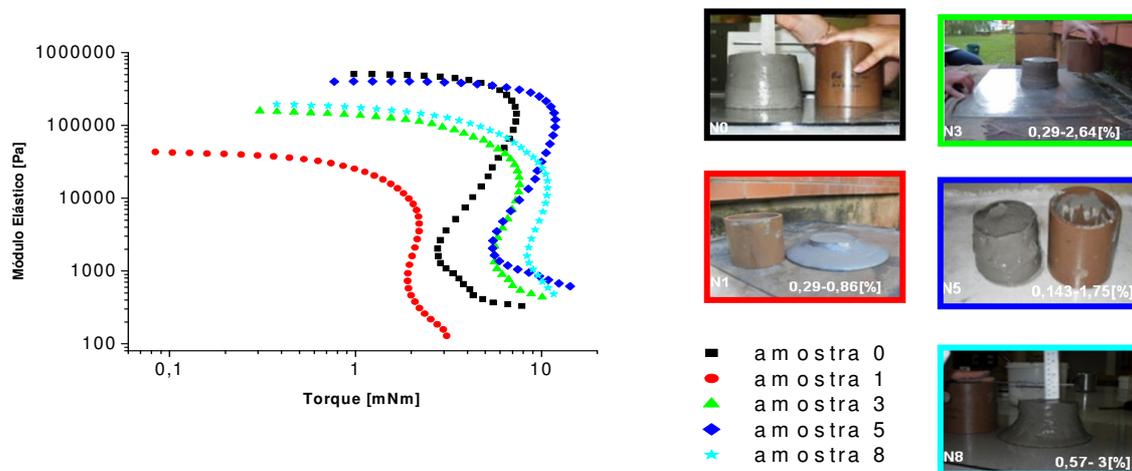


Figura 5.38: Módulos elástico [Pa] em função do torque [mN.m], das amostras 0, 1, 3, 5 e 8 e seus abatimentos.

Vê-se que as amostras 0, 1, 3, 5 e 8, apresentaram tensão de escoamento > 2mNm e módulo elástico >30 kPa. Através do abatimento podemos visualizar o comportamento físico de cada tensão de escoamento em modo oscilatório, e classificamos estes comportamento como sólido.

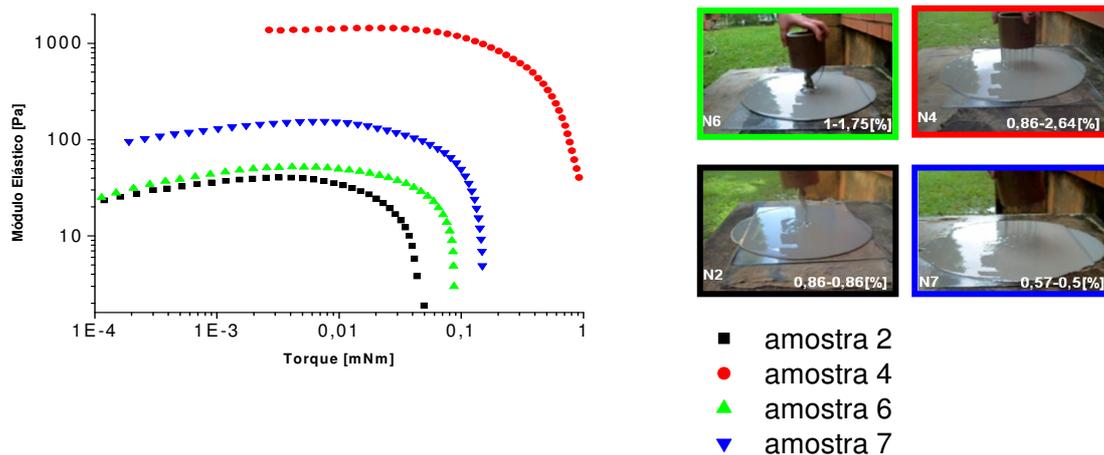


Figura 5.39: Módulos elástico [Pa] em função do torque [mN.m], das amostras 2, 4, 6 e 7 e seus abatimentos.

Vê-se que as amostras 2, 4, 6 e 7, apresentaram tensão de escoamento < 1mNm e módulo elástico < 2 kPa. Através do abatimento podemos visualizar o

comportamento físico de cada tensão de escoamento em modo oscilatório e classificamos estes comportamento como líquido.

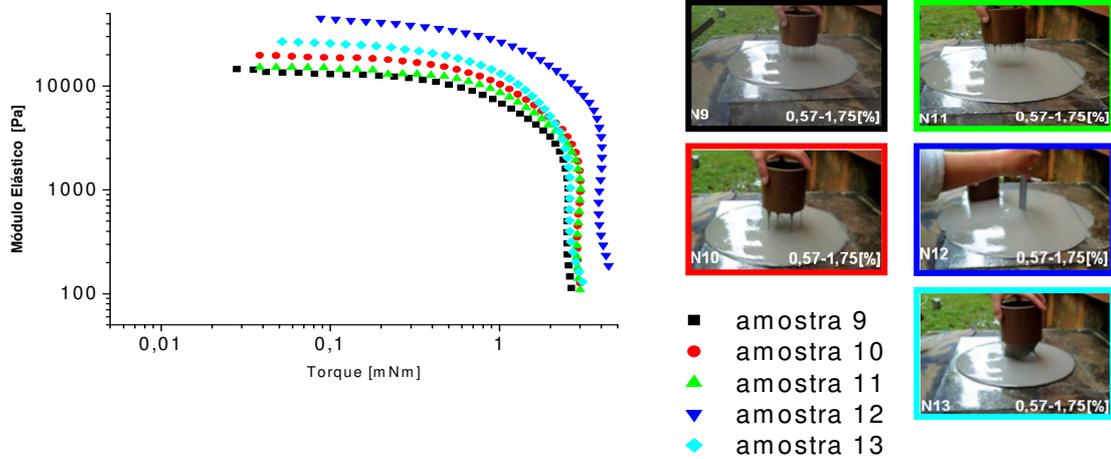


Figura 5.40: Módulos elástico [Pa] em função do torque [mN.m], das amostras quintuplicatas 9, 10, 11, 12 e 13 e seus abatimentos.

Vê-se que as amostras 9, 10, 11, 12 e 13, apresentaram tensão de escoamento $\approx 2\text{mN.m}$ e módulo elástico $\approx 20\text{ kPa}$. Através do abatimento podemos visualizar o comportamento físico de cada tensão de escoamento em modo oscilatório e classificamos estes comportamento como líquido.

5.5.2 Ensaio por Reometria em modo rotacional

Foram feitas avaliações das propriedades reológicas por reometria, também em modo rotacional, logo após o ensaio em modo oscilatório. Obtivemos os resultados de viscosidade e tensão de cisalhamento em função da velocidade angular para uma pasta controle e pastas com diferentes teores de aditivos.

Amostra 0

A amostra 0 foi a amostra controle, sem aditivo. As figuras 5.41 e 5.42 mostram o comportamento reológico da amostra 0.

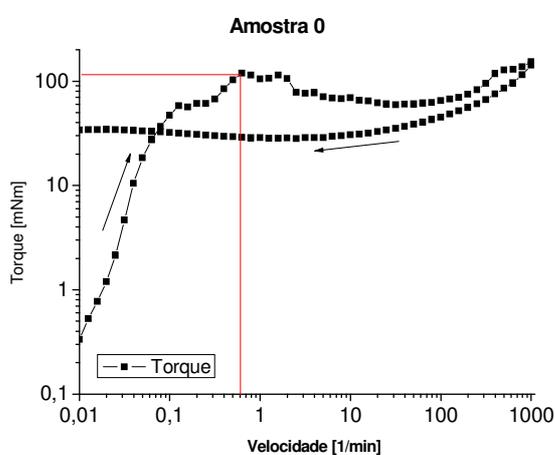


Figura 5.41: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) da amostra 0.

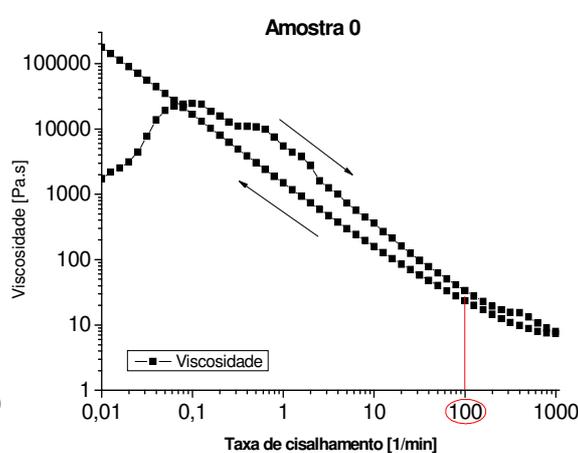


Figura 5.42: Curva de Viscosidade (Pa.s) em função da Taxa de cisalhamento (1/min) da amostra 0.

A figura 5.41 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 0,33$ mN.m e uma $\tau_{\text{esc}} = 119$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

A figura 5.42 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 23,5$ Pa.s em 100 rpm (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

A viscosidade plástica foi obtida através da regressão linear da curva de retorno da figura 5.42 em uma faixa de cisalhamento de 20 a 200 s^{-1} (ANEXO III).

A viscosidade plástica da amostra 0 obtida foi $\eta_{\text{plast}} = 5,73$ Pa.s, os valores das demais amostras estão apresentados na tabela 12, na página 85.

Amostra 1

A amostra 1 contém 0,29% do aditivo 1 e 0,86% do aditivo 2. As figuras 5.43 e 5.44 mostram o comportamento reológico da amostra 1.

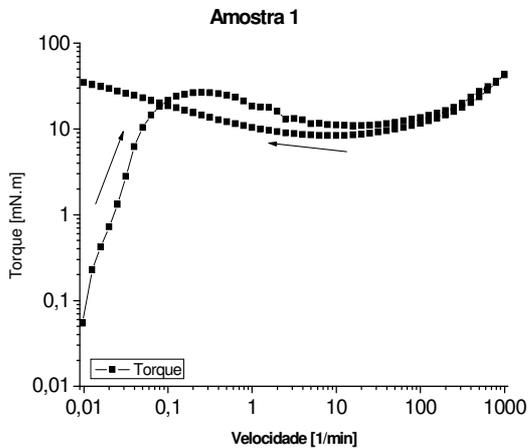


Figura 5.43: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) da amostra 1.

