

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

**JOSIMARA APARECIDA DA SILVA**

**REOLOGIA DE PASTAS CIMENTÍCIAS COM CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Itajubá  
2020

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

**JOSIMARA APARECIDA DA SILVA**

**REOLOGIA DE PASTAS CIMENTÍCIAS COM CINZA DE CASCA DE ARROZ**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Faria Bombard

Itajubá  
2020

# DEDICATÓRIA

*Dedico minha dissertação a meu amado pai, que sempre se esforçou por mim, oferecendo-me apoio e amor durante toda a jornada de estudos. Ao meu professor orientador Bombard, por todo o conhecimento compartilhado e toda a sua ajuda ao longo de meu mestrado.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao meu Deus, pela oportunidade de estudar em uma universidade pública, por me capacitar e tornar possível a realização deste trabalho.

Aos meus pais, José Ranulfo e Jordelei, às minhas irmãs, Josiane e Joice, pelo amor, respeito e por terem sido a minha base de sustentação durante toda a jornada até aqui. E também ao meu namorado Marcus Vinícius por ter sido tão incrível comigo, e ter tornado o fardo mais leve durante a finalização de mais essa fase de minha vida, pelo carinho e amor compartilhado e paciência.

Agradeço ao meu professor orientador Dr. Antonio José Faria Bombard, por toda sua paciência e seu apoio para a realização deste trabalho, por suas instruções e conselhos que me fizeram crescer pessoal e profissionalmente.

À empresa JRS Estruturas Metálicas, na pessoa de José Ranulfo da Silva, meu pai, por ter doado alguns materiais e equipamentos para o trabalho e universidade.

Às amigas feitas durante essa caminhada, Msc. Andressa, Msc. Larissa e Dra. Sara e demais amigos do programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia. Obrigada pela ajuda, dicas e por terem compartilhado comigo vários momentos alegres durante estes dois anos de mestrado.

Aos técnicos Msc. Fabiano, Msc. Matheus, Msc. Jonas, por se disponibilizarem e me auxiliarem em todos os ensaios e análises necessárias.

Ao prof. Dr. Geovani Rodrigues, por disponibilizar seus equipamentos e laboratório sempre que foi necessário. Ao prof. Dr. Barca e os funcionários do IEM pelo auxílio prestado.

Ao prof. Dr. Anderson Paulo de Paiva, pelo auxílio na análise estatística e pelas recomendações dadas.

Agradeço aos demais professores, colaboradores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia da UNIFEI, pelo conhecimento transmitido e disposição para auxílio nas etapas deste trabalho.

À USP (Universidade de São Paulo) de Lorena pela análise FRX da cinza de casca de arroz realizada.

À BASF e à Tecnosil pela doação dos aditivos químicos utilizados nesta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Agradeço também a todos os meus familiares e amigos que torceram e oraram por mim. E a todos aqueles que, de forma direta ou indireta contribuíram para a finalização de mais uma etapa da minha vida.

*“Around here, we don't look backwards for very long. We keep moving forward opening up new doors and doing new things because we're curious... and curiosity keeps leading us down new paths”.*

**Walt Disney**

## RESUMO

Com a expansão urbana e crescimento populacional, atualmente o consumo de cimento Portland tem aumentado, bem como a preocupação ambiental e a busca por soluções mitigadoras de seu uso. A cinza de casca de arroz é um resíduo agroindustrial, que muitas vezes é descartado inadequadamente no ambiente, e se apresenta como um material alternativo para emprego em matrizes cimentícias. Com o intuito de reduzir este passivo ambiental e tendo em vista que a produção do cimento Portland é altamente poluente, foi analisado nesta pesquisa o emprego da cinza de casca de arroz (CCA) em substituição parcial ao cimento. Este estudo tratou da análise reológica de treze pastas de cimento, mantendo o teor de substituição do resíduo igual a 10% e uma relação constante de água para cimento  $a/c = 0,45$  com diferentes dosagens de dois aditivos químicos. Foram empregados um aditivo do tipo modificador de viscosidade Silicon® NS - uma solução aquosa de nanosílica, na faixa de 1,2% a 2,8% p/p (sobre o peso do cimento), e um superplastificante do tipo III, MasterGlenium® ACE 409 composto por éteres policarboxilatos modificados, na faixa de 0,2 a 0,6% p/p nas pastas de cimento. Estas diferentes formulações foram avaliadas por metodologia de superfície de resposta à fim de encontrar uma dosagem viável, que apresente boa trabalhabilidade, baixa viscosidade plástica, com razoável tensão de escoamento, para futuras aplicações em argamassas e concretos autoadensáveis. Para isso foram realizados tanto os ensaios de reometria oscilatória e rotacional, quanto os resultados do mini-*slump* teste, o tempo de escoamento no Funil de Marsh e de resistência à compressão das treze formulações. Obteve-se uma dosagem viável com 0,497% p/p de superplastificante (aditivo 1) e 2,444% p/p do aditivo modificador de viscosidade (aditivo 2). Esta formulação foi preparada e testada, e obteve-se os valores de módulo elástico = 1630 Pa, tensão de escoamento = 16 Pa, viscosidade plástica = 0,19 Pa.s, recuperação tixotrópica após 1 minuto = 65 %, diâmetro de espalhamento = 126,5 mm e tempo de escoamento pelo Funil de Marsh = 8,06 s. Verificou-se que os aditivos químicos empregados não afetaram a resistência à compressão, enquanto que a substituição do cimento por 10% de CCA aumentou a resistência à compressão em  $\approx 29,4\%$  aos 07 dias de cura e em  $\approx 16,06\%$  aos 28 dias de cura em relação ao grupo controle.

**PALAVRAS CHAVES:** Reologia de pasta de cimento, CCA, planejamento experimental, metodologia de superfície de resposta, superplastificante, nanosílica

## ABSTRACT

With urban expansion and population growth, currently the consumption of Portland cement has increased, as well as environmental concerns and the search for solutions to mitigate its use. Rice husk ash is an agro-industrial residue, which is often discarded inappropriately in the environment, and presents itself as an alternative material for use in cementitious matrices. In order to reduce this environmental liability and bearing in mind that the production of Portland cement is highly polluting, the use of rice husk ash (RHA) in partial replacement for cement was analyzed in this research. This study dealt with the rheological analysis of thirteen cement pastes, maintaining the residue substitution content equal to 10% and a constant water-to-cement ratio  $w/c = 0.45$  with different contents of two chemical additives. A Silicon® NS viscosity modifier type admixture was used - an aqueous solution of nanosilica, in the range of 1.2% to 2.8% w/w (on the weight of the cement), and a type III superplasticizer, MasterGlenium® ACE 409 composed of modified polycarboxylate ethers, in the range of 0.2 to 0.6% w/w in cement pastes. These different formulations were evaluated by response surface methodology in order to find a feasible composition, which presents good workability, low plastic viscosity, with reasonable yield stress, for future applications in self-compacting mortars and concretes. For that, both the oscillatory and rotational rheometry tests were performed, as well as the results of the mini-slump test, the flow time in the Marsh Funnel and the compressive strength of the thirteen formulations. A feasible composition was obtained with 0.497% w/w of superplasticizer (additive 1) and 2.444% w/w of the viscosity modifying admixture. This formulation was prepared and tested, and elastic modulus values = 1630 Pa, yield stress = 16 Pa, plastic viscosity = 0.19 Pa.s, thixotropic recovery after 1 minute = 65%, spreading diameter = 126.5 mm and flow time through the Marsh Funnel = 8.06 s. It was found that the chemical admixtures used did not affect the compressive strength, while replacing the cement with 10% CCA increased the compressive strength by  $\approx 29.4\%$  at 07 days of curing and by  $\approx 16.06\%$  at 28 days of curing in relation to the control group.

**KEY WORDS:** Cement past rheology, RHA, design of experiments, response surface methodology, superplasticizer, nanosilica

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Repulsão eletrostática e estérica dos éteres carboxílicos.....	48
<b>Figura 2:</b> Ação do aditivo modificador de viscosidade na mistura .....	51
<b>Figura 3:</b> Esquema da deformação de um fluido entre duas placas paralelas [vista em corte e prisma].....	54
<b>Figura 4:</b> Exemplo de material viscoelástico (shampoo) .....	57
<b>Figura 5:</b> Curvas de tensão de cisalhamento dos principais tipos de fluidos em função da taxa de cisalhamento. ....	58
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática dos comportamentos tixotrópico e reopético.....	61
<b>Figura 7:</b> Esquema com as dimensões do minitronco de cone.....	64
<b>Figura 8:</b> Ilustração esquemática dos regimes de operação dos reômetros (à esquerda ensaio rotacional e à direita ensaio oscilatório) .....	67
<b>Figura 9:</b> Representação de uma função tensão de cisalhamento $\tau_{xy}$ aplicada pelo reômetro e a função deformação do material $\gamma$ , defasadas por um ângulo $\delta = 90^\circ$ (fluido puramente viscoso) a uma frequência de oscilação $\omega$ .....	68
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática da relação entre os módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) .....	70
<b>Figura 11:</b> Ilustração de uma curva de histerese de um fluido Binghamiano .....	72
<b>Figura 12:</b> Ilustração do teste de três intervalos (quase repouso, alto cisalhamento e recuperação estrutural). ....	73
<b>Figura 13:</b> Arranjo composto central para dois fatores.....	83
<b>Figura 14:</b> Exemplo de gráfico de contorno.....	85
<b>Figura 15:</b> Fluxograma do delineamento experimental do trabalho com as pastas de cimento .....	86
<b>Figura 16:</b> Esquema do CCD utilizado .....	87
<b>Figura 17:</b> 13 traços de pastas de cimento representados em variáveis codificadas e como pontos cardeais /colaterais.....	88
<b>Figura 18:</b> Liquidificador da Cadence.....	91
<b>Figura 19:</b> Ensaio de abatimento de tronco de cone.....	92
<b>Figura 20:</b> Mini-slump em acrílico utilizado nos ensaios, de acordo com Kantro (1980).....	93
<b>Figura 21:</b> Funil de Marsh (esquerda), dimensões do funil (direita).....	94
<b>Figura 22:</b> Aparelhagem utilizada (conjunto funil, proveta e suporte) .....	94

<b>Figura 23:</b> Reômetro Anton Paar Physica MCR-301 à esquerda e copo do reômetro com sua grade à direita .....	96
<b>Figura 24:</b> Geometria utilizada.....	96
<b>Figura 25:</b> Moldes utilizados para confecção dos corpos de prova.....	101
<b>Figura 26:</b> Pastas de cimentos moldadas .....	101
<b>Figura 27:</b> Tanque de cura úmida .....	101
<b>Figura 28:</b> Vista da Máquina Time Testing Machines® WAW-1000 C utilizada nos ensaios de resistência mecânica à compressão.....	102
<b>Figura 29:</b> MEV utilizado.....	105
<b>Figura 30:</b> TG da casca de arroz e curva derivada (DTG) na faixa de temperatura de 25° a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	107
<b>Figura 31:</b> CCA peneirada à esquerda e CCA moída à direita.....	109
<b>Figura 32:</b> Difratoograma de Raio-X da CCA peneirada e moída .....	109
<b>Figura 33:</b> Micrografia da CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura – Ampliação de 200 X. ....	111
<b>Figura 34:</b> Micrografia da CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura – Ampliação de 1000 X. ....	111
<b>Figura 35:</b> Micrografia da CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura com pontos destacados para análise de composição química EDS – Ampliação de 200 X. ....	112
<b>Figura 36:</b> Espectro EDS da Composição química do ponto 0 (parte externa da CCA utilizada) .....	113
<b>Figura 37:</b> Espectro EDS da Composição química do ponto 1 (parte interna da CCA utilizada) .....	113
<b>Figura 38:</b> Espectro EDS da Composição química do ponto 2 (parte externa da CCA utilizada) .....	114
<b>Figura 39:</b> Difratoograma de Raio-X das pastas de cimento controle e pasta de cimento com 10% CCA (após 28 dias de cura). ....	115
<b>Figura 40:</b> Micrografia da pasta de cimento controle obtida com a microscopia eletrônica de varredura com pontos destacados para análise de composição química EDS – Ampliação de 5000 X. ....	118
<b>Figura 41:</b> Espectro EDS da Composição química do Ponto 1 (Portlandita).....	119
<b>Figura 42:</b> Espectro EDS da Composição química do Ponto 5 (Etringita) .....	120
<b>Figura 43:</b> Espectro EDS da Composição química do Ponto 6 (CSH) .....	121

<b>Figura 44:</b> Micrografia da pasta de cimento com 10% de CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura com pontos destacados para análise de composição química EDS – Ampliação de 10000 X.....	122
<b>Figura 45:</b> Micrografia da pasta de cimento com 10% de CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura com ponto destacado para análise de composição química EDS – Ampliação de 2500 X.....	122
<b>Figura 46:</b> Espectro EDS da Composição química do Ponto 2 (Etringita).....	123
<b>Figura 47:</b> Espectro EDS da Composição química do Ponto 4 (Portlandita).....	124
<b>Figura 48:</b> Espectro EDS da Composição química do Ponto 6 (CSH).....	125
<b>Figura 49:</b> Espectro EDS da Composição química do Ponto 7 (casca de arroz).....	126
<b>Figura 50:</b> Planejamento experimental das pastas de cimento com CCA, com os pontos de dosagens realizados.....	127
<b>Figura 51:</b> Resistência à Compressão de todas as amostras após 07 dias.....	129
<b>Figura 52:</b> Resistência à Compressão de todas as amostras após 28 dias.....	130
<b>Figura 53:</b> Diâmetros de espalhamento [D (cm)] e tempos de escoamento pelo Funil de Marsh [t (s)] das amostras Norte, Sul, Leste e Oeste.....	134
<b>Figura 54:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 0 (controle).....	136
<b>Figura 55:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 0 (controle). .....	136
<b>Figura 56:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 1. ....	138
<b>Figura 57:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 1. ....	138
<b>Figura 58:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 2. ....	139
<b>Figura 59:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 2. ....	139
<b>Figura 60:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 3. ....	140
<b>Figura 61:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 3. ....	140
<b>Figura 62:</b> Curva do módulo elástico G' e viscoso G'' em função da deformação [%] para a amostra 4. ....	141