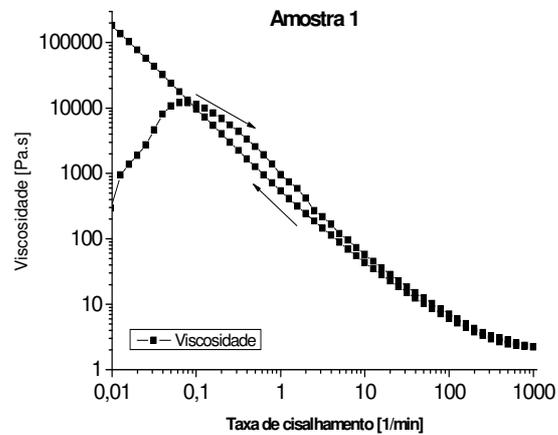


Figura 5.44: Curva de Viscosidade (Pa.s) em função da Taxa de cisalhamento (1/min) da amostra 1.

A figura 5.43 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 0,05$ mN.m, uma $\tau_{\text{esc}} = 26$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.44 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 6,05$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{\text{plast}} = 1,69$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Com relação à amostra controle, vê-se que houve uma diminuição da viscosidade, assim como da tixotropia.

Amostra 2

A amostra 2 contém 0,86% de aditivo 1 e 0,86% do aditivo 2. As figuras 5.45 e 5.46 mostram o comportamento reológico da amostra 2.

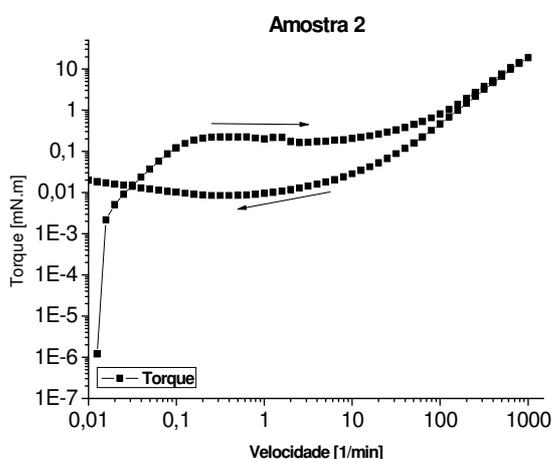


Figura 5.45: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) amostra 2 .

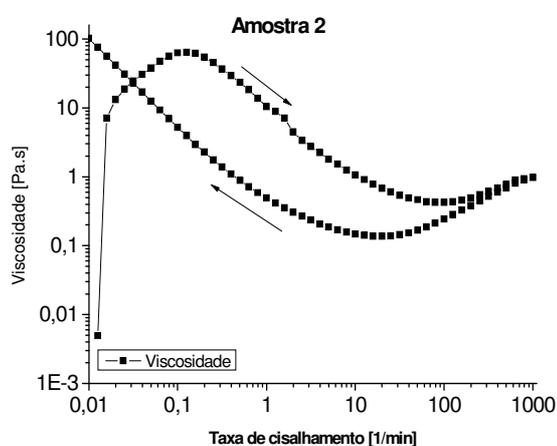


Figura 5.46: Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) amostra 2.

A figura 5.45 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{min} = 0,22$ mN.m, uma $\tau_{esc} = 11,9$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.46 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 0,22$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{plast} = 0,37$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Vê-se que o aumento do teor do aditivo 2 aumenta muito a tixotropia. Por outro lado, a viscosidade foi muito reduzida, pelo alto teor do aditivo 1. A tensão de escoamento também foi afetada, sendo reduzida pelo aditivo 1.

Amostra 3

A amostra 3 contém 0,29% aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2. As figuras 5.47 e 5.48 mostram o comportamento reológico da amostra 3.

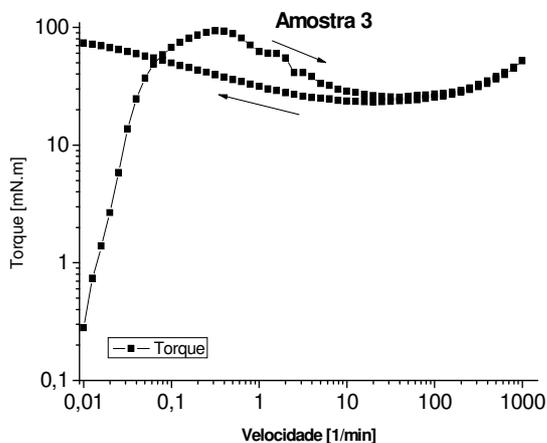


Figura 5.47: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) amostra 3.

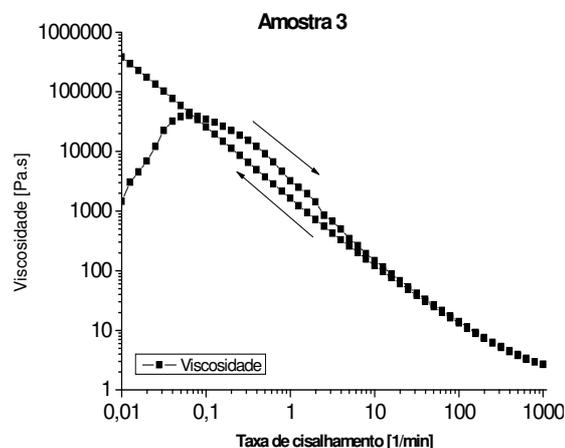


Figura 5.48: Curva da viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) amostra 3.

A figura 5.47 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 0,28$ mN.m, uma $\tau_{\text{esc}} = 93,24$ mN.m. Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.48 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 13,2$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{\text{plast}} = 1,47$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Vê-se que a dosagem do aditivo 1 diminuiu a tensão de escoamento e a viscosidade com relação a amostra controle.

Se compararmos com a amostra 1, que tem a mesma dosagem de aditivo 1, vemos que o aditivo 2 tenta neutralizar o efeito do aditivo 1.

A diferença das amostras 1 e 3 é a dosagem em dobro do aditivo 2, que resultou na amostra 3 o dobro da viscosidade da amostra 1 e o triplo da tensão de escoamento da amostra 1.

Amostra 4

A amostra 4 contém 0,86% de aditivo 1 e 2,64% do aditivo 2. As figuras 5.49 e 5.50 mostram o comportamento reológico da amostra 4.

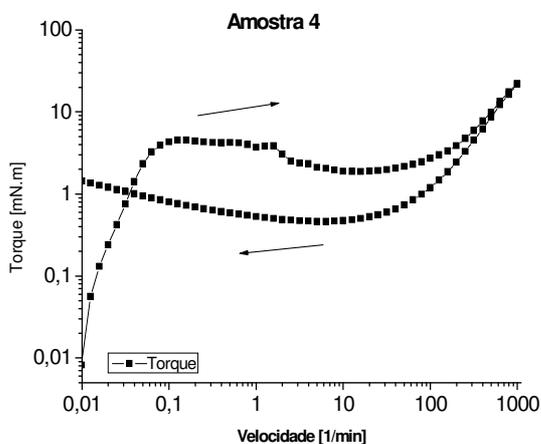


Figura 5.49: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) amostra 4.

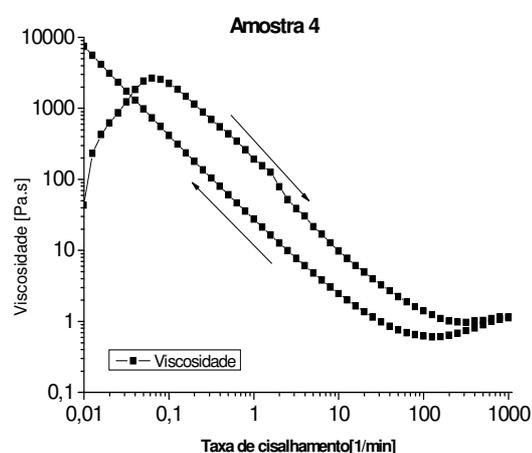


Figura 5.50: Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) amostra 4.

A figura 5.49 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 0,78 \cdot 10^{-3}$ mN.m, uma $\tau_{\text{esc}} = 4,5$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.50 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 0,62$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{\text{plast}} = 0,54$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Vê-se que a viscosidade e a tensão de escoamento diminuiram muito com relação ao controle.

Se compararmos a amostra 2, que tem a mesma dosagem de aditivo 1, e a metade do aditivo 2 que contém a amostra 4, vemos que a amostra 4:

Teve um aumento da sua viscosidade 3 vezes com relação a amostra 2 e uma diminuição de 2,5 vezes da tensão de escoamento, com relação a amostra 2.

Esse resultado se deu devido a alta dosagem do aditivo 1 estar próxima do máximo, ocultando o efeito do aditivo 2.

Amostra 5

A amostra 5 contém 0,14% de aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2. As figuras 5.51 e 5.52 mostram o comportamento reológico da amostra 5.

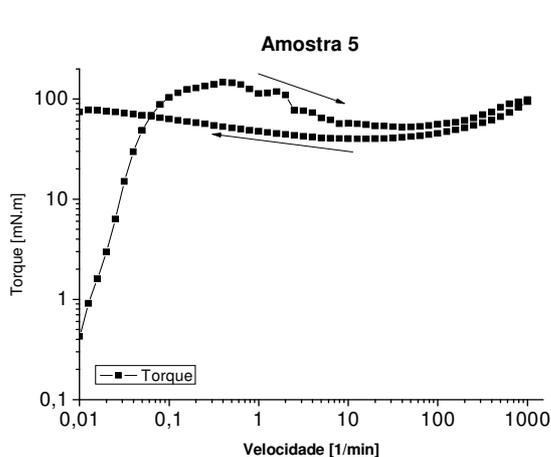


Figura 5.51: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) amostra 5.