<b>Figura 63:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 4. ....	141
<b>Figura 64:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da deformação [%] para a amostra 5. ....	142
<b>Figura 65:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 5. ....	142
<b>Figura 66:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da deformação [%] para a amostra 6. ....	143
<b>Figura 67:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 6. ....	143
<b>Figura 68:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da deformação [%] para a amostra 7. ....	144
<b>Figura 69:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 7. ....	144
<b>Figura 70:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da deformação [%] para a amostra 8. ....	145
<b>Figura 71:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 8. ....	145
<b>Figura 72:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da deformação [%] para as amostras 9 – 13 (quintuplicatas). ....	146
<b>Figura 73:</b> Curva do módulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da tensão de cisalhamento [Pa] para as amostras 9 – 13 (quintuplicatas). ....	146
<b>Figura 74:</b> Módulos elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da frequência angular [1/s] para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras 9 – 13 do ponto central (quintuplicatas) com as barras de erro (desvio padrão). ....	147
<b>Figura 75:</b> Viscosidade complexa em função da frequência angular para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras 9 – 13 do ponto central (quintuplicatas) com as barras de erro (desvio padrão). ....	147
<b>Figura 76:</b> Módulos elástico $G'$ (pontos cheios) e viscoso $G''$ (pontos abertos) em função da frequência angular [1/s] para as pastas de cimento “Norte” $(0, \sqrt{2})$ em verde; “Sul” $(0, -\sqrt{2})$ em vermelho; “Leste” $(\sqrt{2}, 0)$ em azul e 'Oeste' $(-\sqrt{2}, 0)$ em preto da Tabela 8. ....	148

<b>Figura 77:</b> Viscosidade complexa em função da frequência angular para as pastas de cimento “Norte” (0, $\sqrt{2}$ ) em verde; “Sul” (0, $-\sqrt{2}$ ) em vermelho; “Leste” ( $\sqrt{2}$ , 0) em azul e ‘Oeste’ ( $-\sqrt{2}$ , 0) em preto da Tabela 8. ....	148
<b>Figura 78:</b> Módulos elástico $G'$ (pontos cheios) e viscoso $G''$ (pontos abertos) em função da frequência angular [1/s] para as pastas de cimento “Sudeste” (1, -1) em verde; “Nordeste” (1, 1) em azul; “Sudoeste” (-1, -1) em preto e “Noroeste” (-1,1) em vermelho da Tabela 8. ....	149
<b>Figura 79:</b> Viscosidade complexa em função da frequência angular para as pastas de cimento “Sudeste” (1, -1) em verde; “Nordeste” (1, 1) em azul; “Sudoeste” (-1, -1) em preto e “Noroeste” (-1,1) em vermelho da Tabela 8.....	149
<b>Figura 80:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras do ponto central com as barras de erro (desvio padrão).....	151
<b>Figura 81:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras do ponto central com as barras de erro (desvio padrão). ....	151
<b>Figura 82:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 1. ....	153
<b>Figura 83:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 1. ....	153
<b>Figura 84:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 2. ....	154
<b>Figura 85:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 2. ....	154
<b>Figura 86:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 3. ....	155
<b>Figura 87:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 3. ....	155
<b>Figura 88:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 4. ....	156
<b>Figura 89:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 4. ....	156
<b>Figura 90:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 5. ....	157

<b>Figura 91:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 5. .....	157
<b>Figura 92:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 6. ....	158
<b>Figura 93:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 6. .....	158
<b>Figura 94:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 7. ....	159
<b>Figura 95:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 7. .....	159
<b>Figura 96:</b> Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 8. ....	160
<b>Figura 97:</b> Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 8. .....	160
<b>Figura 98:</b> Ensaio de tixotropia de 3 intervalos (Viscosidade X Tempo) – Amostra Controle .....	161
<b>Figura 99:</b> Contornos do módulo elástico (VA), em função dos teores de aditivos 1 e 2.....	171
<b>Figura 100:</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o módulo elástico (VA) ...	172
<b>Figura 101:</b> Gráfico de Efeitos Principais para Módulo Elástico (VA).....	172
<b>Figura 102:</b> Contornos da tensão de escoamento (VA), em função dos teores de aditivos 1 e 2 .....	175
<b>Figura 103:</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a tensão de escoamento (VA) .....	176
<b>Figura 104:</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a viscosidade plástica.....	179
<b>Figura 105:</b> Contornos da resposta recuperação tixotrópica após 60 s, em função dos aditivos 1 e 2. ....	181
<b>Figura 106:</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a recuperação tixotrópica após 1 min.....	182
<b>Figura 107:</b> Contornos da resposta diâmetro de espalhamento, em função dos aditivos 1 e 2. .....	185
<b>Figura 108:</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o diâmetro de espalhamento (Ensaio do mini-slump) .....	186
<b>Figura 109:</b> Contornos da resposta tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, em função dos aditivos 1 e 2.....	188

<b>Figura 110:</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh.....	189
<b>Figura 111:</b> Contornos sobrepostos de respostas - módulo elástico e tensão de escoamento (modo oscilatório); recuperação tixotrópica após 1 minuto (modo rotacional); diâmetro de espalhamento (mini-slump) e tempo de escoamento (funil de Marsh). ....	190
<b>Figura 112:</b> Ampliação da Figura 110 com destaque para a região delimitada pelas respostas. ....	190
<b>Figura 113:</b> Obtenção da região de viscoelasticidade linear e da deformação crítica por meio de retas tangentes.....	206
<b>Figura 114:</b> Curva de fluxo para uma das amostras, com regressão linear, para obtenção do valor de viscosidade plástica, considerado como a inclinação da reta. ....	207
<b>Figura 115:</b> Curva granulométrica da CCA peneirada obtida pelo Granulômetro a laser ....	209
<b>Figura 116:</b> Distribuição granulométrica da CCA moída obtida pelo Granulômetro a laser	209
<b>Figura 117:</b> Diâmetros de espalhamento crescentes de acordo com o aumento de SP (da esquerda para a direita: Controle; 0,4% SP; 0,8%SP; 1% SP).....	214
<b>Figura 118:</b> Difratoograma de Raio-X das pastas de cimento controle e pastas de cimento com 5%, 10% e 15% CCA (após 60 dias de cura). ....	216

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Compostos químicos presentes no Cimento Portland e suas características/funções – Fases Anidras.....	33
<b>Tabela 2:</b> Limites de composição do cimento Portland (porcentagem de massa).....	35
<b>Tabela 3:</b> Requisitos químicos do cimento Portland (expresso em porcentagem de massa) ..	36
<b>Tabela 4:</b> Produção mundial de arroz e casca de arroz, e principais produtores mundiais no período 2019 – 03/2020 (milhões de toneladas).....	38
<b>Tabela 5:</b> Conteúdos típicos de cinza dos maiores resíduos das colheitas dos cereais .....	39
<b>Tabela 6:</b> Fases hidratadas da pasta de cimento e suas características.....	42
<b>Tabela 7:</b> Classificação de materiais cimentícios suplementares (MCS).....	44
<b>Tabela 8:</b> Design experimental para as 13 pastas de cimento .....	87
<b>Tabela 9:</b> Composição química do Cimento Portland CP II F CSN (%) .....	88
<b>Tabela 10:</b> Composição química da Cinza da Casca de Arroz (%).....	89
<b>Tabela 11:</b> Dados e propriedades do aditivo MasterGlenium ACE 409 (aditivo superplastificante).....	89
<b>Tabela 12:</b> Dados e propriedades do Silicon NS (aditivo nanosílica) .....	89
<b>Tabela 13:</b> Composição dos traços das pastas de cimento (g).....	90
<b>Tabela 14:</b> Resultado de EDS do Ponto 0 da amostra de CCA .....	113
<b>Tabela 15:</b> Resultado de EDS do Ponto 1 da amostra de CCA .....	114
<b>Tabela 16:</b> Resultado de EDS do Ponto 2 da amostra de CCA .....	114
<b>Tabela 17:</b> Identificação dos picos obtidos por difratometria de Raio-X.....	116
<b>Tabela 18:</b> Resultado de EDS do Ponto 1 (Portlandita) .....	119
<b>Tabela 19:</b> Resultado de EDS do Ponto 5 (Etringita).....	120
<b>Tabela 20:</b> Resultado de EDS do Ponto 6 (CSH).....	121
<b>Tabela 21:</b> Resultado de EDS do Ponto 2 (Etringita).....	123
<b>Tabela 22:</b> Resultado de EDS do Ponto 4 (Portlandita) .....	124
<b>Tabela 23:</b> Resultado de EDS do Ponto 6 (CSH).....	125
<b>Tabela 24:</b> Resultado de EDS do Ponto 7 (casca de arroz) .....	126
<b>Tabela 25:</b> Numeração das amostras, sequência de realização da amostra controle e das 13 amostras cimento/CCA aditivadas, com quintuplicata no ponto central, e seus pontos cardeais .....	128
<b>Tabela 26:</b> Tempos de escoamento no Ensaio do Funil de Marsh (s) .....	132
<b>Tabela 27:</b> Diâmetros médios de espalhamento obtidos no Ensaio do Mini Kantro (cm) ....	133

<b>Tabela 28:</b> Valores dos módulos elástico e viscoso, deformação crítica, D.E.C e tensão de escoamento das amostras quintuplicatas. ....	146
<b>Tabela 29:</b> Valores da recuperação tixotrópica das amostras após 3 e 60 segundos e tempo relativo à 90% de recuperação tixotrópica das amostras .....	162
<b>Tabela 30:</b> Pastas de cimento controle e com aditivos químicos - Respostas do reômetro (oscilatório e rotacional), funil de Marsh, espalhamento e resistência à compressão aos 28 dias. ....	166
<b>Tabela 31:</b> Coeficientes de regressão estimados para o módulo elástico, empregando variáveis codificadas .....	169
<b>Tabela 32:</b> Análise da variância para o módulo elástico das 13 misturas aditivadas .....	169
<b>Tabela 33:</b> Coeficientes de regressão estimados para a tensão de escoamento, empregando variáveis codificadas.....	173
<b>Tabela 34:</b> Análise da variância para a tensão de escoamento das 13 misturas aditivadas ...	174
<b>Tabela 35:</b> Coeficientes de regressão estimados para viscosidade plástica, empregando variáveis codificadas.....	177
<b>Tabela 36:</b> Análise da variância para a viscosidade plástica das 13 misturas aditivadas .....	177
<b>Tabela 37:</b> Coeficientes de regressão estimados para recuperação tixotrópica após 1 min, empregando variáveis codificadas .....	179
<b>Tabela 38:</b> Análise da variância para a recuperação tixotrópica após 1 min das 13 misturas aditivadas .....	179
<b>Tabela 39:</b> Coeficientes de regressão estimados para o diâmetro de espalhamento, empregando variáveis codificadas.....	183
<b>Tabela 40:</b> Análise da variância para o diâmetro de espalhamento das 13 misturas aditivadas .....	183
<b>Tabela 41:</b> Coeficientes de regressão estimados para o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, empregando variáveis codificadas.....	186
<b>Tabela 42:</b> Análise da variância para o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh das 13 misturas aditivadas .....	187
<b>Tabela 43:</b> Distribuição granulométrica da CCA "como recebida" (ABNT, 2003) .....	208
<b>Tabela 44:</b> Distribuição granulométrica da CCA utilizada .....	208
<b>Tabela 45:</b> Resultados obtidos do diâmetro médio de espalhamento/abatimento, tempo de escoamento pelo Funil de Marsh e Resistência à Compressão aos 28 dias (relação a/c = 0,35) dos traços exploratórios .....	211
<b>Tabela 46:</b> Requisitos químicos e físicos [Adaptado da ABNT NBR 12653] .....	213

**Tabela 47:** Diâmetros de espalhamento e Tempo de escoamento por Funil (100 ml) das misturas.....214

**Tabela 48:** Resultados do comportamento reológico da pasta de cimento controle e da pasta de cimento com 10% CCA.....217

## LISTA DE ABREVIATURAS SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
a/c	Relação água/cimento
ANOVA	Análise de variância
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio - Portlandita
CCA	Cinza de casca de arroz
CC	Construção Civil
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CP	Cimento Portland
CPs	Corpos de prova
CCD	<i>Central Composite Design</i> - Planejamento Central Composto
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
D.E.C.	Densidade de energia coesiva
DOE	<i>Design of Experiments</i> – Delineamento de experimentos
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Detector de energia dispersiva de raios-X por espectroscopia
FAO	<i>Foreign Agricultural Service</i>
FRX	Fluorescência de Raio-X
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IEA	Agência Internacional de Energia

IEM	Instituto de Engenharia Mecânica
kPa	Kilo Pascal
LN	Lignosulfonatos modificados
MCS	Materiais cimentícios suplementares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	Mílimetro
mNm	mili Newton metro
MPa	Mega Pascal
MSR	Metodologia de superfície de resposta
NBR	Norma brasileira registrada
NS	Nanosílica
p/p	Peso por peso
Pa	Pascal
PC	Éteres policarboxilatos
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PS	Ponto de saturação
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
rpm	Rotação por minuto
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício - Sílica
SMF	formaldeído melanina sulfonato condensado
SNF	formaldeído naftaleno sulfonato condensado
SP	Superplastificante
T3s	Percentual de recuperação tixotrópica após 3 segundos
T60s	Percentual de recuperação tixotrópica após 60 segundos
T90%	Tempo relativo à 90% de recuperação tixotrópica (segundos)
TGA	Termogravimetria
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
VA	Varredura de amplitude
VEL	Viscoelasticidade linear
VF	Varredura de frequência
µm	Micrômetro
τ esc:	Tensão de escoamento

$\tau_{\min}$	Tensão de escoamento mínima/inicial (primeiro ponto experimental registrado de tensão feito pelo reômetro)
$\eta_{\text{plástica}}$	Viscosidade plástica
$\eta^*$	Viscosidade complexa
$\omega$	Velocidade angular

# Sumário

1.	<b>INTRODUÇÃO</b>	25
1.1.	Objetivos	29
1.2.	Justificativa	30
1.3.	Estrutura do Trabalho	31
2.	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	32
2.1.	Cimento Portland	32
2.2.	Resíduos como aglomerantes	37
2.2.1.	Cinza de Casca de arroz	38
2.3.	Pastas de cimento	41
2.4.	Aditivos químicos	46
2.4.1.	Superplastificantes	47
2.4.2.	Nanosflica	49
2.5.	Reometria	51
2.5.1.	Conceitos	52
2.5.2.	Classificação dos fluidos	58
2.5.3.	Reologia de materiais cimentícios – Pasta de cimento	59
2.5.4.	Técnicas de caracterização reológica	63
2.5.4.1.	Ensaio do mini- <i>slump</i> de Kantro	63
2.5.4.2.	Ensaio do Funil de Marsh	65
2.5.4.3.	Ensaio no reômetro	67