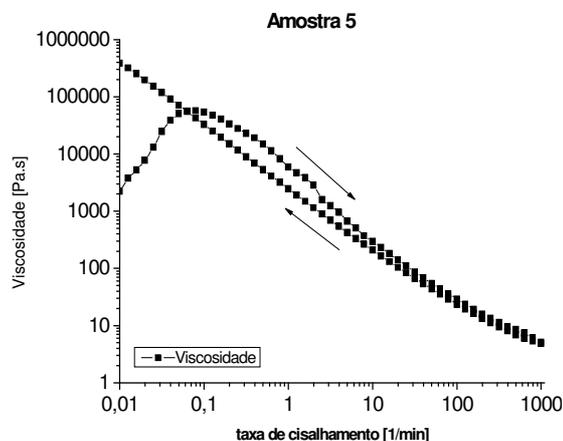


Figura 5.52: Curva da viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) amostra 5.

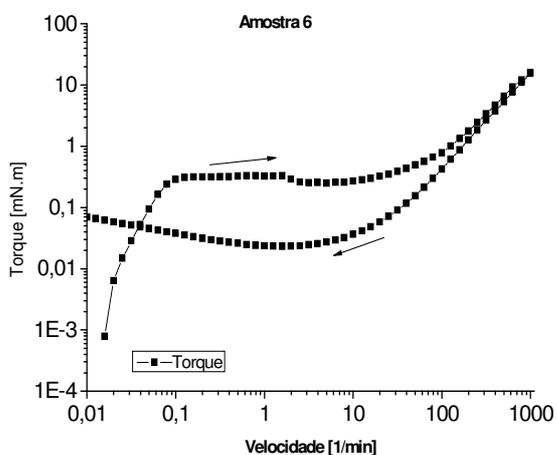
A figura 5.51 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 0,43$ mN.m, uma $\tau_{\text{esc}} = 147$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.52 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 23,6$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{\text{plast}} = 3,38$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Vê-se que o baixo teor de aditivo 1, e o alto teor de aditivo 2, não se diferenciou muito da amostra controle. O aditivo 1 reduziu um pouco a viscosidade da amostra, mas o efeito do aditivo 2, superou os valores da tensão de escoamento e a primeira leitura de tensão (torque mínimo) da amostra controle.

Amostra 6

A amostra 6 contém 1% de aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2. As figuras 5.53 e 5.54 mostram o comportamento reológico da amostra 6.



Figuras 5.53: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) amostra 6.

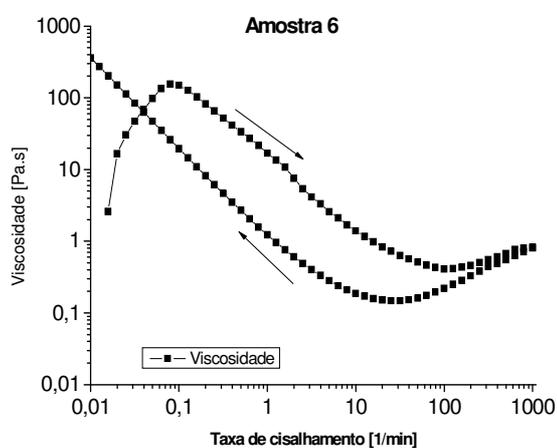


Figura 5.54: Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) amostra 6.

A figura 5.53 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 0,79 \cdot 10^{-3}$ mN.m, uma $\tau_{\text{esc}} = 0,33$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.54 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 0,22$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{\text{plast}} = 0,39$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Vê-se que a alta dosagem do aditivo 1 predominou na amostra, e mesmo sendo alta a dosagem do aditivo 2, não conseguiu elevar a tensão de escoamento.

Amostra 7

A amostra 7 contém 0,57% de aditivo 1 e 0,50% do aditivo 2. As figuras 5.55 e 5.56 mostram o comportamento reológico da amostra 7.

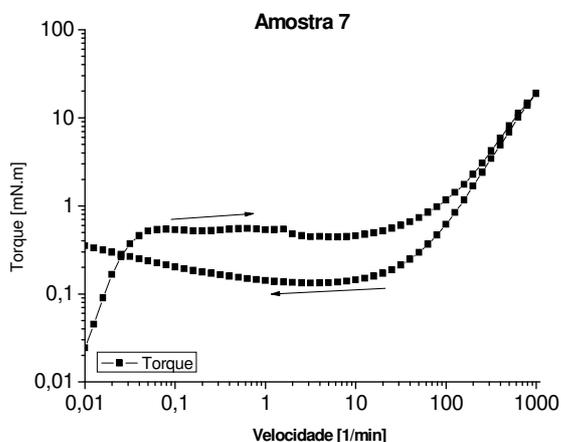


Figura 5.55: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade (1/min) amostra 7.

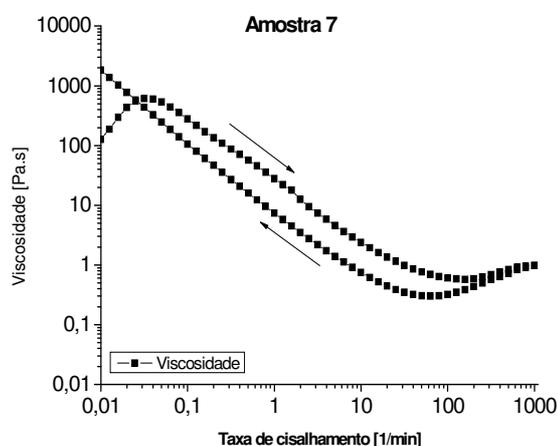


Figura 5.56: Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) amostra 7.

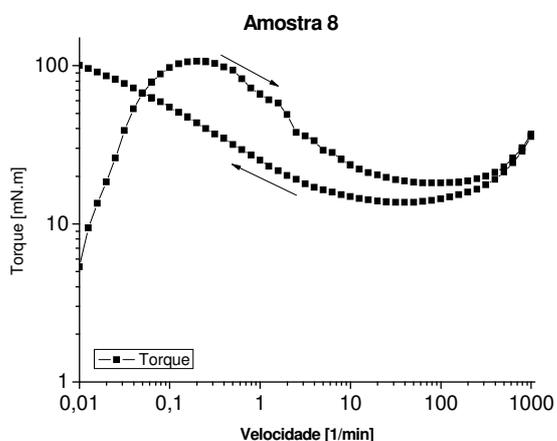
A figura 5.55 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 0,02$ mN.m, uma $\tau_{\text{esc}} = 0,54$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.56 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 0,32$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{\text{plast}} = 0,42$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Vê-se que a alta dosagem do aditivo 1 predominou na amostra, sendo ocultado o efeito do aditivo 2, não conseguindo elevar a tensão de escoamento.

Amostra 8

A amostra 8 contém 0,57% de aditivo 1 e 3% do aditivo 2. As figuras 5.57 e 5.58 mostram o comportamento reológico da amostra 8.



Figuras 5.57: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) amostra 8.

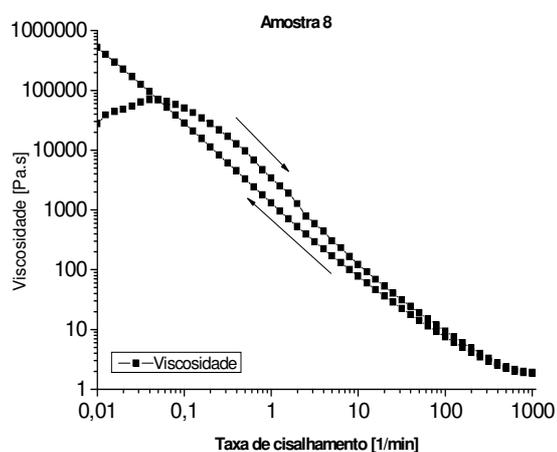


Figura 5.58: Curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) amostra 8.

A figura 5.57 apresenta o torque em função da velocidade e apresentou um $\tau_{\min} = 5,3$ mN.m, uma $\tau_{\text{esc}} = 106,5$ mN.m. Na curva de retorno (histerese) ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

Na figura 5.58 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e apresentou uma viscosidade de $\eta = 7,48$ Pa.s em 100 rpm, viscosidade plástica de $\eta_{\text{plast}} = 0,63$ Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Vê-se que com a dosagem média do aditivo 1 e a máxima do aditivo 2, obtemos uma pasta com viscosidade de 3,5 vezes menor que a amostra controle para uma tensão de escoamento próxima daquela do controle. No ensaio de abatimento apresentou comportamento sólido próximo da amostra controle.

Amostra 9, 10, 11, 12, 13.

As amostras contêm 0,57% do aditivo 1 e 1,75% do aditivo 2. As figuras 5.59 e 5.60 mostram o comportamento da amostra 9, 10, 11, 12 e 13.

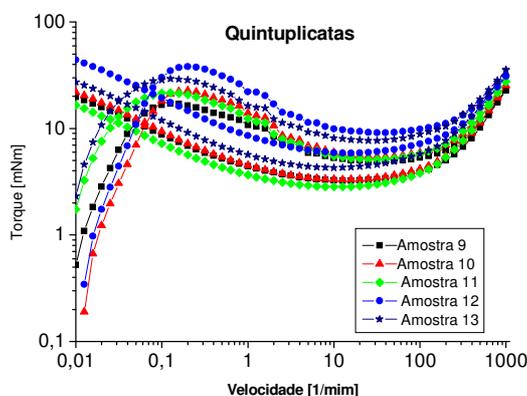


Figura 5.59: Curva de torque (mN.m) em função da velocidade angular (1/min) réplicas.

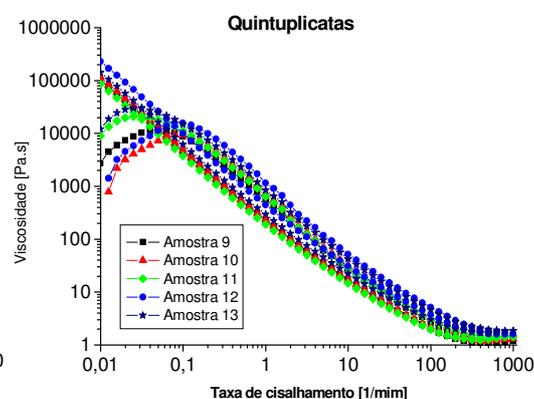


Figura 5.60: curva de viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento (1/min) réplicas.