2.6.	Planejamento experimental DOE.....	74
2.6.1.	Conceitos gerais.....	74
2.6.2.	Características gerais do DOE.....	75
2.6.3.	Metodologia de superfície de resposta .....	77
2.6.3.1.	Falta de ajuste .....	79
2.6.3.2.	Teste de significância dos modelos .....	80
2.6.3.3.	Análise de resíduos .....	81
2.6.3.4.	Planejamento Composto Central (CCD).....	82
2.6.3.5.	Gráficos de Contorno.....	84
3.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	86
3.1.	Delineamento Experimental.....	86
3.2.	Planejamento CCD.....	87
3.3.	Materiais utilizados .....	88
3.4.	Procedimentos experimentais.....	90
3.5.	Ensaio do mini- <i>slump</i> de Kantro .....	92
3.6.	Ensaio do Funil de Marsh.....	93
3.7.	Ensaio de reometria.....	95
3.8.	Ensaio de resistência à compressão.....	100
3.9.	Metodologia de superfície de resposta .....	102
3.10.	Caracterização da CCA e das pastas de cimento.....	103
3.10.1.	Análise Termogravimétrica (TG) .....	103

3.10.2.	Difratometria de Raios-X (DRX) .....	103
3.10.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	104
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>106</b>
4.1.	Caracterização da Casca de Arroz .....	107
4.1.1.	Análise Termogravimétrica (TG) .....	107
4.2.	Caracterização da Cinza da Casca de Arroz .....	108
4.2.1.	Difração de Raio-X.....	108
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	110
4.3.	Caracterização das pastas cimentícias .....	115
4.3.1.	Difração de Raio-X.....	115
4.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	117
4.4.	Planejamento experimental estatístico .....	127
4.5.	Ensaio de resistência mecânica .....	129
4.6.	Ensaio de Funil de Marsh .....	132
4.7.	Ensaio do mini tronco de Kantro .....	133
4.8.	Ensaio de reometria .....	136
4.8.1.	Ensaio de reometria oscilatória .....	136
4.8.2.	Ensaio de reometria rotacional .....	151
4.9.	Metodologia de superfície de resposta.....	164
4.9.1.	Módulo elástico (Varredura de Amplitude).....	169
4.9.2.	Tensão de escoamento (Varredura de Amplitude) .....	173

4.9.3.	Viscosidade plástica (curva de fluxo de retorno) .....	177
4.9.4.	Recuperação tixotrópica após 1 minuto – T60 (Tixotropia) .....	179
4.9.5.	Diâmetro de espalhamento (mini- <i>slump</i> de Kantro).....	183
4.9.6.	Tempo de escoamento pelo Funil de Marsh.....	186
4.9.7.	Contornos sobrepostos de respostas – Análise RSM .....	189
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	193
5.1.	Sugestões para trabalhos futuros .....	195
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	196
	<b>ANEXO A</b> .....	205
	<b>ANEXO B</b> .....	206
	<b>ANEXO C</b> .....	207
	<b>ANEXO D</b> .....	208
	<b>ANEXO E</b> .....	211
	<b>ANEXO F</b> .....	213
	<b>ANEXO G</b> .....	214
	<b>ANEXO H</b> .....	216
	<b>ANEXO I</b> .....	217

# 1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e a conseqüente urbanização, aliada às necessidades de desenvolvimento de infraestrutura, levaram ao aumento na utilização do cimento e concreto. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), a indústria cimenteira é a terceira maior consumidora industrial de energia e a segunda maior emissora industrial de CO<sub>2</sub> no mundo (IEA, 2019; SHAFIGH *et al.*, 2014). Em 2017, a IEA estima que, em média, a produção mundial de cimento atingiu um valor de consumo de energia de 3,4 GJ por tonelada de clínquer, e foram produzidas aproximadamente 4150 milhões de toneladas de cimento (IEA, 2019). A indústria cimenteira contribui para o aumento do efeito estufa e do aquecimento global, porque a fabricação do cimento Portland (CP) envolve emissões de CO<sub>2</sub> em torno de 8% a 10% das emissões globais de CO<sub>2</sub> (MEHTA, 2002; SUHENDRO, 2014). Estima-se que em 2050, essas emissões possam atingir 30% devido à alta demanda de habitação e infraestrutura dos países em desenvolvimento (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Outra problemática associada a produção do cimento, deve-se a poeira do forno de sinterização para obtenção do clínquer, que contribui para problemas respiratórios e de saúde pública (HUNTZINGER; EATMON, 2009).

Pode-se dizer que a indústria da construção civil (CC) é uma grande exploradora dos recursos naturais, sendo o consumo de cimento muito significativo em relação ao traço de concreto e argamassa. A cada tonelada de cimento Portland produzida é liberada aproximadamente uma tonelada de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) na atmosfera (NEVILLE, 1997).

Levando em consideração que o concreto é o segundo material mais utilizado no mundo, atrás apenas da água, faz-se necessária a busca por soluções para redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Atualmente, isso é um grande desafio para os pesquisadores e para a indústria do cimento. Dentre as alternativas existentes, tem-se: aumento da eficiência energética na fabricação de cimento; uso de combustíveis alternativos nos fornos e substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS) (RODRIGUES, 2019). Esta última estratégia é considerada como aquela com maior potencial de mitigação, porque ao realizar substituições do cimento Portland por materiais alternativos, reduz-se a utilização do mesmo.

O desempenho do concreto melhorou para satisfazer as crescentes necessidades da sociedade, em termos técnicos, econômicos e ambientais. O avanço da tecnologia e a busca por soluções mais sustentáveis e inovadoras deram origem ao concreto verde. Este concreto propicia a redução de gases de efeito estufa através da substituição dos materiais convencionais do concreto por materiais residuais industriais e/ou agrícolas. Um material promissor para realizar a substituição parcial do cimento Portland é a cinza da casca de arroz (CCA).

O arroz é um cereal plantado em grandes quantidades em vários países, a saber, China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã e outros. O Brasil situa-se entre os 20 maiores produtores mundiais de arroz, com uma produção anual em torno de 10,5 milhões de toneladas (IBGE, 2019). A casca de arroz é gerada por meio do beneficiamento do arroz, que é realizado nas proximidades das regiões produtoras. A queima da casca serve como fonte de energia para o processo de secagem e parboilização dos grãos de arroz, por apresentar alto poder calorífico ( $\approx 16.720 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) e por ser de baixo custo, o que permite a substituição da lenha (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

As cinzas obtidas poluem o solo, porque contém uma quantidade de carbono residual, além de óxidos alcalinizantes, tais como -  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  – que ao entrarem em contato com a água, alcalinizam o meio aquoso (ZUCCO, 2007). A obtenção de produtos cimentícios com a CCA presente é uma alternativa para solucionar o problema da disposição das cinzas no meio ambiente, além de reduzir custos e gerar um material de maior valor agregado.

A utilização da CCA em concreto foi patenteada em 1924 (STROEVEN; BUI; SABUNI, 1999). Com a preocupação ambiental, resíduos agrícolas como a CCA têm sido extensivamente utilizados desde 1970 em pesquisas de concretos e argamassas devido à sua disponibilidade, e que se intensificaram nos últimos anos com bons resultados em aplicações geotécnicas e no âmbito das construções civis.

Dentre os principais cereais, a casca de arroz é a que gera a maior quantidade de cinzas, em torno de 18%-25% (BUI, 2001; GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2008; RAO; PRANAV; ANUSHA, 2012; REDDY; MARCELINA, 2006) das 769,9 milhões de toneladas de arroz em casca produzidas no mundo, o que corresponde a aproximadamente 30 milhões de toneladas de cinza anuais; sua sílica apresenta formato de estrutura alveolar (em favos de mel), com alta superfície específica (FREIRE; BERALDO, 2003). Após a casca de arroz, tem-se que

o bagaço da cana de açúcar produz 15% de cinzas, a palha do arroz produz 14%, a folha do milho produz 12%, as folhas e o talo do girassol produzem 11% e as folhas do trigo produzem apenas 10% de cinzas vegetais (MEHTA, 1992). Verifica-se em relação aos demais cereais, que a CCA possui grande potencial aglomerante e seu emprego é vantajoso porque possui um conteúdo expressivo de cinza proveniente da casca do arroz, e por isso, atualmente, muitas pesquisas têm sido realizadas à fim de reduzir o consumo de cimento com a substituição parcial do mesmo pela CCA (CELIK; HABEEB; MAHMUD, 2010; WILSON; TAGNIT-HAMOU, 2014; CANAKCI, 2015; LE *et al.*, 2015; MSINJILI *et al.*, 2017; AHSAN; HOSSAIN, 2018).

Apesar do número cada vez maior de estudos que visam incorporar o resíduo da queima da casca de arroz, observa-se que a maior parte dessas pesquisas possui foco na análise do comportamento mecânico do concreto e sua durabilidade. Já o estudo do comportamento reológico sobre o emprego destas cinzas residuais com o uso de aditivos químicos distintos com abordagem estatística não foi explorado da mesma forma.

Tendo isso em vista, o presente trabalho versa sobre a reologia de pastas de cimento com substituições parciais do cimento Portland pela CCA e sua interação com o uso de aditivos químicos por meio de uma metodologia estatística chamada Planejamento Central Composto (CCD), através da ferramenta *Design of Experiments* (DOE). O CCD trata-se de uma composição de um fatorial completo, um planejamento estrela e replicatas do ponto central, que ao gerar uma superfície de resposta permite obter o ponto ótimo do sistema (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996). Através da abordagem DOE torna-se possível: realizar um número menor de experimentos, o que poupa tempo e custos; determinar quais fatores têm efeitos relevantes na resposta; analisar simultaneamente diversas variáveis e a interação de seus efeitos; melhorar a confiabilidade dos resultados; representar os experimentos por meio de formulação matemática; instruir sobre como prosseguir os experimentos, a partir de experimentos exploratórios e possibilitar a tomada de decisões diante de um processo experimental (MONTGOMERY, 2005).

Além da análise por ensaios da reometria, pretende-se realizar um comparativo entre os ensaios do reômetro, do Funil de Marsh e do mini-*slump* e também avaliar neste estudo a resistência à compressão das pastas de cimento com CCA em seu estado endurecido e compará-las a pastas de cimento controle, isto é, sem adições.

Conforme já exposto, este tema foi escolhido devido à importância da utilização de materiais alternativos ao cimento, com o objetivo de reduzir custos para a indústria da construção civil, preservar o meio ambiente ao reduzir a disposição inadequada de cinzas de casca de arroz e consumo de cimento e fornecer informações para aplicações futuras: argamassas e concretos.

## 1.1. Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo avaliar diferentes formulações de pastas de cimento com cinza de casca de arroz (CCA) como substituto parcial do cimento Portland, com o emprego de dois aditivos químicos, a saber, do aditivo superplastificante<sup>1</sup> do tipo III, *MasterGlenium*® ACE 409 (BASF, 2019) e do aditivo nanosílica<sup>2</sup> *Silicon*® NS (SILICON, 2019) à fim de encontrar um traço com boa trabalhabilidade e resistência à compressão por meio de uma metodologia estatística: a metodologia de superfície de resposta (MSR).

Dentre os objetivos específicos tem-se:

- Avaliar o desempenho das pastas de cimento com substituição parcial do cimento por CCA, cuja granulometria utilizada  $< 300 \mu\text{m}$ ;
- Medir e avaliar as propriedades reológicas de 13 pastas de cimento com 10% de CCA aditivadas, em 3 diferentes equipamentos (Funil de Marsh, mini-*slump* teste e reômetro), e avaliar correlações entre eles;
- Medir a resistência à compressão das 13 formulações de cimento com 10% de CCA aditivadas, após 7 e 28 dias de cura e comparar com a pasta de cimento controle (sem CCA);
- Avaliar o efeito de diferentes teores dos aditivos 1 e 2 na reologia das pastas cimentícias, com relação ao desempenho no estado fresco;
- Utilizar métodos estatísticos por meio do planejamento de experimentos e MSR, buscando identificar efeitos de interação entre os aditivos 1 e 2 e
- Otimizar a dosagem dos aditivos químicos utilizados através da MSR.

---

<sup>1</sup> Aditivo superplastificante (SP) será denominado aditivo 1 ao longo do trabalho.

<sup>2</sup> Aditivo modificador de viscosidade “nanosílica” (NS) será denominado aditivo 2 ao longo do trabalho.

## 1.2. Justificativa

O processo de beneficiamento do arroz gera a casca como resíduo, que por sua excelente capacidade calorífica é usada como combustível no processo de combustão em muitas indústrias, conhecido como biomassa, gerando por consequência a cinza (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

Devido ao grande volume de CCA gerado nos processos de biomassa, estudos de viabilidade técnica na área de engenharia buscam contribuir para o emprego deste resíduo na indústria cimenteira. O emprego da CCA como material cimentício suplementar ao cimento deve-se a diversas razões: redução de disposição inadequada da cinza ao meio ambiente, como em cursos de água e a céu aberto, por exemplo; redução de emissões poluentes atmosféricas e custos energéticos na produção do cimento Portland, visto que haverá redução no consumo deste; melhoria das características de concretos e argamassas.

Tendo isso em vista, justifica-se o presente estudo sobre a reologia de pastas de cimento com CCA em substituição parcial ao cimento, pois os resultados desta pesquisa poderão auxiliar no incentivo à utilização do resíduo posteriormente: argamassa e concreto para diversas aplicações. Além disso, o método baseado na reologia com abordagem DOE, permite reduzir o trabalho de laboratório e materiais, e fornece a base para controle de qualidade e desenvolvimento de outros sistemas cimentícios com a análise da presença de aditivos químicos em sua composição.

### 1.3. Estrutura do Trabalho

A fim de apresentar o trabalho de modo ordenado e mais claro, esta dissertação está estruturada em cinco capítulos, conforme descrito a seguir:

O **capítulo 1** contém uma breve introdução, a justificativa e a importância deste estudo, os objetivos da realização deste trabalho e sua estrutura de apresentação.