A figura 5.59 apresenta o torque em função da velocidade das réplicas com curvas de retorno (histerese). A figura 5.60 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Os valores estão resumidos na tabela 11.

Tabela 11: Valores da tensão inicial (mínima), tensão de escoamento, viscosidade plástica e viscosidade em 100 rpm para as amostras quintuplicatas:

Amostra	Tensão inicial (mínima) (mN.m)	Tensão de escoamento (mN.m)	Viscosidade plástica (Pa.s)	Viscosidade a 100 rpm (Pa.s)
9	0,53	17,13	0,90	2,03
10	0,2	22,6	0,48	2,17
11	1,7	21,7	0,65	1,97
12	0,34	38	0,83	3,74
13	2,3	29,2	0,58	3,00

Vê-se que as dosagens médias do aditivo 1 e 2 nas réplicas com relação a amostra controle, resultaram na diminuição da viscosidade e da tensão de escoamento.

5.5.2.1 Viscosidade Aparente, ensaio de Abatimento e ensaio no funil de Marsh.

Podemos correlacionar o ensaio de abatimento adaptado, o Funil e a Viscosidade da curva de retorno em modo rotacional.

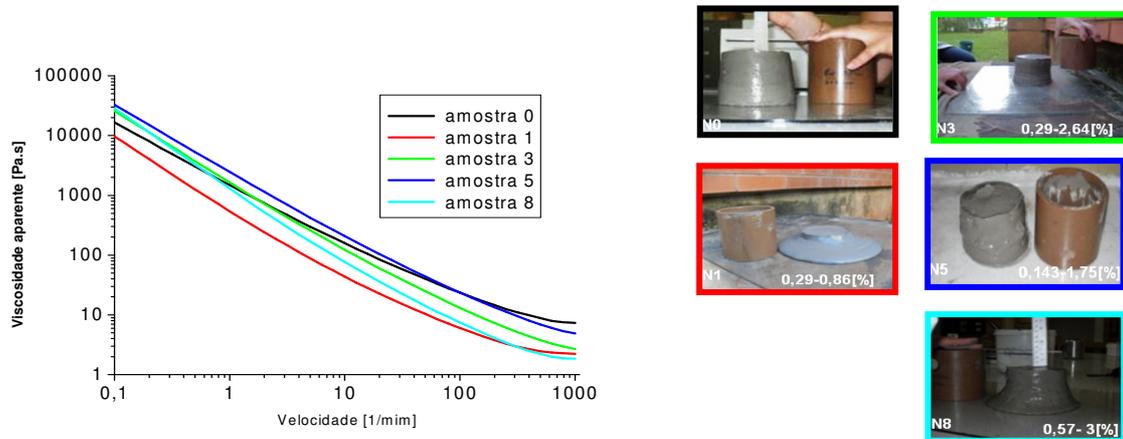


Figura 5.61: Viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] das amostras 0, 1, 3, 5 e 8 e seus abatimentos.

Vê-se que as amostras 0, 1, 3, 5 e 8, apresentaram viscosidade > 6 Pa.s em 100 rpm e viscosidade plástica > 1 Pa.s. Através do abatimento podemos observar que o comportamento foi sólido. No ensaio do funil não foi possível diferenciar estas amostras em função das dosagens, as amostras não fluíram.

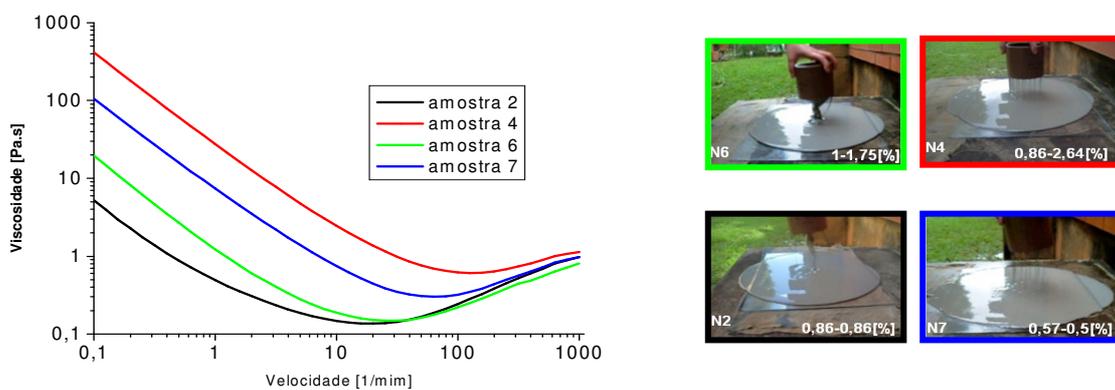


Figura 5.62: Viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] das amostras 2, 4, 6 e 7 e seus abatimentos.

Vê-se que as amostras 2, 4, 6 e 7, apresentaram viscosidade $< 0,6$ Pa.s em 100 rpm e viscosidade plástica $< 0,54$ Pa.s. Através do abatimento podemos observar que viscosidade plástica < 1 Pa.s predomina o comportamento líquido. Neste ensaio o copo de abatimento não foi capaz de diferenciar as amostras em função das suas dosagens. No ensaio do funil, foi possível diferenciar as amostras pelas suas dosagens, medindo o tempo de escoamento no funil.

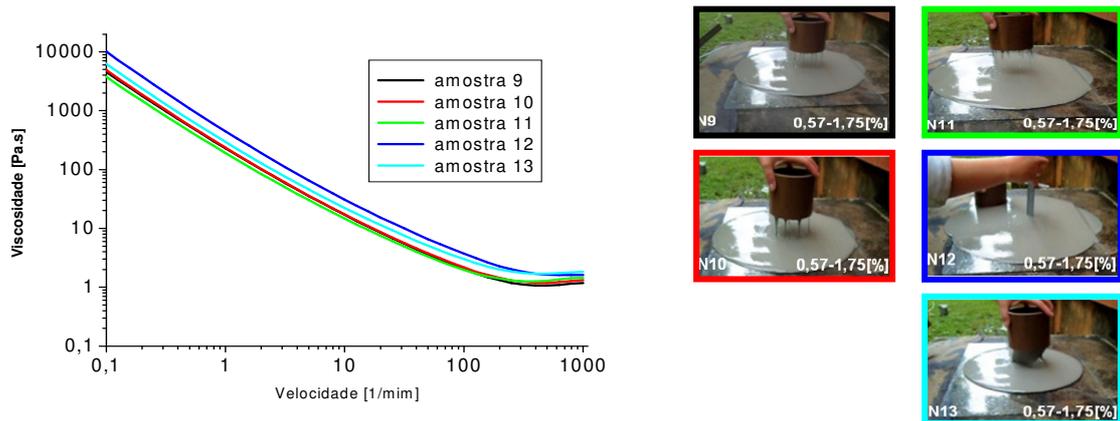


Figura 5.63: Viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] das amostras quintuplicatas 9, 10, 11, 12 e 13 e seus abatimentos.

Vê-se que as amostras 9, 10, 11, 12 e 13 (replicatas), apresentaram viscosidade $\approx 2,6$ Pa.s em 100 rpm e viscosidade plástica $\approx 0,6$ Pa.s. Através do abatimento não foi possível diferenciar as replicatas das amostras 2,4,6 e 7 onde também predominou o comportamento líquido. No ensaio do funil foi possível diferenciar as amostras que tiveram o comportamento líquido em função do tempo de escoamento.

5.6 Metodologia de superfície de resposta

Todos os resultados dos ensaios foram inseridos na planilha do programa, conforme mostra a tabela 12. O programa analisou o efeito das dosagens sobre as 13 amostras de cimento e os ensaios realizados.

Das respostas obtidas para as treze pastas estudadas (tabela 12), somente os dados resposta do reômetro (em modo oscilatório e rotacional) foram avaliadas pela MSR. Para as outras respostas (tempo de escoamento no funil de Marsh e abatimento modificado em copo de PVC), não foi possível a análise por regressão múltipla linear. No caso do funil de Marsh, algumas das pastas não escoaram de forma contínua, enquanto outras sequer escoaram. No caso do abatimento modificado, muitas das pastas apresentaram abatimento excessivo, devido a faixa de dosagem adotada.

Do reômetro, em modo oscilatório e varredura de amplitude, foi possível medir:

- a) o módulo elástico
- b) o módulo viscoso
- c) a tensão de escoamento oscilatória

Em modo rotacional, obtivemos:

- d) a viscosidade plástica (inclinação na região linear de 20 – 200 rpm, da curva de retorno, ou de desaceleração)
- e) a viscosidade a 100 rpm (tomada da curva de retorno)
- f) a tensão de escoamento (tomada como o primeiro máximo da curva de torque, em rotação crescente).

Na tabela 12 resume os valores das oito respostas corrigidas pela calibração da ferramenta e pelos valores sem ajuste apontado pelo Minitab .

Tabela 12: Pastas de cimento controle e aditivadas. Respostas do reômetro (oscilatório e rotacional), abatimento e funil de Marsh.

Planejamento Experimental				Modo Oscilatório			Modo Rotacional			Altura do	Tempo
Ordem padrão	Variável codificada	Aditivo 1 [% p/p]	Aditivo 2 [% p/p]	Módulo Elástico G' [Pa]	Módulo Viscoso G'' [Pa]	Tensão escoamento [Pa]	Viscosidade de Plástica [Pa-s]	Viscosidade de a 100 rpm [Pa-s]	Tensão escoamento [Pa]	abatimento [cm]	no funil Marsh [seg]
<i>Controle</i>	–	<i>Zero</i>	<i>Zero</i>	300000	69000	380	5.73	23.5	6000	1.7	<i>Não flui</i>
1	(-1,-1)	0.286	0.86	32000	5300	110	1.69	6.05	1400	6.8	*
2	(1,-1)	0.860	0.86	30	13	2	0.37	0.22	10	> 9	6 ± 0.5
3	(-1,1)	0.286	2.64	114000	16000	400	1.47	13.2	4800	1.8	*
4	(1,1)	0.860	2.64	1400	210	50	0.54	0.62	240	> 9	8 ± 0.5
5	(-√2,0)	0.143	1.75	330000	45000	620	3.38	23.6	7600	2.7	Não flui
6	(√2,0)	1.000	1.75	44	14	5	0.39	0.22	17	> 9	5.5 ± 0.5
7	(0,-√2)	0.570	0.50	120	20	8	0.42	0.32	30	> 9	8 ± 0.5
8	(0,√2)	0.570	3.00	140000	18000	560	0.63	7.48	5500	3.4	*
9	0	0.570	1.75	12300	1340	132	0.90	2.03	890	> 9	10 ± 0.5
10	0	0.570	1.75	16850	1980	156	0.48	2.17	1180	> 9	11 ± 0.5
11	0	0.570	1.75	13000	1400	130	0.65	1.97	1130	> 9	10 ± 0.5
12	0	0.570	1.75	32600	4000	210	0.83	3.74	1970	> 9	12 ± 0.5
13	0	0.570	1.75	20800	2650	135	0.58	3.00	1520	> 9	10 ± 0.5

* Fluxo intermitente, impossível medir o tempo de escoamento.

As análises de regressão múltipla linear, empregando os modelos: linear; linear + interações; linear + quadrático e quadrático completo. Das seis respostas acima, obtidas no reômetro, apenas duas mostraram uma regressão com falta de ajuste baixa, e aceitável. Isto é: foi possível encontrar um modelo que descreve razoavelmente bem os dados experimentais. Para as outras respostas, nenhum dos modelos conseguiu ajustar e descrever bem os resultados.

As respostas foram: a viscosidade plástica (rotacional) e a tensão de escoamento (oscilatória).

Alguns valores experimentais apresentado na tabela 12, foram apontados pela análise como valores desajustados, a análise mostra os valores desajustados e sugere o valor que melhor se ajusta. As amostras que apresentaram desajuste e seus respectivos valores alterados foram:

Amostra 3: (modo rotacional) resposta tensão de escoamento, valor desajustado = 4800 Pa, valor alterado = 4850 Pa.

Amostra 5: (modo rotacional) resposta tensão de escoamento, valor desajustado = 7600 Pa, valor alterado = 4900 Pa. Resposta viscosidade plástica, valor desajustado = 3,38 Pa, valor alterado = 3,0 Pa. (Modo oscilatório) resposta tensão de escoamento. Valor desajustado = 620 Pa, valor alterado = 440 Pa.

Amostra 8: (modo rotacional) resposta tensão de escoamento, valor desajustado = 5500 Pa, valor alterado = 6000 Pa. (Modo oscilatório) resposta tensão de escoamento. Valor desajustado = 560 Pa, valor alterado = 380 Pa.

Ao valores alterados são valores sugeridos pelo modelo. Pode-se observar que os valores que encontraram desajuste são os valores correspondentes aos pontos axiais do planejamento experimental. Esses pontos axiais, por serem representados por dosagens máximas e mínimas geram pontos de desequilíbrio na análise. Para que isso não ocorra devemos após fazer a modelagem realizar o deslocamento para a região ótima.

5.6.1 Viscosidade plástica (modo rotacional)

No caso da viscosidade plástica, o modelo que melhor ajustou os dados, foi um modelo linear + quadrático, eliminando o fator 2 (nanossílica ou aditivo 2) da regressão. Isto está em acordo com o que observamos qualitativamente: a

nanossílica parece pouco influenciar a viscosidade plástica, se é que afeta. Este aditivo parece atuar mais sobre a tensão de escoamento e a tixotropia da pasta.

As tabelas 13 e 14 são calculadas simultaneamente e resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste e da ANOVA para a Viscosidade plástica.

Tabela 13: Coeficientes de regressão estimados para viscosidade plástica, empregando variáveis codificadas.

Termo	Coeficiente	SE Coef	T	P
Constante (β_0)	0.6195	0.07500	8.259	0.000
Aditivo 1 (β_1)	-0.7701	0.07637	-10.084	0.000
Aditivo 1 * Aditivo 1 (β_{11})	0.5127	0.08075	6.349	0.000

S = 0.2104

$R^2 = 93.4\%$

R^2 (ajuste) = 92.0%

Tabela 14: Análise da variância para viscosidade plástica das 13 pastas aditivadas

Fonte	Graus de liberdade	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regressão	2	6.23313	6.23313	3.11656	70.43	0.000
Linear	1	4.44915	4.49954	4.49954	101.68	0.000
Quadrático	1	1.78398	1.78398	1.78398	40.31	0.000
Erro Residual	10	0.44252	0.44252	0.04425		
Falta de ajuste	2	0.21936	0.21936	0.10968	3.93	0.065
Erro puro	8	0.22315	0.22315	0.02789		
Total	12	6.67564				

Analisando a tabela 13, vemos que o modelo se ajusta bem ao analisarmos o valor P. O Valor P nos orienta que os coeficientes estão dentro de um intervalo de confiança de 95%.

O R^2 ajuste (coeficiente de determinação do modelo), indica o quanto o modelo explica a variação dos dados e quanto mais próximo de 100%, melhor o modelo se ajusta.

Na análise da tabela 14, para testar a significância da regressão, O “valor p” para Regressão, linear + quadrático deve ser menor que 0,05, para estamos dentro de 95% de confiabilidade. Na falta de ajuste, o “valor p” deve ser maior que 0,05,

significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, que o modelo se ajusta bem aos dados.

Portanto, o modelo que ajusta e descreve a resposta “viscosidade plástica”, pode ser descrito pela equação 22:

$$resp . = \beta_0 + \beta_1 .x_1 + \beta_{11} .(x_1)^2$$

$$\eta_{plástica} = 0.620 - 0.770 * SP + 0.513 * (SP)^2 \quad \text{Equação 22}$$

$(\pm 0.075) \quad (\pm 0.076) \quad (\pm 0.081)$

Onde β_0 significa o coeficiente da regressão, β_1 significa o coeficiente do aditivo 1 (SP), β_{11} significa o coeficiente do aditivo 1 ao quadrado e x_1 significa o teor (dosagem) do aditivo 1.

Neste modelo, devido a exclusão do segundo fator (o aditivo 2), não é possível gerar uma superfície de resposta.

Os gráficos de resíduos descreve o erro no ajuste do modelo, nos informando acerca da adequação do modelo ajustado. A figura 5.64 mostra os gráficos dos resíduos para o modelo da equação 22.

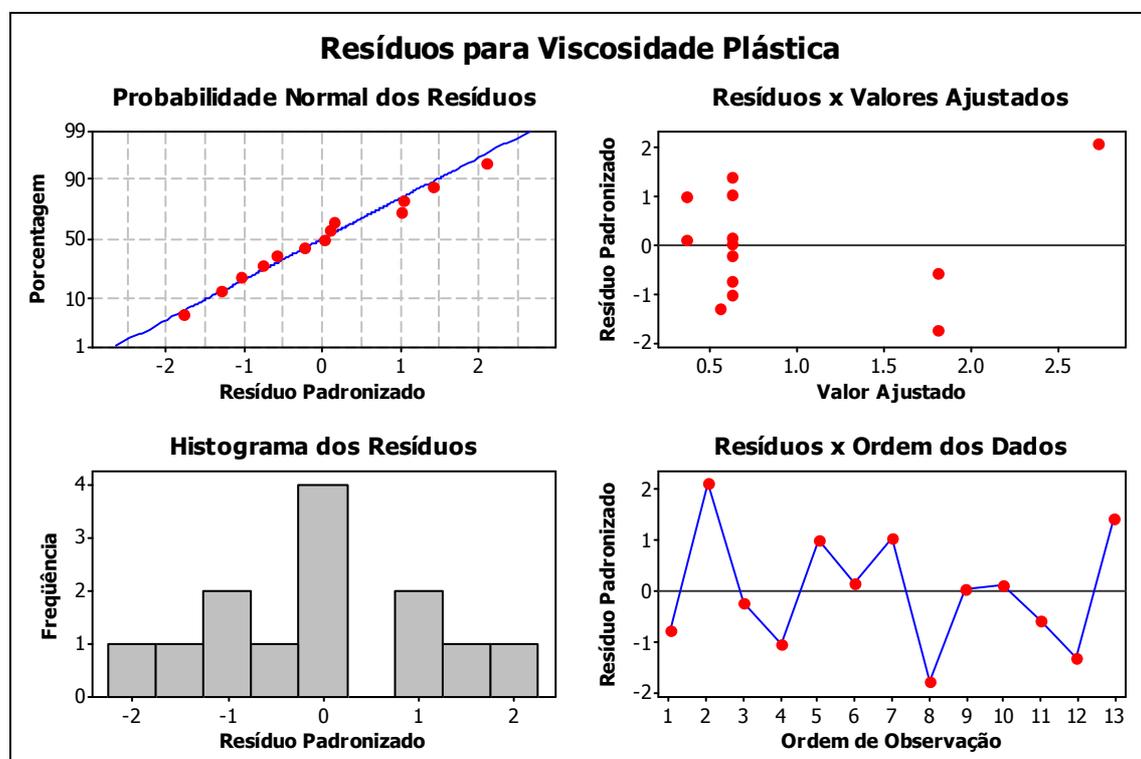


Figura 5.64 :Resíduos para viscosidade plástica, segundo a equação 22.

No gráfico probabilidade normal dos resíduos, a normalidade é indicada quando os dados tendem a se distribuir formando uma reta.

No gráfico resíduos em função dos valores ajustados, indica normalidade dos dados quando os dados dispersos no eixo dos resíduos entre 2 e -2 .

No gráfico resíduos em função da ordem de observação, indica normalidade quando os dados não ultrapassam os limites 2 e -2 do eixo resíduos padronizados e boa dispersão do dados.

No gráfico de histograma de resíduos, indica normalidade dos dados quando se aproxima de uma distribuição normal ou gaussiana.