O **capítulo 2** é dedicado a uma revisão da literatura, com a abordagem dos tópicos essenciais para o entendimento deste trabalho como um todo. O conteúdo deste capítulo contempla os assuntos relacionados a cimento Portland, cinza de casca de arroz, pastas de cimento e a hidratação do cimento Portland, os aditivos químicos utilizados, a reologia das pastas cimentícias, os principais ensaios realizados para caracterização reológica das pastas cimentícias e o planejamento experimental DOE empregado.

O **capítulo 3** apresenta os materiais empregados na pesquisa e suas características, os equipamentos e os procedimentos utilizados na preparação e medição de propriedades reológicas das pastas de cimento. Além disso, descreve-se a metodologia empregada do programa experimental.

O **capítulo 4** apresenta os resultados obtidos por meio de ensaios expostos no programa experimental e sua análise descritiva.

O **capítulo 5** são descritas as principais conclusões obtidas das análises estatísticas, com os principais resultados e análises verificados no trabalho. Também são abordadas algumas sugestões para futuros trabalhos em pesquisas correlatas como melhorias e ideias aplicáveis.

Por fim, estão expostas as referências bibliográficas e normativas, que foram consultadas para auxílio na confecção desta pesquisa e, ao final estão dispostos os anexos com as informações complementares ao entendimento da pesquisa.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão apresentados os conceitos e explicações que possibilitem a compreensão da pesquisa realizada, a saber, cimento Portland, cinza da casca de arroz (CCA), pasta de cimento, aditivos químicos, ensaios de reometria e os conceitos relacionados, e o programa experimental-estatístico utilizado.

### 2.1. Cimento Portland

Uma definição fundamental para entender o que é uma pasta de cimento aditivada é o conceito de Cimento Portland (CP). A palavra cimento vem do latim CAEMENTU, cuja origem se deu há cerca de 4.500 anos (MARTINS, 2011).

Segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018a), o Cimento Portland é um ligante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland que, por sua vez, trata-se de um produto intermediário da fabricação do cimento, composto em sua maior parte de silicatos e aluminatos de cálcio com propriedades hidráulicas e que se obtém pela queima a altas temperaturas de misturas convenientemente moídas e dosadas de materiais calcários e argilosos. Adiciona-se ao clínquer, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e adições minerais nos teores estabelecidos na norma supracitada.

Pode-se dizer que os constituintes mais relevantes do cimento Portland são: a cal (CaO), a sílica (SiO<sub>2</sub>), a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a magnésia (MgO) e pequeno percentual de anidrido sulfúrico (SO<sub>3</sub>). Os quatro primeiros compostos estão presentes em torno de 95 a 96% do total na análise de óxidos. Já a magnésia, que parece estar livre durante todo o processo de calcinação, corresponde a 2 a 3% do total. O último composto, o anidrido sulfúrico, é inserido depois da calcinação à fim de retardar o tempo de pega do material. Além desses constituintes, no cimento Portland há a presença de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), impurezas, entre outros, que correspondem a proporções menores que 1%, a no máximo 2% (BAUER, 2012).

A mistura de argila, calcário e minério de ferro, quando necessário, após moagem, é queimada em forno rotativo para a produção do clínquer. Durante a fusão das frações desses materiais,

algumas reações químicas ocorrem e dão origem a alguns compostos químicos, que apresentam as seguintes características e funções (Tabela 1). O cimento é o produto final, quando da mistura do clínquer, gesso e adições em proporções apropriadas.

**Tabela 1:** Compostos químicos presentes no Cimento Portland e suas características/funções – Fases Anidras

Compostos químicos presentes no CP	Funcionalidade/características
Silicato tricálcico ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ ) – denominada Alita	Maior responsável pela resistência em todas as idades, especialmente até o fim do primeiro mês de cura;  Possui responsabilidade pelo tempo de pega do cimento; segundo componente em importância no processo de liberação de calor.
Silicato bicálcico ( $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ ) – denominada Belita	Relevante no processo de endurecimento em idades mais avançadas, responsável pelo ganho da resistência a um ano ou mais.
Aluminato tricálcico ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$ ) – denominada Celita	Contribui para a resistência, especialmente no primeiro dia; possui responsabilidade pelo calor de hidratação, especialmente no início do período de cura; quando presente em forma cristalina, é o responsável pela rapidez da pega. A fase aluminato do cimento é responsável pela perda de consistência (enrijecimento) e tempo de pega.
Ferroaluminato de cálcio ( $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$ ) – denominada Ferrita	Não contribui para a resistência.

**Fonte:** Autoria própria

As primeiras fabricações de cimento foram realizadas de acordo com as encomendas dos consumidores, com características convenientes para atender a trabalhos específicos. A partir de 1904, quando as primeiras especificações da ASTM foram introduzidas, a indústria limitou-se a produzir alguns tipos de cimento (BAUER, 2012).

No Brasil são produzidos vários tipos de cimento, que seguem a norma NBR 16697, com algumas restrições em termos de limites de composição do cimento (Tabela 2) e de requisitos químicos (Tabela 3). Os vários tipos de cimento existentes são designados pela sigla e pela classe de resistência. As siglas CP referem-se a Cimento Portland, e logo após estão presentes os algarismos romanos de I a V ou a letra B - que correspondem a características particulares do tipo de cimento. Por último são designadas as classes (25, 32, 40 ou ARI), que se referem aos valores mínimos de resistência à compressão após 28 dias de cura, acrescidas dos sufixos RS (resistente a sulfatos) e BC (baixo calor de hidratação), quando aplicáveis.

**Tabela 2:** Limites de composição do cimento Portland (porcentagem de massa)

Designação normalizada	Sigla	Classe de resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Mate-rial pozolânico	Material carbonático	
Cimento Portland comum	CP I			95-100		0-5		
	CP I-S			90-94	0	0	6-10	
Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno	CP II-E			51-94	6-34	0	0-15	
Cimento Portland composto com material pozolânico	CP II-Z	25, 32 ou 40		71-94	0	6-14	0-15	
Cimento Portland composto com material carbonático	CP II-F		RS ou BC	75-89	0	0	11-25	
Cimento Portland de alto forno	CP III			25-65	35-75	0	0-10	
Cimento Portland pozolânico	CP IV			45-85	0	15-50	0-10	
Cimento Portland de alta resistência inicial	CP V*	ARI		90-100	0	0	0-10	
Cimento Portland branco	CPB	Estrutural		25, 32 ou 40	75-100	-	-	0-25
		Não estrutural		-	50-74	-	-	26-50

\* No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V ARI RS) pode ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

**Fonte:** ABNT, 2018a

**Tabela 3:** Requisitos químicos do cimento Portland (expresso em porcentagem de massa)

Sigla*	Resíduo insolúvel (RI)	Perda ao fogo (PF)	Óxido de magnésio (MgO)	Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )
CP I	≤ 5,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,5
CP I-S	≤ 3,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,5
CP II-E	≤ 5,0	≤ 8,5	-	≤ 4,5
CP II-F	≤ 7,5	≤ 12,5	-	≤ 4,5
CP II-Z	≤ 18,5	≤ 8,5	-	≤ 4,5
CP III	≤ 5,0	≤ 6,5	-	≤ 4,5
CP IV	-	≤ 6,5	-	≤ 4,5
CP V**	≤ 3,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,5
CPB Estrutural	≤ 3,5	≤ 12,0	≤ 6,5	≤ 4,5
CPB Não estrutural	≤ 7,0	≤ 27,0	≤ 10,0	≤ 4,5

\* Requisitos aplicáveis também aos cimentos resistentes a sulfatos e de baixo calor de hidratação, identificados por sua sigla seguida do sufixo RS ou BC, respectivamente.

\*\* No caso de cimentos RS derivados do cimento tipo CP V, não há limitação para RI e MgO.

**Fonte:** ABNT, 2018a

A escolha do tipo de CP é feita de acordo com as propriedades estruturais almeçadas e o meio onde será aplicado. Os tipos de CP variam de acordo com a adição de outros materiais, tais como: gesso, que estende o tempo de pega; escória, que aumenta a durabilidade na presença de sulfato, no entanto, se utilizada em grandes quantidades, pode reduzir a resistência; argila pozzolânica, que confere maior impermeabilidade ao concreto; e o próprio calcário, que, muitas vezes, é usado em maior quantidade para reduzir custos do cimento. Portanto, estas diferenças de composição do cimento produzem suas características e propriedades de resistência, trabalhabilidade, durabilidade e impermeabilidade.

A seguir serão citados alguns resíduos que são materiais cimentícios suplementares (MCS), com suas vantagens. Tais materiais possuem características físico-químicas que os tornam vantajosos econômica e tecnicamente na substituição parcial ao cimento Portland.

## 2.2. Resíduos como aglomerantes

Diversos resíduos provenientes de processos industriais incorporam elevado conteúdo de energia. Aqueles que, devido à sua composição química ou estado vítreo, apresentem reatividade em meio aquoso, resultando em endurecimento, podem ser utilizados como MCS devido à sua função aglomerante. A sua reciclagem apresenta inúmeras vantagens, tais como:

- Redução do volume de resíduos destinados a aterros sanitários e o risco de contaminação do meio ambiente, agravado pela disposição descontrolada, que ocorre em vários setores da atividade industrial brasileira; redução do volume de extração de matérias-primas necessárias à produção dos aglomerantes, preservando recursos naturais (FREIRE; BERALDO, 2003);
- Redução significativa da liberação de CO<sub>2</sub> para a atmosfera produzido em grande quantidade devido à produção do cimento Portland e da cal, tanto pela queima do combustível, quanto pela descarbonatação da rocha calcária, segundo a Equação 1:



Ao não se realizar a calcinação de uma parte do aglomerante ou realizá-la incompletamente e, algumas vezes, até mesmo ao eliminar ou reduzir o grau de moagem, diminui-se consideravelmente o consumo de energia associado à produção dos aglomerantes. O fato relevante que se deve destacar é que o emprego de resíduos permite alterar as características do cimento Portland, tornando possível a melhoria de seu desempenho em aplicações particulares.

De acordo com Freire e Beraldo (2003), dentre os vários resíduos que podem ser usados na produção de aglomerantes, têm-se:

- A escória granulada de alto forno, resíduo da produção de ferro gusa;
- A cinza volante, proveniente da calcinação de carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado empregadas normalmente na produção de energia termelétrica;
- Cinzas vegetais, como a cinza de casca de arroz, gerada durante a calcinação da casca de arroz, visando à obtenção de energia para a produção do arroz parboilizado;
- Cal de carbureto, gerada na produção de gás acetileno; o fosfogesso, resíduo da indústria de fertilizantes fosfatados; e o gesso artificial ou químico, obtido no processo de remoção do

SOx de gases gerados por processos industriais, são exemplos de resíduos que produzem aglomerantes aéreos;

- Sílica ativa, um resíduo industrial na produção do ferro silício ou do silício-metálico.

### 2.2.1. Cinza de Casca de arroz

O arroz é um dos cereais mais consumidos no mundo, sendo que o Brasil figura entre os 20 maiores produtores mundiais de arroz (Tabela 4). De acordo com dados da *Foreign Agricultural Service* (FAO) da *United States Department of Agriculture* (USDA) (2019), a produção mundial de arroz alcançou 745,717 milhões de toneladas de arroz em casca ou 499,309 milhões de toneladas de arroz beneficiado no período de 2019 até 03/2020, conforme apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Produção mundial de arroz e casca de arroz, e principais produtores mundiais no período 2019 – 03/2020 (milhões de toneladas)

<b>País</b>	<b>Arroz em casca</b>	<b>Casca de arroz</b>
1 China	209,61	41,92
2 Índia	177,02	35,40
3 Indonésia	57,48	11,50
4 Bangladesh	53,78	10,76
5 Vietnã	45,28	9,06
6 Tailândia	28,03	5,61
7 Burma	20,78	4,16
8 Filipinas	19,05	3,81
9 Paquistão	11,25	2,25
10 Japão	10,71	2,14
11 Brasil	10,50	2,10
12 Camboja	9,33	1,87
13 Estados Unidos	8,38	1,68
14 Nigéria	7,78	1,56
15 Egito	6,23	1,25
16 Nepal	5,30	1,06
17 Coreia do Sul	4,99	1,00
18 Madagascar	4,20	0,84
19 Sri Lanka	4,00	0,80
20 Laos	3,25	0,65
Outros	48,76	9,75
<b>Total</b>	<b>745,717</b>	<b>149,143</b>

Fonte: Adaptado de USDA, 2019

A cinza de casca de arroz (CCA) é um subproduto oriundo da queima da casca de arroz (invólucro do grão de arroz), que vem sendo descartado de forma inadequada no meio ambiente, o que gera sérios problemas ambientais. Geralmente as próprias empresas beneficiadoras do arroz – principais consumidoras da casca como combustível para secagem e parboilização do arroz – depositam as cinzas residuais em terrenos baldios ou as lançam em cursos d’água. A descarga em rios é indesejada, pois durante a decomposição das cinzas ocorre liberação de gás metano (CARMONA *et al.*, 2013).

As cascas de arroz geradas não são úteis para a alimentação de animais, pois são pouco nutritivas, e como possuem uma superfície irregular e abrasiva, são bem resistentes à degradação natural, o que faz com que permaneçam inalteradas por longos períodos de tempo, causando sérios problemas de acúmulo, sobretudo ao solo, já que o material quando queimado contém carbono. Há que se destacar que devido à sua baixa densidade, as cascas de arroz ocupam elevado volume e, quando depositadas, ocupam vastas áreas, onde pode ocorrer queima no local e dispersão das cinzas, e conseqüente poluição do ar, gasto energético e emissão de gases de efeito estufa (GU *et al.*, 2015).

Quando incinerada, a casca de arroz fornece muita quantidade de cinza. Em média, cada tonelada de arroz em casca, produz em torno de 200kg de casca, o que por combustão produz cerca de 40 kg de cinza (RÊGO, 2004), isto é, a casca do grão de arroz possui aproximadamente 20% do peso do grão (WALTER; MARCHEZAN; DE AVILA, 2008) e a cinza de casca de arroz corresponde a 20% da casca de arroz ou 4% do peso do grão. Portanto, somente no período supracitado foram obtidos cerca de 30 milhões de toneladas de Cinza de Casca de Arroz (CCA). Na Tabela 5, é possível observar dentre os cereais expostos, que o resíduo de colheita com maior teor de cinza é o proveniente da queima da casca de arroz.