5.6.2 Tensão de escoamento (modo oscilatório)

No caso da tensão de escoamento obtida em modo oscilatório, o modelo que melhor ajustou os dados, foi o modelo linear + interação. Neste caso, fica evidente que há alguma interação entre os aditivos 1 e 2, na resposta tensão de escoamento. Isto está de acordo com as observações qualitativas do ensaio de abatimento: quando se adiciona teores do aditivo 1 acima de 0,3% p/p, é necessário um maior teor do aditivo 2, para evitar fluidez excessiva, e perda da trabalhabilidade. As tabelas 15 e 16 resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste (linear + interação) e da ANOVA para a tensão de escoamento (oscilatório).

Tabela 15: Coeficientes de regressão, do modelo linear + interação para tensão de escoamento (oscilatório), em variáveis codificadas.

Termo	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	T	P
Constante (β_0)	165.94	13.81	12.016	0.000
SP (aditivo 1) (β_1)	-138.30	18.08	-7.651	0.000
NS (aditivo 2) (β_2)	107.57	17.54	6.132	0.000
SP * NS (β_{12})	-63.70	26.11	-2.440	0.037

$$S = 49.79 \quad R^2 = 91.9\% \quad R^2 (\text{ajuste}) = 89.2\%$$

As mesmas considerações feita na viscosidade plástica é aplicada para a tensão de escoamento. O Valor $P \leq 0,05$ dentro de um intervalo de confiança de 95%.

O R² ajuste (coeficiente de determinação do modelo), indica o quanto o modelo explica a variação dos dados e quanto mais próximo de 100%, melhor o modelo se ajusta.

Tabela 16: Análise da variância para tensão de escoamento (modo oscilatório) das 13 pastas aditivadas.

Fonte	Graus de liberdade	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regressão	3	253076	253076	84359	34.03	0.000
Linear	2	238315	238337	119168	48.07	0.000
Interação	1	14761	14761	14761	5.95	0.037
Erro Residual	9	22313	22313	2479		
Falta de ajuste	5	17797	17797	3559	3.15	0.144
Erro Puro	4	4517	4517	1129		
Total	12	275389				

Na análise da tabela 16, para testar a significância da regressão, O “valor p” para Regressão, linear + interação deve ser menor que 0,05, para estamos dentro de 95% de confiabilidade. Na falta de ajuste, o “valor p” deve ser maior que 0,05, significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, que o modelo se ajusta bem aos dados.

Portanto, o modelo que ajusta e descreve a resposta “tensão de escoamento, modo oscilatório”, pode ser descrito pela equação 23:

$$resp = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

$$\sigma_{\text{escoamento}} = 165.94 - 138.30 * SP + 107.57 * NS - 63.70 * SP * NS \quad \text{Equação 23}$$

(±13.81) (±18.08) (±17.54) (±26.11)

Onde β_0 significa o coeficiente da regressão, β_1 significa o coeficiente do aditivo 1 (SP), β_2 significa o coeficiente do aditivo 2 (NS), β_{12} significa o coeficiente do aditivo 1 e do aditivo 2 e x_1 significa o teor (dosagem) do aditivo 1 e x_2 significa o teor (dosagem) do aditivo 2.

Os gráficos de resíduos descreve o erro no ajuste do modelo, nos informando acerca da adequação do modelo ajustado. A figura 5.65 mostra os gráficos dos resíduos para o modelo da equação 23.

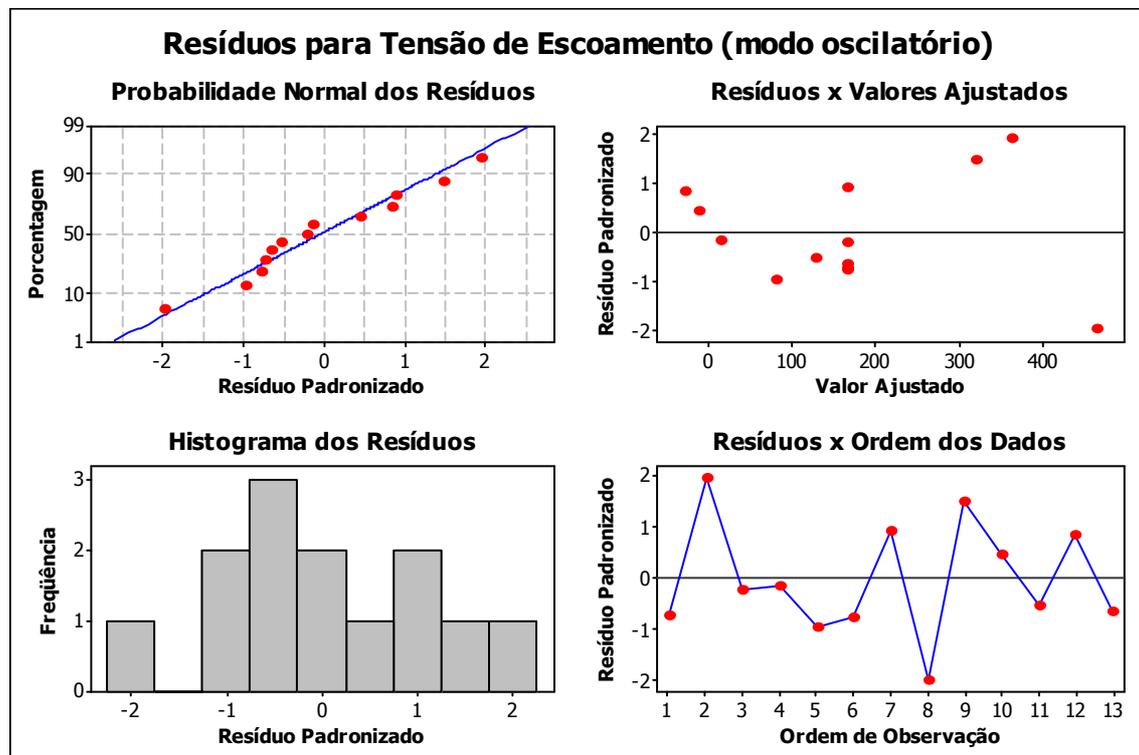


Figura 5.65: Resíduos para tensão de escoamento em modo oscilatório.

Realizando as mesmas considerações de normalidade aplicada para o gráfico de resíduo para a viscosidade plástica.

No gráfico probabilidade normal dos resíduos, a normalidade é indicada quando os dados tendem a se distribuir formando uma reta.

No gráfico resíduos em função dos valores ajustados, indica normalidade dos dados quando os dados dispersos no eixo dos resíduos entre 2 e -2 .

No gráfico resíduos em função da ordem de observação, indica normalidade quando os dados não ultrapassam os limites 2 e -2 do eixo resíduos padronizados e boa dispersão do dados.

No gráfico de histograma de resíduos, indica normalidade dos dados quando se aproxima de uma distribuição normal ou gaussiana.

Para a resposta tensão de escoamento em modo oscilatório foi possível obter uma superfície de curvas de nível que representa os teores máximos e mínimos dos aditivos. Através da modelagem podemos nos orientar em que região da superfície devemos nos deslocar de acordo com o comportamento reológico que a aplicação exige.

A figura 5.66 ilustra as curvas de nível para tensão de escoamento em modo oscilatório em função dos teores de aditivos 1 e 2 , para o modelo da equação 23.

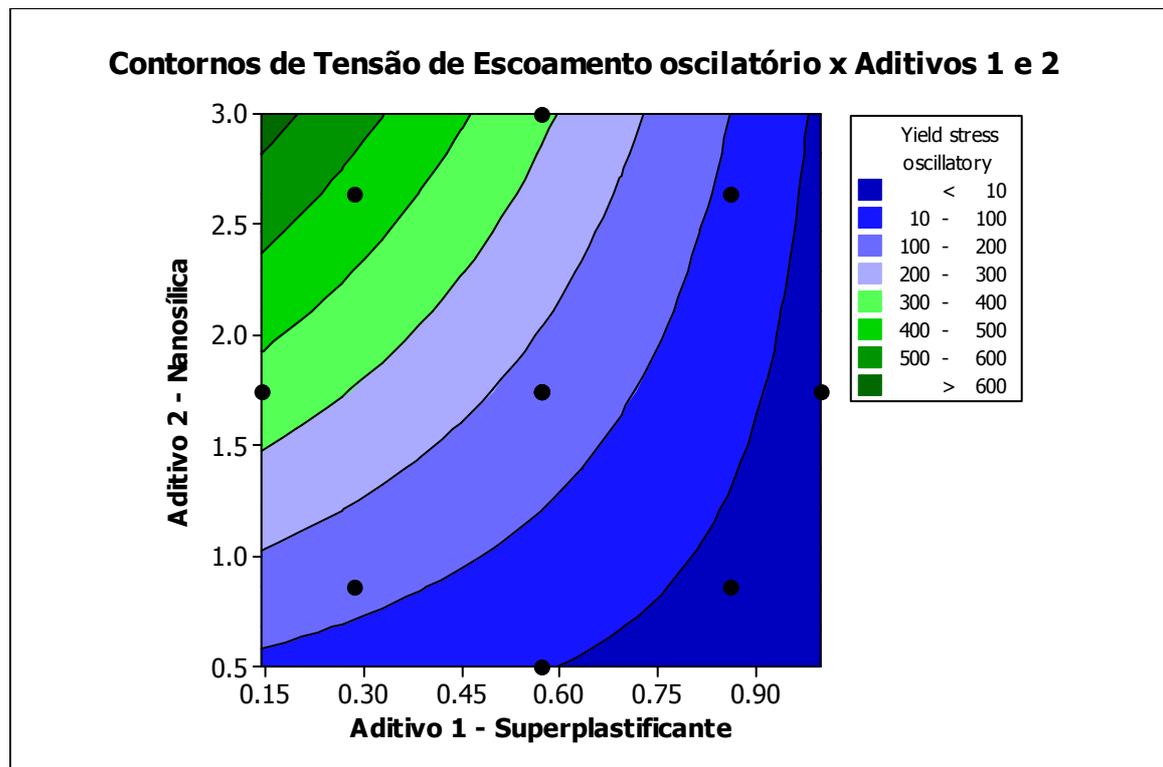


Figura 5.66: Contornos de tensão de escoamento, em função dos teores de aditivos 1 e 2.

Caminhando sobre a superfície, podemos separar em regiões de acordo com seu comportamento reológico para posteriormente executar o deslocamento e obter um ponto de dosagem ótima. Se desejássemos uma pasta para ser aplicada em concretos auto-adensável, devemos explorar a região em azul escuro (centróide para sudeste), onde a tensão de escoamento é baixa, logo prevalece um comportamento mais líquido, de baixa viscosidade. Se desejássemos uma pasta para ser aplicada em argamassas ou concreto projetado, devemos explorar a região em verde (centróide para nordeste), onde a tensão de escoamento é alta para aderir ao substrato e de viscosidade baixa para ser bombeado, logo prevalece o comportamento mais pastoso, de viscosidade mais alta.

Como a ação do superplastificante causa segregação e perda da consistência, a análise apontou um ponto ótimo da combinação dos aditivos, que reduz a viscosidade com uma tensão de escoamento mínima para que se tenha trabalhabilidade de 0,39% p/p de aditivo 1 e 2,78% p/p de aditivo 2.

6 – Conclusões

1. O uso do aditivo 1 (superplastificante) nas pastas de cimento afetou a tensão de escoamento, a viscoelasticidade e a viscosidade plástica para uma mesma relação a/c.
2. O uso do aditivo 2 (modificador de viscosidade) nas pastas de cimento só apresentou desempenho, em altas dosagens e quando a dosagem do aditivo 1 foi inferior à média recomendada pelo fabricante.
3. O ensaio de abatimento modificado no copo de pvc, pode ser um ensaio para qualificar o comportamento de pastas de cimento, mas na faixa de dosagem que utilizamos o equipamento não foi possível atender o objetivo, pois não foi capaz de medir todas as amostras.
4. O tempo de escoamento no funil de Marsh só foi medido para pastas de cimento com baixa viscosidade plástica, cerca de 1 Pa.s. Para pastas com viscosidade plástica > 1 Pa.s o fluxo foi intermitente ou estático.
5. O uso da metodologia de resposta nos ajudou a encontrar uma dosagem para pasta com viscosidade plástica reduzida, mas com baixo abatimento. Em outras palavras: uma pasta com boa trabalhabilidade. Nem “altamente viscosa” e nem “muito líquido”. Uma pasta de cimento preparada com uma dosagem de 0,4% p/p de aditivo 1 e 2,8% p/p de aditivo 2, mostrou uma viscosidade de 1,25 Pa.s e uma tensão de escoamento de 450 Pa.

7 – Bibliografia

- [1] Schatzmann, M. (2005), Rheometry for large particle fluids and debris flows.; Tese de Doutorado; Mitteilungen der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie. ETH Zürich. 187f.
- [2] Mehta, P.K., Monteiro, P. J. M., CONCRETO Microestrutura, Propriedades e Materiais. 3ªed. Editora Pini, 2006. 684f.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Cimento Portland comum. NBR 5732, (1991).
- [4] Taylor, H.F.W., Cement Chemistry. 1990, London : Academic Press. 475f.
- [5] Bauer, L C. (2000), Materiais de construção civil. Volume 1, 4ª edição, Editora LTC, 447f.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Cimento Portland composto. NBR 11578, (1991).
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Boletim técnico: Guia básico de utilização do cimento portland. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106)
- [8] Newman, J., Choo, B.S., ADVANCED CONCRETE TECHNOLOGY Constituent Materials, Butterworth-Heinemann; Oxford; 1ª ed. 2003. 280f.
- [9] American Concrete Institute (ACI). Cement and Concrete Terminology. ACI 116R-00, (2005).
- [10] CASTRO, Alessandra L. Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho. Tese Doutorado –EESC-USP. São Carlos, 2007. 302 f.
- [11] G. Sam Wong, A. Michel Alexander, Richard Haskins, Toy S. Poole, Phillip G. Malone, Lillian Wakele. Portland-Cement Concrete Rheology and Workability: Final Report, Georgetown.2001.117f.
- [12] BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete, Francis & Taylor; London; 1991; 373f.
- [13] Bretas, R.E.S, D'Ávila.M.A. Reologia de polímeros fundidos- São Carlos, Ed UFSCAR, 2000.196f.
- [14] MACOSKO, Christopher W. Rheology: principles, measurements and applications. New York: Wiley - VCH, 1994. 550 p.
- [15] Dinger, Dennis R. Rheology for Ceramists, Clemson. 1ª edition 2002. 220p.
- [16] Steff, James. F. Rheological methods in food process engineering, 2ªed. Michigan. 1996. 428p.
- [17] PAPO, A. e PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. Cement and Concrete Research, v. 34, p. 2097-2101, 2004.
- [18] Gonçalves, José. L. Estudo da Influência de Campos Magnéticos nas Propriedades Reológicas de Petróleos. Dissertação - UNIFEI-MG. 2010.120p.
- [19] Senff, Luciano. Efeito Da Adição De Micro E Nanossílica No Comportamento Reológico E Propriedades No Estado Endurecido De Argamassas E Pastas De Cimento. Tese de doutorado – UFSC; 2009. 183 f.

- [20] ANTON PAAR. Booklets -A little course in rheology : Viscous flow behavior, rotational tests, measuring systems. Part1. 1999.
- [21] ANTON PAAR. Booklets - A little course in rheology : Viscoelastic deformation behavior, Creep test, Relaxation test. Part 2. 1999.
- [22] ANTON PAAR. Booklets - A little course in rheology : Viscoelastic deformation behavior, Oscillatory test. Part 3. 1999.
- [23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone, NBR MN67, (1998).
- [24a] Royer,B., Assunção, Rosana M. N. Efeito da aplicação do poliestireno sulfonado (PSSNa) como aditivo em argamassas e concretos de cimento Portland CPV32. Polímeros:Ciência e tecnologia, vol.15, Associação Brasileira de Polímeros pp.63-67.2005.
- [24b] Pashias N, Boger DV, Summers J, Glenister DJ (1996) A fifty cent rheometer for yield stress measurement. J Rheol 40:1179-1189.
- [25] Mothé,M. G. Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica. Dissertação, UFRJ. 2009. 204p.
- [26] Schramm, G. “Reologia e Reometria” - Fundamentos teóricos e práticos. Editora Artliber. São Paulo. 2006. 240p.
- [27] BARNES, A. H., HUTTON, J.F., WALTERS, K. “An Introduction to Rheology”, 1st edition, Elsevier, Amsterdam. 1989. 185 f.
- [28] Phan-Thien, Nham. “Understanding Viscoelasticity: basics of rheology”. 1 edition. Ed Springer. Singapore. 2002. 143f.
- [29] http://www.contenco.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=121&Itemid=48
- [30] Raeder Filho, M. Caracterização Do Cimento Aluminoso E Sua Aplicação Em Concretos De Alta Resistência (Car). Dissertação. UFPR.2005.
- [31] Associação Brasileira De Normas Técnicas (ABNT). Aditivos para concreto de cimento Portland. Nbr 11768 .1992.
- [32]<http://www.basf.com.br/PT/produtos/aditivos/GLENIUM51/Documents/GLENIUM%C2%AE%2051.pdf>
- [33] Senff, L., P.A. Barbetta, W.L. Repette, D. Hotza, H. Paiva, V.M. Ferreira and J.A. Labrincha, “Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments”, Construction and Building Materials **23**,3107 – 3111 (2009b).
- [34] <http://www.rheotec.com.br/materia/quimica/index.htm>
- [35] Reis, J.F.A. “Determinação de parâmetros reológicos de concretos através do ensaio de abatimento de tronco de cone modificado: Estudo De Caso”. Dissertação. UNESP. Ilha Solteira .2008. 160 f.
- [36] Niebel, P. R. Avaliação do desempenho no estado fresco de argamassas com agregados miúdos britados utilizando curvas granulométricas parabólicas. Dissertação. UFPR. Curitiba .2008. 132 f.

- [37] <http://www.basf-cc.com.br/PT/produtos/aditivos/RHEOMACMS642/Documents/RHEOMAC%C2%AE%20MS%20642.pdf>
- [38] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. “Planejamento e otimização de experimentos”. 2ª edição. Editora da UNICAMP, 1996.
- [39] Meet Minitab-versão 14 para windows. Minitab Inc .2003. 140 f.
- [40] MONTGOMERY, A. D. e RUNGER G. C. “Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros”. 2ª. ed. Rio de Janeiro, RJ, 1999
- [41] MYERS, H. R.; MONTGOMERY, D. C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. Nova York, Wiley, 1996.
- [42] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS (ABNT). - Determinação da pasta de consistência normal, NBR NM 43, 2002.
- [43] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS (ABNT). Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova, NBR 5738 , 2003.
- [44] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS (ABNT). Determinação da resistência à compressão, NBR 7215. 1996.
- [45] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS (ABNT). Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova de argamassa e concreto, NBR 9479, 1994.
- [46] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, ASTM C 39/C 39M. 2006.
- [47] P.F.G. Banfill, G. Starrs, G. Derruau, W.J. McCarter, T.M. Chrisp. Rheology of low carbon fibre content reinforced cement mortar. Cement & Concrete Composites 28, 773–780; 2006.
- [48] <http://www.revistatechne.com.br/engenharia-civil/132/artigo76078-1.asp>
- [49] <http://www.revistatechne.com.br/engenharia-civil/157/salto-produtivo-chegou-a-hora-da-industrializacao-com-o-169896-1.asp>
- [50] <http://www.ycon.com.br/cursos-interno.php?id=58>
- [51] <http://www.qgdopetroleo.com/2011/01/importancia-do-revestimento-nos-pocos.html>

Anexo I

A ferramenta que foi utilizada neste trabalho, à qual chamamos de “espinha de peixe” foi usinada conforme sugestão do Professor Phill Banfill da Universidade Heriot-Watt do Reino Unido, que é semelhante à uma das geometrias que eles utilizam em suas pesquisas [47]. As figuras a e b mostram, respectivamente, o dimensional da ferramenta e uma foto da ferramenta pronta.