**Tabela 5:** Conteúdos típicos de cinza dos maiores resíduos das colheitas dos cereais

<b>Cereal</b>	<b>Parte da Planta</b>	<b>Cinza (% em massa)</b>
Milho	Folha	12
Arroz	Casca	20
Arroz	Palha	14
Sorgo	Folha	12
Cana de açúcar	Bagaço	15
Girassol	Folha e talo	11
Trigo	Folha	10

Fonte: Adaptado de MEHTA, 1992

A casca de arroz é composta por alguns dos principais componentes orgânicos, a saber, celulose (43,5%), hemicelulose (22%) e a lignina (17,2%) (FERREIRA, 2005). Algumas diferenças na composição química da casca de arroz são esperadas e se devem ao clima, às condições do solo, à localização geográfica e à própria safra. Já a CCA é composta por matéria inorgânica, por alguns óxidos metálicos  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e principalmente por  $SiO_2$  (SUN; GONG, 2001). Justifica-se o interesse do presente trabalho pela CCA, pelo alto conteúdo de sílica presente, já que após a queima da casca de arroz pode-se chegar a concentrações de  $SiO_2$  de até 90% em peso.

Por apresentar alto poder calorífico, em torno de 16,3 MJ/Kg a 16,72 MJ/Kg, a casca de arroz está sendo cada vez mais utilizada como biomassa na cogeração de energia ou como substituto da lenha empregada na geração de calor e de vapor, necessários para os processos de secagem e parboilização dos grãos (BIGNO, 2008). Dentre as vantagens ambientais, deve-se ressaltar a promoção de energias renováveis, pois na combustão de biocombustíveis a quantidade de  $CO_2$  gerada equivale a quantidade que foi retirada do ar durante o crescimento da biomassa nos anos anteriores, o que significa que todo o  $CO_2$  produzido na queima retorna para o ciclo de carbono do planeta (FOLETTO *et al.*, 2005). Trata-se de uma fonte de energia menos poluidora que o carvão e o petróleo, com a vantagem de não liberar nenhum teor de enxofre para a atmosfera (ANTUNES; ALMEIDA, 2003 *apud* BIGNO, 2008).

Verifica-se, portanto, que é imprescindível encontrar formas de reutilizar tal subproduto. A CCA se for utilizada, direta ou indiretamente para algum fim comercial, fechará o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que farelo, gérmen e outras partes possuem destino no mercado (FOLETTO *et al.*, 2005). Uma das alternativas para mitigação desse passivo ambiental é o emprego das cinzas geradas como material cimentício suplementar.

### 2.3. Pastas de cimento

A Tabela 1 apresentou os compostos químicos que correspondem às principais fases anidras de um cimento Portland, isto é, antes de se adicionar água à ele. Ao entrar em contato com a água, o CP se hidrata e, após endurecido, mesmo com nova presença de água, o CP não se decompõe mais (GIONGO, 2007). À esta reação química dá-se o nome de hidratação, que resulta em produtos que possuem características de pega e endurecimento (MEHTA; MONTEIRO, 2013). Na construção civil, denomina-se pasta de cimento à mistura de cimento e água, com ou sem adições e aditivos. As argamassas são compostas pelas pastas de cimento e areia. Já os concretos são compostos pelas argamassas e brita, que também podem ser entendidos como uma concentração de partículas sólidas em suspensão (agregados) em um líquido viscoso (pasta de cimento) (CASTRO; LIBORIO; PANDOLFELLI, 2011).

As propriedades químicas de cimentos Portland devem-se aos processos de pega e endurecimento por hidratação. Como as reações químicas e os compostos relacionados a este processo são muito complexos, então admite-se que ocorram os seguintes fenômenos: dissolução do cimento na água, precipitação de cristais e gel com hidrólises e hidratações dos componentes do cimento (BAUER, 2012).

Por meio da reação de hidratação do cimento são formados, principalmente, Silicato de Cálcio Hidratado (CSH) e Hidróxido de Cálcio – Portlandita -  $\text{Ca(OH)}_2$ , ou de forma simplificada CH. O CSH é o composto que confere à pasta de cimento a resistência desejada e o CH proporciona o potencial hidrogeniônico (pH) elevado, isto é, com alcalinidade. Embora o CH sirva como proteção catódica ao aço, ao se combinar com o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) presente na atmosfera, é possível formar, pelo processo de carbonatação, o Carbonato de Cálcio - Calcita, que reduz o pH do concreto deixando as armaduras susceptíveis a corrosão (HELENE, 1993). Além dessas fases hidratadas supracitadas, ocorre também a reação entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxila, que resulta na formação de cristais aciculares de sulfoaluminato de cálcio hidratados, também chamados de etringita (MEHTA; MONTEIRO, 2013).

Na Tabela 6 estão apresentadas as principais fases hidratadas da pasta de cimento, com suas características:

**Tabela 6:** Fases hidratadas da pasta de cimento e suas características

<b>Fases</b>	<b>Características</b>
Silicato de cálcio hidratado (CSH) – também conhecido como Tobermorita	Corresponde a $\approx 50/60\%$ do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratada.
Hidróxido de cálcio (Portlandita) $\text{Ca(OH)}_2$	Corresponde a $\approx 20/25\%$ do volume de sólidos na pasta hidratada.
Sulfoaluminatos de cálcio (Etringita)	Corresponde a $\approx 15/20\%$ 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 como etringita. Com o tempo, a etringita se transforma em monossulfato, que possui formato de cristais de placas hexagonais. O excesso de monossulfato hidratado torna o cimento vulnerável à reação posterior com sulfato, que forma etringita e causa prejuízos em razão da expansão e formação de fissuras.
Grãos de clínquer não hidratados	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 microestrutura de pastas de cimento hidratadas, mesmo após longo período de hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Dentre as propriedades físico-químicas existentes do cimento Portland e suas pastas, destacam-se a trabalhabilidade, a finura, a pega, a resistência mecânica e a exsudação, conforme detalhado a seguir (BAUER, 2012):

A trabalhabilidade relaciona-se com a maior ou menor facilidade nas operações de manuseio (mistura, transporte, lançamento e adensamento) das argamassas e concretos frescos e este conceito pode ser estendido a pastas de cimento. Tal característica é muito importante de ser avaliada em misturas frescas, pois influenciará as características no estado endurecido das mesmas. Com uma trabalhabilidade suficiente, garante-se a compactação adequada e evita-se a segregação da mistura, propiciando um compósito resistente e durável. Embora seja uma propriedade muito importante, a trabalhabilidade não pode ser medida diretamente (SIVAKUGAN *et al.*, 2016).

Já a finura do cimento relaciona-se com o tamanho dos grãos presentes. Tal propriedade é definida por meio do tamanho máximo do grão e pelo valor da superfície específica. A finura influi na velocidade da reação de hidratação do cimento. O aumento da finura propicia melhorias na resistência, sobretudo em primeiras idades, reduz a exsudação e segregação, bem como aumenta a impermeabilidade, a trabalhabilidade e a coesão dos concretos e diminui a expansão em autoclave. A finura do cimento é determinada na fabricação do cimento, para se ter controle de qualidade, e também no ensaio de recepção do produto, que deve estar dentro dos limites determinados nas especificações normativas, como a ABNT NBR 16697:2018.

A ocorrência da pega do cimento deve ser regulada em conformidade com os tipos de aplicação do material, devendo-se processar ordinariamente em períodos superiores a uma hora após o início da mistura. Nesse tempo são desenvolvidas as operações de manuseio do material, mistura, transporte, lançamento e adensamento. Porém, há casos em que o tempo de pega deve ser reduzido ou aumentado. Por exemplo, as aplicações em que se deseja uma pega rápida, nas obturações de vazamentos ou concretagem de túneis, são empregados aditivos químicos ao cimento, denominados aceleradores de pega – cloreto de cálcio e o silicato de sódio. Já em processos em que seja fundamental um tempo de pega mais longo, utiliza-se os aditivos retardadores de pega. Alguns exemplos dessa aplicação são: operações de injeção de pastas e argamassas e nos lançamentos de concretos sob água.

Em geral, a resistência mecânica dos cimentos é determinada pelo ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova produzidos com argamassa conforme ABNT NBR 7215:2019. O formato dos corpos-de-prova (CPs) empregado no Brasil é um cilindro de 10 cm de altura por 5 cm de diâmetro. Os CPs moldados são conservados em câmara úmida por 24 horas, e a seguir imersos em água até a data da ruptura dos mesmos, que se processa, em geral, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Nas pastas de cimento, a exsudação é um fenômeno de segregação que deve ser evitado. Nesse evento, que ocorre antes do início da pega, os grãos de cimento, sendo mais pesados que a água que os envolve, são forçados, por gravidade, a uma sedimentação, quando possível. Com esta tendência de movimentação dos grãos para baixo, ocorre um afloramento do excesso de água, que sobe e é expulso das porções inferiores. Denomina-se exsudação a essa porção de água que se acumula superficialmente, sendo expressa como porcentagem do volume inicial da mesma, na mistura. Esse tipo de segregação prejudica a uniformidade, a resistência e a durabilidade de

argamassas e concretos. Por isso, deve-se atentar ao valor da relação água/cimento ( $a/c$ ), para evitar este tipo de segregação, já que esta relação é de grande importância no estudo da pasta de cimento, pois o excesso de água compromete as propriedades mecânicas e reológicas. Conforme já exposto, a finura do cimento influi na redução da exsudação, o que pode ser facilmente entendido pois há redução dos espaços intergranulares, que propicia um aumento na resistência ao percurso ascendente da água.

Podem ser feitas adições ou substituições nas pastas de cimento com materiais cimentícios suplementares. Estudos recentes destacam que o uso de MCS em matrizes cimentícias proporciona nucleação heterogênea para os hidratos de cimento, mesmo com MCS reativos ou inertes (BATTAGIN, 2011). O emprego de MCS é interessante devido ao elevado teor de sílica vítrea, que é capaz de reagir com os produtos da hidratação do cimento, mais precisamente com o CH, formando CSH muito similares ao produzido durante a reação do cimento (NEVILLE, 1997).

De acordo com os autores Malhotra e Mehta (1996) e Dal Molin (2011), os MCS podem ser classificados como Pozolânicos, Cimentantes e Fíleres (Tabela 7):

**Tabela 7:** Classificação de materiais cimentícios suplementares (MCS)

<b>Pozolânico</b>	<b>Cimentante</b>	<b>Fíler</b>
São materiais que não apresentam propriedades cimentícias, ou seja, não possuem a capacidade de fornecer a mesma resistência que um cimento por si só. São materiais silicosos ou sílico-aluminosos que trazem benefícios aos compósitos cimentícios por reagir com o hidróxido de cálcio resultante da reação de hidratação do cimento. Exemplos: cinza volante, cinza de casca de arroz, sílica ativa, entre outros.	São materiais que são capazes de produzir produtos como os formados nos compostos apenas por cimento. No entanto, a velocidade de sua reação é muito baixa e seus produtos não apresentam uma quantidade suficiente para substituir completamente o cimento. Exemplo: escória de alto forno.	São materiais que não sofrem reações químicas, que trazem melhorias apenas na parte física, como material de preenchimento, dos concretos e argamassas, sendo o mais comum o fíler de calcário. Outros materiais finos também vêm sendo empregados como fíleres para a produção de concretos autoadensáveis. Seus benefícios podem ser percebidos no estado fresco e endurecido, melhorando a trabalhabilidade e durabilidade, além de reduzir a permeabilidade e o calor liberado durante a hidratação, que diminui a incidência de fissuração, entre outros.

As pastas de cimento devem ser tão concentradas quanto possível, mas devem apresentar fluidez (que descreve a facilidade de mobilidade da mistura) e isso pode ser conseguido por meio de vibração ou por meio de aditivos químicos, como os superplastificantes (SP) que será tratado na seção 2.4.1 e devem apresentar coesão, que descreve a resistência à exsudação ou à segregação (MEHTA; MONTEIRO, 2006), em que esta última característica pode ser aprimorada com o emprego de adições finas, tal como a nanosílica empregada neste estudo. Nesta pesquisa utilizou-se a cinza de casca de arroz, e por se tratar de um MCS, apresenta um maior consumo de aditivos SP. Do ponto de vista da reologia, a CCA presente na pasta de cimento pode ser entendida como uma adição mineral ou substituto parcial ao cimento, que produz efeitos intensos sobre as propriedades do compósito (aplicação posterior em argamassa ou concreto) ao qual é incorporada, tal como o aumento da área superficial, devido às partículas muito pequenas que, por sua vez, resultam em maior reatividade química e adsorção de moléculas de SP. Como consequência, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica tendem a aumentar, se comparado a misturas controle (sem MCS). Desta forma, para que o compósito alcance a fluidez necessária, é preciso calcular a quantidade de aditivo necessária para a reação com o cimento e acrescentar um teor que irá adsorver nos MCS (AÏTCIN, 2000).

Hoje em dia, é possível realizar as mais diversas aplicações, como pastas de cimento para uso em concreto autoadensável, argamassa projetada, concreto protendido e em revestimento de poços de petróleo. Cada uma dessas misturas apresenta comportamentos físicos diferentes reologicamente:

O concreto autoadensável apresenta comportamento mais líquido para que possa atravessar as armaduras densas e se adensar pela ação do peso próprio, ou seja, deve exibir baixa viscosidade, para que o material preencha todo espaço. Já a argamassa projetada deve ter baixa viscosidade para facilitar o bombeamento, mas deve apresentar boa aderência e tensão de escoamento para que se fixe no substrato, de forma a evitar que escorra. Já o concreto protendido apresenta maior viscosidade, devido à baixa dosagem de água. No caso de revestimento de poços de petróleo, a pasta de cimento deve ter baixa viscosidade para se bombear até o fundo do poço e deve ter alta tensão de escoamento, para que a pasta ao atingir o fundo do poço, consiga subir até a superfície do tubo de revestimento (MARTINS, 2011).

Para atender à cada um desses tipos de aplicações, deve-se tentar qualificar essa tal trabalhabilidade considerando-se a fluidez e a coesão das pastas cimentícias, sendo componentes que devem ser estudados reologicamente.

## 2.4. Aditivos químicos

De acordo com o ACI 212.3R (2010), um aditivo pode ser definido como um material que é adicionado ao lote antes ou durante a mistura, e que não seja água, agregados, cimento hidráulico e reforço de fibra usado como ingrediente de concreto ou argamassa. Hoje em dia, tem-se na indústria muitos aditivos químicos e minerais que podem ser acrescentados nas pastas de cimento, grautes, argamassas e concretos que modificam as propriedades e características desses materiais no estado fresco e endurecido.