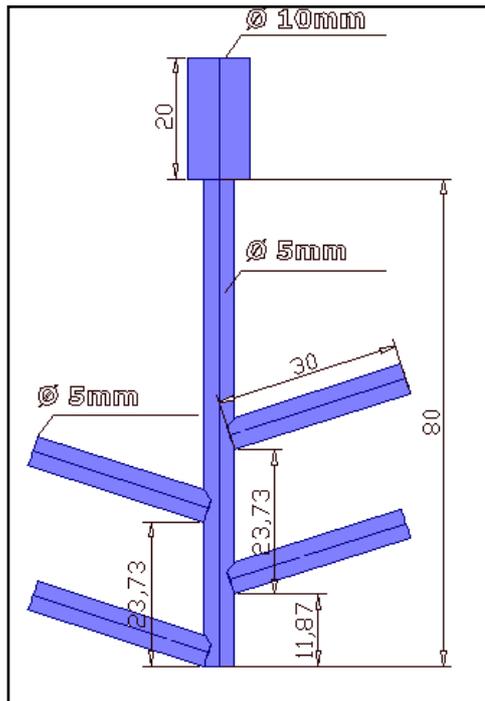


Figura a - Dimensional da geometria “espinha de peixe”.

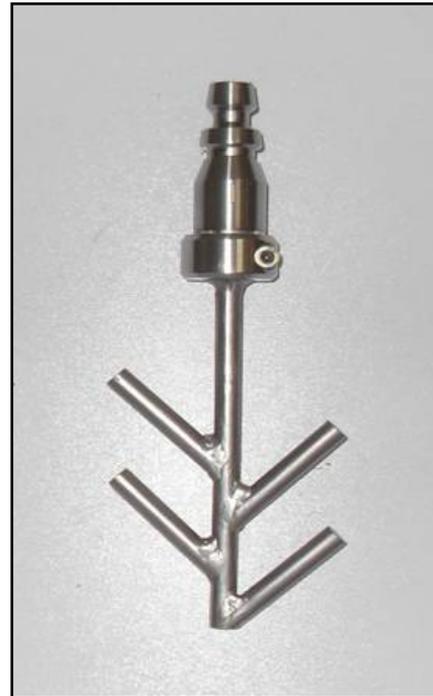


Figura b – Geometria utilizada neste trabalho.

Agradecemos a gentileza e a presteza do Professor Phill Banfill, com atenção dada ao nosso trabalho e ao convite feito para realizarmos medidas em seu laboratório. Muito obrigada!

Anexo II

Para poder calibrar a ferramenta “espinha de peixe” e testar se ela seria capaz de nos fornecer dados confiáveis e reprodutíveis, tomamos como referência a viscosidade de um fluido Newtoniano, a glicerina, com viscosidade de 1,15 Pa.s a 20°C. A figura A, mostra curvas de viscosidade e de torque, medidas para a glicerina, usando dois sistemas de medição diferentes: uma geometria padrão, cone placa ($\varnothing = 25 \text{ mm}$, 1°), e a geometria mostrada na figura b do anexo I.

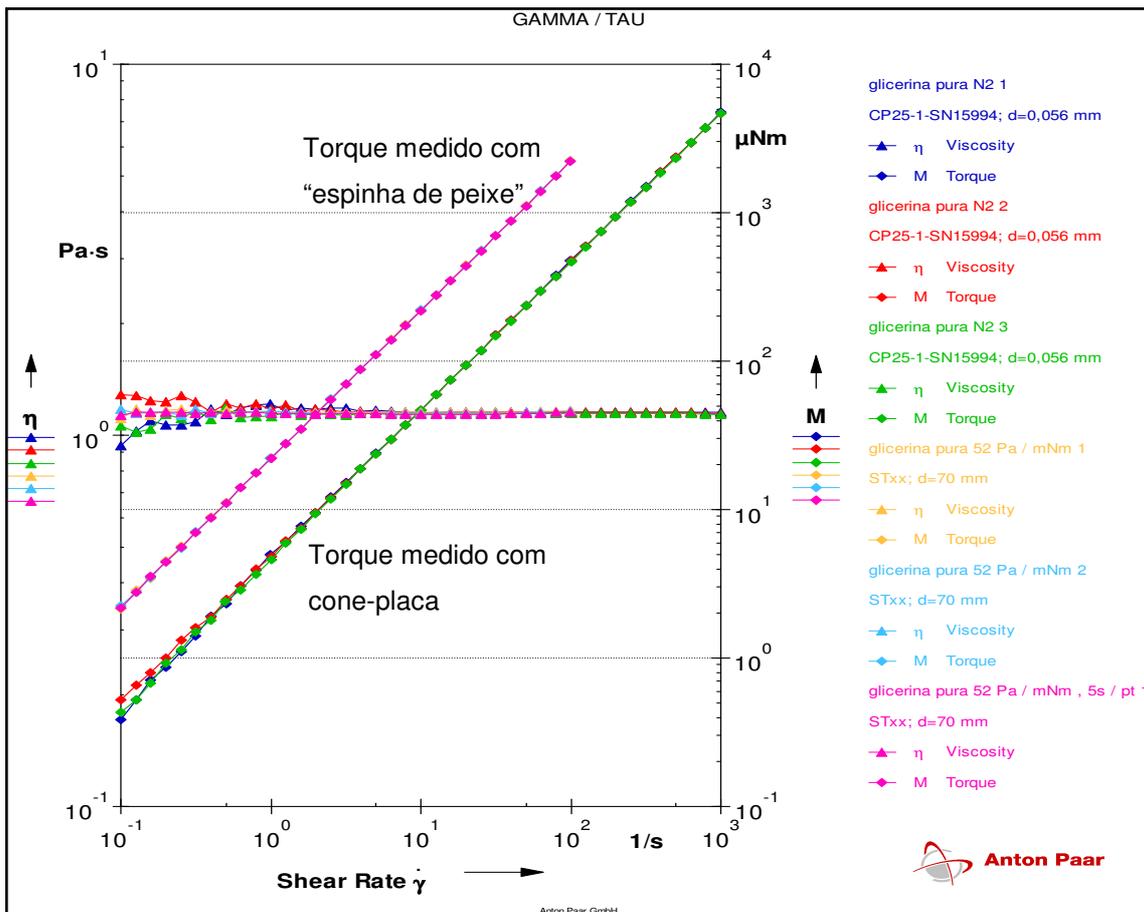


Figura A - Curva de viscosidade [Pa.s] em função da taxa de cisalhamento [1/mim]. CP25-1: Medidas realizadas com cone-placa. STxx: Medidas com a geometria “espinha-de-peixe”.

A faixa de taxa de cisalhamento adotada para calibração ficou entre 1 [1/mim] até 100 [1/mim]. Nesta faixa, podemos considerar um fluxo laminar. Acima de 100 [1/mim], observou-se que o fluxo foi turbulento. Após calibração, adotou-se que a leitura no reômetro de 1 mN-m equivale a 52 Pa, com a “espinha-de-peixe”.

Anexo III

Para a obtenção da viscosidade plástica, foi adotada a curva de retorno dos ensaios de cisalhamento rotacional para as 13 amostras. Através do software Origin, foi feita uma regressão linear dos valores de tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento, na região de taxa de 20 a 200 s^{-1} . O coeficiente angular da reta obtida pela regressão, foi adotado como o valor da viscosidade plástica da amostra. A figura B mostra a regressão feita para 1 amostra.

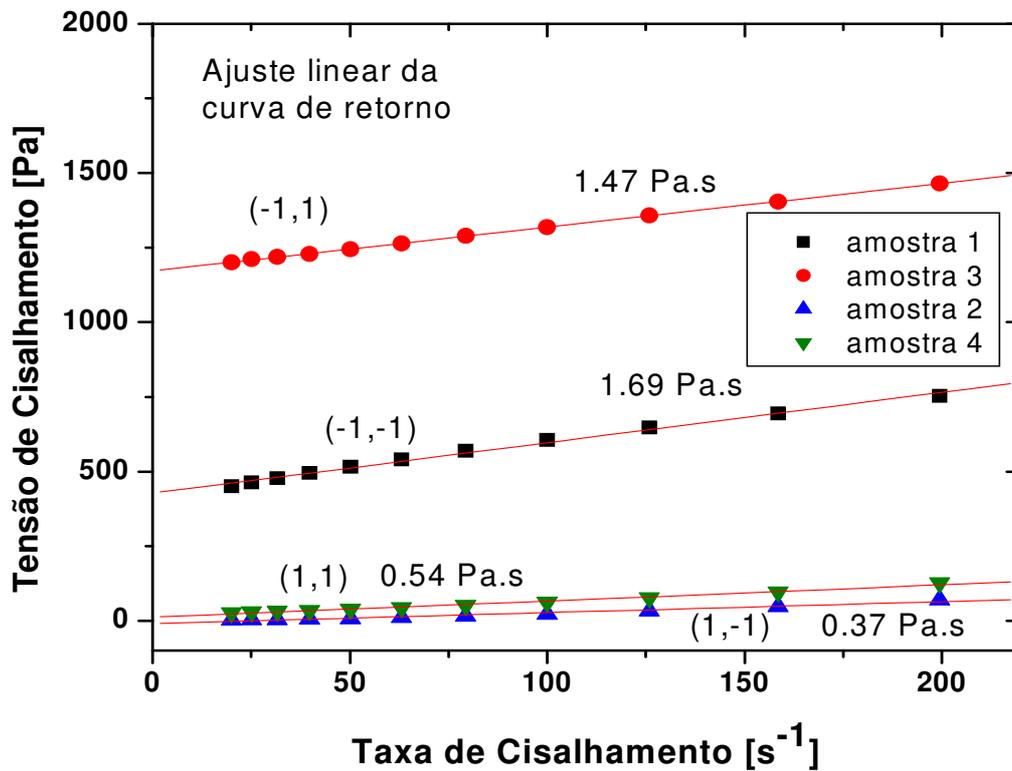


Figura A: Curvas de fluxo para amostras principais, com regressão linear, para obter os valores de viscosidade plástica, considerados como a inclinação das retas.