Segundo a ABNT NBR 11768-1 (2019), os aditivos químicos são definidos como produtos que alteram algumas propriedades dos materiais cimentícios, no sentido de melhor ajustá-los a determinadas condições, sendo adicionados em pequena quantidade nos concretos de cimento Portland – em até 5% segundo a norma europeia EN 480 – 1 (2015), exceto pigmentos inorgânicos para o preparo do concreto colorido.

Os aditivos surgiram da necessidade de melhorar a trabalhabilidade dos materiais cimentícios, sem necessariamente alterar a resistência mecânica. Os aditivos classificam-se como: modificadores da reologia da massa fresca; modificadores do tempo de pega; impermeabilizantes e hidrófugos, e expansivos (MARTINS, 2011). A norma ASTM C494 (2011) classifica os aditivos, de acordo com suas funções, nas seguintes categorias básicas: incorporadores de ar, retardadores, aceleradores, redutores de água e superplastificantes (SIVAKUGAN *et al.*, 2016). Dentre os objetivos do emprego desses aditivos, tem-se:

- Aumentar a trabalhabilidade ou plasticidade sem alterar qualquer componente da mistura;
- Reduzir a demanda de água, reduzindo por consequência a relação *a/c* e aumentando a resistência e durabilidade do material;

- Reduzir o consumo de água e cimento, e conseqüentemente, reduzir o custo e reduzir o calor de hidratação responsável por algumas patologias como fissuras provenientes do fenômeno de retração e tensões térmicas;
- Alterar a reologia ao acelerar ou retardar o tempo de pega;
- Aumentar a durabilidade do produto final ao inibir a corrosão das armaduras; ao neutralizar as reações álcali-agregado; ao reduzir o efeito do ataque por sulfatos e ao reduzir a permeabilidade.

Na presente pesquisa realizou-se o estudo de dois aditivos do grupo modificadores da reologia da pasta de cimento fresca: superplastificante e modificador de viscosidade.

Os superplastificantes (também chamados de redutores de água) são aditivos químicos indicados para obtenção de pastas altamente fluidas, com baixa relação a/c. Classifica-se como redutor de água, todo o aditivo que, sem modificar a consistência do concreto, permite reduzir o conteúdo de água; ou que, sem alterar a quantidade de água, modifica a consistência do concreto, aumentando o abatimento e a fluidez; ou, ainda, aditivo que produz esses dois efeitos ao mesmo tempo, conforme o entendimento da norma NBR 11768-1 (ABNT, 2019a). De acordo com esta norma, define-se os aditivos químicos modificadores de viscosidade como aditivos que retêm a água dentro do concreto reduzindo o efeito de exsudação, ou que reduzem a segregação de concretos fluidos/autoadensáveis e concretos submersos. Nesta pesquisa foi utilizada uma solução aquosa alcalina de nanosílica, cuja função é fornecer certa estabilidade e coesão às pastas, reduzindo a exsudação, e que não possui norma para reger sua aplicação.

#### **2.4.1. Superplastificantes**

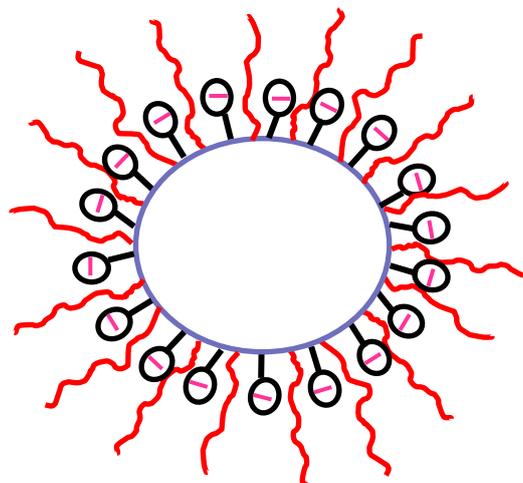
Dentre os aditivos superplastificantes (SP) presentes no mercado, tem-se quatro tipos que se diferenciam pela estrutura química, são eles: os lignosulfonatos modificados (LN), formaldeído melanina sulfonato condensado (SMF), formaldeído naftaleno sulfonato condensado (SNF) e os éteres policarboxilatos (PC), também chamados pente-polímeros pela possibilidade de possuir grupos sulfônicos e carboxílicos (NUNES, 2008).

Essa última classe de aditivos superplastificantes é a mais utilizada na produção de concretos autoadensáveis (CAA) e concretos de alto desempenho (CAD) (MENDES, 2016). Tais aditivos à base de éteres policarboxilatos atuam de duas formas nas partículas de cimento: por meio da repulsão estérica e por meio da repulsão eletrostática.

O efeito estérico resulta da adsorção da cadeia do polímero na superfície do cimento e é devido às longas cadeias laterais dos polímeros e seu grande número de ramificações, que impedem a aproximação da superfície da partícula do cimento adjacente. Com esse distanciamento entre as partículas de cimento obtém-se uma redução de água muito superior aos superplastificantes normais (acima de 40 %). Tais aditivos químicos são capazes de manter a trabalhabilidade ou adensabilidade do material cimentício por mais tempo (NUNES, 2008).

Já a repulsão eletrostática se deve à presença de cargas negativas atribuídas aos grupos carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ), carregando negativamente a superfície de partículas de cimento (MARTINS, 2011), o que faz as forças atrativas entre as partículas de cimento se tornarem forças repulsivas. Lowke *et al.* (2010) observaram que conforme se aumentava o teor de superplastificante, mais espessa a camada polimérica adsorvida se tornava e, com isso, havia redução na força de atração entre as partículas de cimento.

Na Figura 1 está apresentada uma ilustração dos dois mecanismos de dispersão das partículas de cimento supracitados, que atuam de forma a evitar que as partículas de cimento floculem e retenham água de amassamento durante a hidratação.



**Figura 1:** Repulsão eletrostática e estérica dos éteres carboxílicos  
**Fonte:** Autoria própria

Com o emprego de SP nas matrizes de cimento, é possível obter misturas fluidas e bem trabalháveis, havendo redução da tensão de escoamento dessas misturas para valores muito baixos devido à dispersão de partículas de cimento floculadas, o que reduz a necessidade de vibradores ou mesmo os dispensa.

O aditivo superplastificante avaliado nesta pesquisa é a base de policarboxilatos, isento de cloretos, fabricado pela Basf, denominado aditivo 1 ao longo de todo o trabalho. Esse aditivo pertence à terceira geração de aditivos com funções plastificantes. Segundo o fabricante, este aditivo é muito eficaz na produção de concreto com diferentes necessidades como aquelas que utilizam concretos fluidos e concretos de alto desempenho (CAD), geralmente utilizado na indústria de pré-moldados e concretos protendidos, onde são necessárias altas resistências iniciais, maior durabilidade, maior tempo de trabalho para a aplicação e desempenho sem alteração do tempo de pega do concreto. Tal aditivo atende aos requisitos da norma Brasileira ABNT NBR 11768-1 (2019) e da norma Americana ASTM C494 (2011) - Tipo A e F.

A utilização de superplastificante altera não só a tensão de escoamento, como também a viscosidade plástica, podendo ocasionar dois fenômenos prejudiciais dependendo da dosagem desse aditivo: a segregação (fracionamento dos componentes de uma mistura heterogênea perdendo sua uniformidade, ou de forma mais simples, é a separação de constituintes da mistura) e a perda da coesão (capacidade de manter a mistura homogênea). Em caso de dosagens inadequadas de SP, aditivos modificadores de viscosidade como a nanosílica podem contrabalançar os efeitos negativos citados, promovendo aumento da coesão e da tensão de escoamento.

#### **2.4.2. Nanosílica**

No concreto fresco, a coesão possui relação direta com a trabalhabilidade, que se deve à proporção de finos na mistura e à proporção e granulometria dos agregados. Quanto maior a coesão do concreto maior será a tensão inicial de escoamento ( $\tau_0$ ), isto é, a coesão é diretamente proporcional à  $\tau_0$  (REIS, 2008; NIEBEL, 2008 *apud* MARTINS, 2011).

Neville e Brooks (2013) expuseram que quando houver fatores que englobem movimentação excessiva da mistura, tanto no transporte e no manuseio do concreto no canteiro de obras,

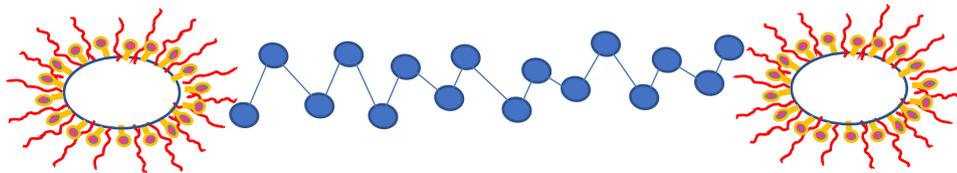
quanto no lançamento e adensamento, ou quando houver a necessidade de bombeamento deve-se usar misturas com maiores valores de coesão.

Além desses fatores, erros de dosagem de superplastificantes podem prejudicar a coesão de materiais cimentícios, bem como o uso abusivo de vibradores durante o espalhamento do concreto nas formas, o que aumenta a incidência de segregação por causa do alto nível de energia empregado no adensamento. Vale ressaltar que a deficiência de coesão aumenta a permeabilidade, o que prejudica a aderência entre a pasta de cimento e os agregados, além de propiciar a ocorrência de fenômenos como a exsudação nas pastas de cimento.

Para obtenção de misturas mais coesas e estáveis, pode-se empregar aditivos modificadores de viscosidade como a nanosílica - composta por partículas nanométricas, pois tais aditivos possuem a função de promover um aumento da tensão de escoamento e da coesão. Ao cisalhar a pasta de cimento torna-se fácil aplicar o material, pois a sua viscosidade diminui. No entanto, em estado de repouso (sem a aplicação da taxa de cisalhamento), as partículas se estabilizam, recuperando a viscosidade e a capacidade de reter água. Em outras palavras, estes aditivos modificam não só a tensão de escoamento, mas a recuperação tixotrópica do material cimentício.

O aditivo modificador de viscosidade avaliado nesta pesquisa trata-se de uma dispersão aquosa alcalina de nanosílica amorfa e isenta de cloretos, fabricado pela Tecnosil, denominado ao longo do trabalho aditivo 2. Segundo a fabricante, a nanosílica estabilizada dispersa homogeneamente no concreto fresco gera uma rede de produtos de reação similares aos do cimento Portland, mas com propriedades físico-mecânicas e químicas melhoradas. Esta rede inicial induz o crescimento do resto dos produtos de hidratação com melhores propriedades, traduzindo em um concreto de maior qualidade e durabilidade. Dentre os benefícios da utilização desse aditivo, a fabricante elucida que se dosado adequadamente confere ao concreto no estado fresco maior coesão, menor segregação e menor exsudação (efeito retentor de água), maior área de contato entre a pasta de cimento e os agregados; e no estado endurecido confere ao concreto menor porosidade e permeabilidade, maior resistência mecânica inicial e final, maior módulo de elasticidade, maior estabilidade volumétrica, menor retração, menor liberação de calor, melhor textura superficial das partes externas do concreto.

Os aditivos modificadores de viscosidade são mais empregados em grautes e concretos autoadensáveis devido a esses compósitos cimentícios serem mais suscetíveis a segregação e exsudação no estado fresco. No caso de concretos autoadensáveis com baixo teor de finos, esses aditivos agem no sentido de evitar a segregação e exsudação da mistura (NAJI *et al.*, 2011). Além disso, tais aditivos podem ser usados em concretagem submersa e em aplicações como fundações (estaca hélice contínua) para evitar perda de água do concreto fresco. A Figura 2 a seguir ilustra o mecanismo de ação do aditivo modificador de viscosidade, em que se verifica a formação de uma rede entre as partículas de cimento, que retém a água e que mantém as partículas finas da mistura, propiciando maior coesão, evitando os fenômenos de segregação e exsudação:



**Figura 2:** Ação do aditivo modificador de viscosidade na mistura  
**Fonte:** Autoria própria

Hou *et al.* (2013) e Khaloo; Mobini; Hosseini (2016) observaram em suas pesquisas que a nanosílica influencia muito a trabalhabilidade de argamassas, sendo que conforme se aumenta a nanosílica na mistura, se reduz os valores de diâmetro de espalhamento no ensaio da mesa de consistência.

## 2.5. Reometria

Os materiais cimentícios são muito empregados em aplicações distintas, sobretudo na construção civil. Tais materiais passam por um estado fresco antes de se chegar ao produto final, sendo que nesse estado apresentam plasticidade por um certo período de tempo. As propriedades mais importantes ligadas a este estado fresco são a trabalhabilidade, as propriedades reológicas, a perda de abatimento, o tempo de pega, a segregação e exsudação das misturas, dentre outros. Por isso, para se realizar determinadas aplicações com essas misturas, deve-se avaliar as necessidades em relação a bombeamento, espalhamento, moldagem ou

compactação, pois estão ligadas diretamente ao seu comportamento reológico (KOVLER; ROUSSEL, 2011). Sem propriedades frescas satisfatórias, é pouco provável que as propriedades desejadas dos materiais endurecidos sejam alcançadas.

Graças ao aumento do estudo científico com a abordagem reológica, é possível prever as propriedades das misturas no estado fresco, bem como dosar e selecionar materiais para atender o desempenho almejado (BANFILL, 2003).

No caso de pastas cimentícias no estado fresco, as mesmas se comportam como fluido. Para compreender a reologia deste tipo de material, faz-se necessário entender algumas definições relacionadas ao sistema de forças que faz com que escoe. Por isso, nesta seção serão apresentados os principais conceitos relacionados à reometria, seguindo-se com a abordagem da classificação de fluidos e o enquadramento dos materiais cimentícios na mesma com suas características, além da apresentação das técnicas de caracterização reológica realizadas com a definição dos ensaios.

### **2.5.1. Conceitos**

#### **Fluido**

Trata-se de uma substância que se deforma continuamente sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento, não importando o quão pequeno seja o seu valor (FOX, 2014).

#### **Deformação**

Segundo Beer *et al* (2005), nenhum material é perfeitamente rígido. Por isso, quando submetidos a uma força externa, eles mudam de tamanho e forma. À essa alteração na forma ou tamanho do corpo denomina-se deformação. Não apenas materiais líquidos e gasosos se deformam, como também materiais no estado sólido como aço, concreto, madeira, entre outros apresentam alguma deformação sob forças aplicadas, mas as deformações são geralmente pequenas demais para serem detectadas visualmente.

## **Mecânica dos Fluidos**

Esse campo da Física trata do estudo dos fluidos em movimento (dinâmica dos fluidos) ou em repouso (estática dos fluidos) (WHITE, 2011).

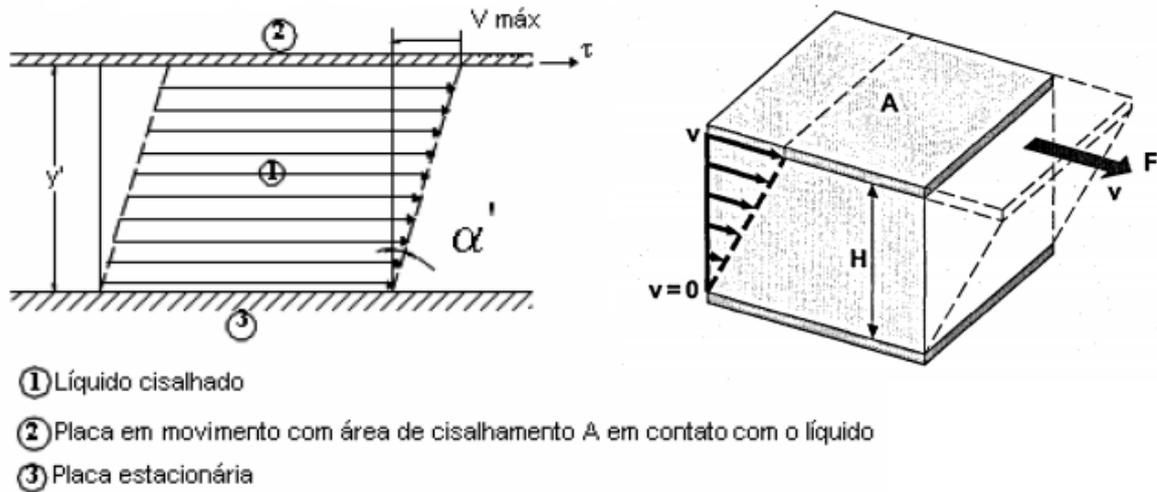
## **Reologia**

Em relação à origem da palavra, tem-se que a palavra reologia vem do grego *RHEOS* que significa fluir e *LOGOS* que significa estudo (MACOSKO, 1994).

A reologia é um ramo de estudo da física, mais propriamente da mecânica de fluidos, que estuda a deformação/escoamento de um corpo nos estados sólido, líquido ou gasoso sob a influência de tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. Por meio da reologia é possível descrever e avaliar a deformação e comportamento de fluxo de materiais. Já a reometria é o termo utilizado para tudo que está ligado às medições de dados reológicos (MEZGER, 2019).

No caso de corpos de natureza líquida, sabe-se que os líquidos são compostos de moléculas e que dispersões são sistemas em que uma dada substância está disseminada sob formas de pequenas partículas, podendo conter algumas partículas significativamente grandes. Quando postas em movimento sob a ação de uma força, moléculas e partículas são forçadas a deslizar umas sobre as outras. Elas desenvolvem uma resistência ao fluxo causada pela fricção interna denominada viscosidade.

Os parâmetros mais importantes para estudo da reologia são: tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e tempo (BANFILL, 1991; BRETAS; D'ÁVILA, 2000), e por fim, viscosidade. Para se explicar esses parâmetros será utilizado o modelo de placas paralelas (Figura 3):



**Figura 3:** Esquema da deformação de um fluido entre duas placas paralelas [vista em corte e prisma]  
**Fonte:** Adaptado de SCHATZMANN, 2005 e SCHRAMM, 2006

Ao considerar um fluido (Ponto 1) contido entre duas placas planas paralelas que distam  $y'$  ou  $H$  conforme visto na Figura 3, uma da outra, tem-se: uma placa em movimento (Ponto 2 - topo) e uma placa estacionária (Ponto 3 – base). Tais placas possuem uma área de cisalhamento  $A$  em contato com o fluido. Ao se aplicar uma força  $F$  à placa superior movimentando-a, gera-se uma velocidade constante em relação à placa inferior, que é mantida fixa. Esta força aplicada origina uma força oposta de mesma intensidade: a força de cisalhamento, que existe por causa das forças de coesão do fluido com as paredes da placa e entre as camadas do fluido, em caso de regime laminar. Esta força de cisalhamento dá origem a um gradiente de velocidade ( $dv/dy$ ) entre as placas, exibindo um valor máximo de velocidade no topo e que chega a zero na base, supondo que não há deslizamento do fluido nas placas. Denomina-se viscosidade à relação diretamente proporcional entre a tensão de cisalhamento para manter a placa móvel com velocidade constante e o gradiente de velocidade (também chamado de taxa de cisalhamento).

### Tensão de cisalhamento

Conforme exposto anteriormente, ao se aplicar uma força  $F$  tangencialmente em uma área  $A$ , que corresponde à interface entre a placa superior e a placa inferior, então se gera um fluxo na camada líquida. A velocidade do fluxo que pode ser mantida com uma força constante é

controlada pela resistência interna ou fricção interna do líquido, isto é, pela sua viscosidade (SCHATZMANN, 2005). A tensão de cisalhamento está apresentada na equação 02, cuja unidade no Sistema Internacional de Unidades (SI) é dada em [Pa].

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ [Pa]} \quad \text{Equação 2}$$

### Taxa de cisalhamento

A taxa de cisalhamento ou gradiente de velocidade, que também é denominada taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ), é obtida da variação da velocidade (dv) pela variação da altura das placas paralelas (dy), sendo determinada por meio da Equação 3.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad \text{Equação 3}$$

### Viscosidade

Em 1687, Isaac Newton introduziu o conceito de viscosidade ( $\eta$ ), que se trata da medida de resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo, quando submetida a uma tensão. Todos os fluidos apresentam certa viscosidade, e por isso exibem fenômenos de atrito quando ocorre movimentação. Quanto mais viscoso o material, mais difícil de escoar e, portanto, maior o seu valor de viscosidade (BRETAS; D'ÁVILA, 2000).

Matematicamente, a viscosidade pode ser entendida como uma relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento de um material, conforme apresentado na Equação 4 e na Equação 5.

$$\tau = \eta \left( \frac{dv}{dy} \right) = \eta \cdot \dot{\gamma} \text{ [Pa]} \quad \text{Equação 4}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa.s]} \quad \text{Equação 5}$$

Esta é a chamada viscosidade geral, que também é denominada viscosidade plástica, e corresponde a uma determinada variação da taxa de cisalhamento. Já a viscosidade aparente é a viscosidade do fluido obtida a uma determinada taxa de cisalhamento.

No caso de materiais cimentícios, a viscosidade depende de alguns fatores, a saber, teor de água utilizado, composição mineralógica e granulométrica, da temperatura da reação de hidratação, dentre outros.

### **Tensão de escoamento**

Denomina-se tensão de escoamento ao valor limite de tensão de escoamento (ou limite de escoamento), a partir do qual o fluido passa a escoar. Ao exceder esse limite, a taxa de cisalhamento poderá ser proporcional à tensão de cisalhamento no caso de fluidos newtonianos; materiais que possuem esse comportamento são chamados de substâncias plásticas ou fluidos binghamianos.

Não se obtém um limite de escoamento em líquidos de fase simples, pois sempre está associado às emulsões ou pastas semifluidas, em que uma ou mais fases estão dispersas, assim como partículas ou bolhas em uma fase contínua. Conforme se reduz a concentração de uma fase dispersa, o limite de escoamento também se reduz, podendo até ser eliminado (CASTRO, 2007).

### **Viscoelasticidade**

Os líquidos viscosos não apresentam formato geométrico definido e escoam irreversivelmente quando submetidos a forças externas. Por outro lado, os sólidos elásticos apresentam forma geométrica bem definida e se deformados pela ação de forças externas, assumem outra forma geométrica de equilíbrio. Muitos materiais apresentam um comportamento mecânico intermediário entre estes dois extremos, evidenciando tanto características viscosas como elásticas e, por este motivo, são conhecidos como viscoelásticos (LESSA, 2008). É possível distinguir um sólido de um líquido por meio de comparação subjetiva do tempo de relaxação e do tempo de observação (BRETAS; D'ÁVILA, 2000). A maioria dos materiais podem exibir

propriedades viscosas e elásticas ao mesmo tempo, dependendo somente do tempo de relaxação (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989; STEFFE, 1996; SCHRAMM, 2006), e dentre eles tem-se as pastas de cimento.

Como as pastas de cimento são suspensões altamente concentradas, o comportamento reológico das mesmas no estado fresco é complexo, dependendo de vários fatores distintos, a saber: fatores físicos (tais como a relação a/c, a forma e o tamanho das partículas do cimento); fatores químicos e mineralógicos (exemplos são a composição de cimento e suas modificações estruturais provenientes dos processos de hidratação); condições de mistura (tais como taxa e o tipo de misturador); condições de medida (instrumentos, procedimentos experimentais) e da presença de adições e aditivos (PAPO; PIANI, 2004).

Um outro exemplo de fluido viscoelástico é o shampoo (Figura 4), pois ao se pressionar o frasco observa-se um comportamento predominantemente viscoso com baixas forças de cisalhamento aplicadas, e ao se superar a tensão de escoamento do fluido então ele escoou, o que corresponde ao fluxo para fora do frasco (comportamento líquido). Ao estar nas mãos, o shampoo apresenta tensão de escoamento e viscosidade, sendo predominantemente elástico, o que permite o emprego nos cabelos sem escorrer (comportamento sólido).



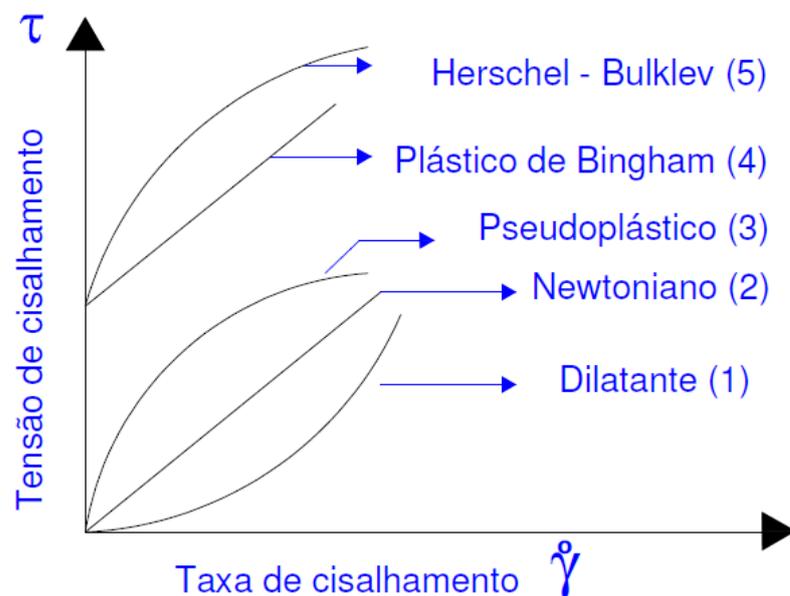
**Figura 4:** Exemplo de material viscoelástico (shampoo)  
**Fonte:** Autoria própria

Para mensurar a viscoelasticidade são necessários estudos que contemplem a aceleração ou a desaceleração de uma tensão ou de uma deformação aplicada sobre dado material ensaiado. Resume-se que o problema experimental no estudo do comportamento viscoelástico consiste em se determinar a relação entre a tensão, a deformação e o tempo (CASTRO, 2007).

## 2.5.2. Classificação dos fluidos

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

Os fluidos são divididos em duas principais classes: Newtonianos e não-Newtonianos. A distinção entre ambos se deve ao fato de que apenas os fluidos Newtonianos apresentam viscosidade constante, enquanto os não-Newtonianos apresentam variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento e com o tempo. A Figura 5 apresenta os principais tipos de fluidos (MACOSKO, 1994; BRETAS; D'ÁVILA, 2000):



**Figura 5:** Curvas de tensão de cisalhamento dos principais tipos de fluidos em função da taxa de cisalhamento.  
**Fonte:** MARTINS, 2011

Classifica-se os fluidos vistos da seguinte forma: fluido (1) como dilatante; fluido (2) como newtoniano; fluido (3) como pseudoplástico; fluido (4) como Binghamiano ou plástico de Bingham; fluido (5) como pseudoplástico com tensão de escoamento ou Herschel-Bulkley.

O fluido (1) é denominado dilatante, pois há aumento de viscosidade conforme se aumenta a taxa de cisalhamento. Tem-se como exemplos desses fluidos: as suspensões de amido e as suspensões de areia.

O fluido (2) é denominado Newtoniano, sendo caracterizado pelo comportamento mais simples, em que a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional a taxa de cisalhamento, e sua

viscosidade se mantém constante para diferentes taxas de cisalhamento, não apresentando variação temporal. Tais fluidos não apresentam tensão inicial de cisalhamento. Tem-se como exemplos de materiais de comportamento Newtoniano: a água e óleos minerais.

O fluido (3) é denominado pseudoplástico, pois há redução da viscosidade à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento e ou da tensão de cisalhamento. Tem-se como exemplos de materiais com comportamento pseudoplástico: 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 comporta como um sólido até que uma tensão mínima seja excedida; depois, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento torna-se linear. Tem-se como exemplos deste fluido: 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, com comportamento similar ao Binghamiano, necessitando de uma tensão inicial para começar a escoar. Todavia, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989; BRETAS; D'ÁVILA, 2000; SCHRAMM, 2006).

### **2.5.3. Reologia de materiais cimentícios – Pasta de cimento**

A pasta de cimento é um sistema heterogêneo polifásico, do tipo sólido-líquido, composta de partículas (grãos de cimento anidro e partículas de produto de hidratação) em um líquido (água), com ou sem aditivos químicos. Em virtude das dimensões pequenas das partículas presentes no sistema, considera-se um tipo de suspensão. O comportamento dessas suspensões de base cimentícia é caracterizado como não newtoniano, sendo que o modelo de Bingham (Figura 5) é o mais utilizado para representar tais materiais (BANFILL, 1991; BRETAS; D'ÁVILA, 2000). Além do modelo de Bingham, Wallevik (2011) explica que em alguns casos as misturas cimentícias descrevem um comportamento não newtoniano não linear, sendo modeladas com a equação de Herschel-Bulkley, que também é considerada por vários pesquisadores como uma das mais adequadas.

A tensão de cisalhamento do modelo de Bingham está apresentada na Equação 6, que é descrita por meio dos seguintes parâmetros ( $\tau_0$ ,  $\eta$  e  $\dot{\gamma}$ ):

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 6}$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\tau_0$  é a tensão de escoamento (Pa),  $\eta$  é a viscosidade plástica (Pa.s) e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

A tensão de escoamento  $\tau_0$  é o parâmetro que diferencia a equação de Bingham da equação de Newton, que conforme visto na seção 2.5.1, trata-se da tensão mínima de cisalhamento aplicada para que o escoamento do material se inicie. Quando a tensão de cisalhamento ultrapassa a tensão de escoamento, a mistura escoar e sua resistência ao escoamento depende da viscosidade plástica (BANFILL, 1991).

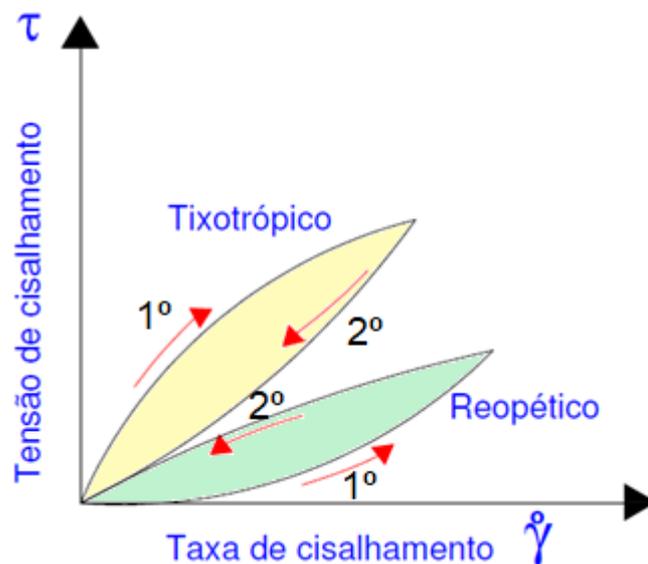
A explicação para o comportamento de um fluido binghamiano é que o material, no estado de repouso, apresenta uma estrutura tridimensional com rigidez suficiente para resistir a qualquer tensão inferior à tensão de escoamento e se comporta como um sólido elástico rígido. Caso a tensão de escoamento seja excedida, a estrutura se desintegra e o sistema se comporta como um fluido newtoniano. Quando a tensão de cisalhamento aplicada for reduzida e atingir valores inferiores à tensão de escoamento, a estrutura tridimensional é recuperada (TANNER, 1988 *apud* CASTRO, 2007).

Subdivide-se os fluidos com viscosidade dependente do tempo de aplicação da taxa de cisalhamento em tixotrópicos e reopéticos. Os fluidos tixotrópicos apresentam uma redução da viscosidade com o tempo a uma dada taxa de cisalhamento. Já os fluidos reopéticos apresentam um aumento da viscosidade com o tempo a uma dada taxa de cisalhamento (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989; BANFILL, 1991; MACOSKO, 1994; STEFFE, 1996; BRETAS; D'ÁVILA, 2000; SCHRAMM, 2006). Ambos os fenômenos ocorrem devido à quebra ou à formação de aglomerados, géis, ligações químicas e físicas (emaranhamento e desemaranhamento) das macromoléculas.

Uma maneira de avaliar o comportamento destes materiais é por meio da obtenção de curvas de cisalhamento ou curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de

cisalhamento), com as curvas de 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, conforme pode ser observado na Figura 6, em que a curva de aceleração 1 está acima da curva de desaceleração 2. Já nos fluidos reopéticos ocorre o contrário, a curva de desaceleração tem valores de tensão de cisalhamento maiores que a curva de aceleração, que também pode ser observado na representação esquemática a seguir, em que a curva de aceleração 1 do material reopético está abaixo da curva de desaceleração 2.



**Figura 6:** Representação esquemática dos comportamentos tixotrópico e reopético.  
**Fonte:** Adaptado de MARTINS, 2011

Pode-se dizer que propriedades do concreto, em seu estado fresco, geralmente estão relacionadas com o comportamento da pasta cimentícia, pelos seguintes motivos: a pasta de cimento é responsável por envolver os agregados miúdos (areia) e graúdos (brita), e responde pela maior parte da área superficial do concreto, sendo responsável pela fluidez e coesão do concreto, e portanto a trabalhabilidade do concreto são dependentes das propriedades reológicas da pasta de cimento (AGULLÓ *et al.*, 1999).

Porém, alguns autores como Tattersall e Banfill (1983) discutem a dificuldade de se relacionar a reologia de concreto com a reologia de uma pasta de cimento, pois cada qual são medidas em condições diferentes e também em função da complexidade da suspensão. Ferraris, Obla e Hill

(2001) foram bem apontados por Castro (2007), ao lembrar que os agregados presentes no concreto reduzem o calor e cisalham a pasta de cimento durante a mistura, o que já afetaria os valores dos parâmetros reológicos medidos da pasta de cimento em relação ao concreto. Apesar disso, a avaliação das propriedades reológicas da pasta de cimento pode auxiliar na otimização do comportamento reológico dos concretos. Por meio das medições das propriedades reológicas da pasta de cimento é possível controlar as adições químicas e minerais incorporadas à mistura de concreto. Assim sendo, a compatibilidade de um determinado par cimento-aditivo químico pode ser analisada por meio dos ensaios de miniabatimento e funil de Marsh, cujos resultados obtidos podem ser posteriormente validados nos concretos (JIANG; KIM; AİTCIN, 1999) ou argamassas.

Com os avanços tecnológicos na indústria química, hoje em dia há a necessidade de estudos de novas aplicações das pastas de cimento para posteriormente se empregar em concretos de alto desempenho e concretos autoadensáveis, que requerem um controle mais rigoroso de suas propriedades reológicas e do fenômeno da segregação. Os autores Gomes, Gettu e Agulló (2002) propuseram um modelo para confecção de concreto autoadensável (CAA) de alta resistência, em que assumem que o concreto pode ser obtido otimizando-se a composição da pasta de cimento separadamente do esqueleto granular (agregados miúdos e graúdos). O modelo sugere que a viscosidade e a fluidez da pasta ditam o comportamento de fluxo do concreto. Outros autores também estão de acordo com essa teoria e as abordam em seus métodos, a saber, Mehta e Aİtcin (1990), Mindess (1994), De Larrard (1992), Toralles-Carbonari *et al.* (1996), para concreto de alta resistência; e outros para CAA: Su *et al.* (2001), Saak *et al.* (2001) e Smeplass e Mortsell (2001). Dessa forma, é imprescindível um estudo voltado para o comportamento reológico das pastas de cimento no estado fresco.

É preciso ressaltar que as pastas de cimento são suspensões complexas, podendo exibir diferentes comportamentos reológicos, até mesmo conflitantes, dependendo das condições de ensaio, tais como a composição da pasta, o estado de dispersão das partículas e o histórico de cisalhamento e também das condições experimentais, tais como o tempo e a intensidade de mistura, a duração do ciclo de cisalhamento, o número de repetições e a geometria do sistema de medição dos parâmetros reológicos da pasta de cimento. Por esta razão, qualquer contribuição para a compreensão da reologia das pastas de cimento deve seguir necessariamente condições de ensaio padronizadas (CASTRO, 2007).

#### 2.5.4. Técnicas de caracterização reológica

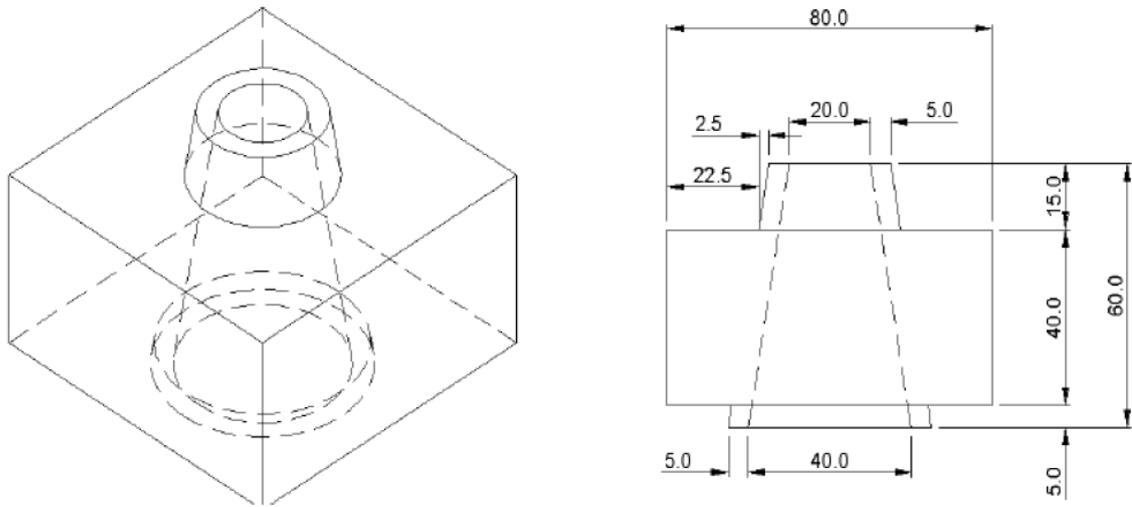
Dentre as técnicas de caracterização reológica de pastas de cimento têm-se algumas rudimentares, como o ensaio do Funil de Marsh e o ensaio de *mini-slump* ou miniabatimento, que são ensaios práticos e simples, e também existem algumas técnicas robustas para caracterização reológica por meio de equipamentos sofisticados como os reômetros, que determinam curvas de cisalhamento dos materiais.

Os dois primeiros ensaios são aplicáveis em campo, por serem de fácil implementação, o que possibilita verificar a trabalhabilidade dos materiais cimentícios em seu estado fresco. O ensaio de *mini-slump* se relaciona com a tensão de escoamento das pastas de cimento para baixas taxas de cisalhamento, demanda pouco material e avalia a pasta a partir de um comportamento mais “estático”, pois mede a capacidade do material iniciar o escoamento. Já o ensaio do funil de Marsh se relaciona com a viscosidade plástica para maiores taxas de cisalhamento, que requer uma quantidade superior de material em relação ao *mini-slump* e avalia a pasta em condições mais “dinâmicas” (CASTRO, 2007), pois mede a capacidade do material escoar depois que a tensão (por meio de vibração ou gravidade) ultrapassa a tensão de escoamento. Estes dois ensaios permitem a obtenção de pastas que atendem ao concreto com alta fluidez, sem segregação e com uma moderada coesão, sem prejudicar a fluidez (GOMES; BARROS, 2009).

Não obstante, algumas propriedades reológicas do concreto, tais como viscosidade, tensão de cisalhamento, tensão de escoamento, entre outras, não são possíveis de se obter através desses dois ensaios. Daí a necessidade do emprego de equipamentos automatizados e controlados, como os reômetros, que fornecem informações mais precisas a respeito do material analisado.

##### 2.5.4.1. Ensaio do *mini-slump* de Kantro

O teste de *mini-slump* ou miniabatimento foi desenvolvido por Kantro (1980) e, conforme o próprio nome indica, trata-se de um método em que se determina o abatimento de pequenas quantidades de pastas de cimento, em que se determina o diâmetro de espalhamento obtido utilizando o mini tronco de cone (Figura 7).



**Figura 7:** Esquema com as dimensões do minitronco de cone  
**Fonte:** Monte, 2003

Este ensaio consiste em preencher o tronco de cone de pasta de cimento, em seguida levantá-lo, lentamente na vertical, deixando a pasta se abater e se estender em forma aproximadamente circular sobre uma placa de vidro ou placa metálica. A média de duas medidas perpendiculares do espalhamento resulta no valor do parâmetro de extensão final do fluxo, que se mede com o auxílio de réguas milimetradas. A pasta de cimento se move se a tensão de escoamento for excedida e, assim que a tensão aplicada for menor que a tensão de escoamento a amostra estabiliza. Tal ensaio é feito para avaliar a influência de aditivos e/ou adições na fluidez da pasta de cimento e na compatibilidade entre o cimento-aditivo.

O método é vantajoso para utilização em pastas que apresentam fluidez pois utiliza-se de uma ferramenta leve, barata, portátil e de fácil manutenção; sendo um ensaio simples, rápido, que envolve porção pequena de material (GOMES, 2002). Com esse ensaio é possível observar problemas de exsudação e segregação da mistura, além de permitir comparar de forma eficaz a fluidez de diversas misturas de cimento com aditivos superplastificantes.

Realiza-se o ensaio seguindo-se os seguintes passos:

- 1) Preparação de uma base de vidro ou metálica sem inclinação;
- 2) Lubrificação da placa de base do molde metálico do mini tronco de cone;
- 3) Preenchimento do molde com a amostra de pasta;

- 4) Nivelamento do topo do molde do mini tronco de cone com uma espátula;
- 5) Levantamento do mini tronco de cone suavemente, mantendo-o na posição vertical; e
- 6) Por último, medição dos dois diâmetros perpendiculares de pasta de cimento espalhada, em que o valor médio entre eles representa o espalhamento da pasta ensaiada. E em caso de leitura de abatimento (pastas de cimento mais viscosas), basta anotar a diferença da altura do molde com a altura da pasta abatida.

#### **2.5.4.2. Ensaio do Funil de Marsh**

O Funil de Marsh ou também denominado cone de Marsh é usado para se avaliar a trabalhabilidade. Este teste varia de país para país, sendo que o teste e a geometria do equipamento são descritos na norma europeia – Grautes para bainhas de protendidos; Métodos de Ensaio 2008 (EN 445), na norma americana ASTM C 939/2002 e na norma brasileira NBR 7681-2/2013 – Calda de cimento para injeção - Determinação do índice de fluidez.

Porém os princípios do teste permanecem os mesmos. Para avaliar as propriedades dos materiais cimentícios, o tempo de fluxo das pastas de cimento com diferentes intervalos de tempo pode ser registrado. O teste de Funil de Marsh é a melhor abordagem para conhecer o comportamento da pasta de cimento. Também é usado para encontrar o teor de saturação e a dosagem ideal do superplastificante com diferentes tipos de materiais de base cimentícia.

De forma resumida, pode-se dizer que o ensaio do funil de *Marsh* é um método simples, que pode ser utilizado tanto no laboratório quanto no campo, com o intuito de controlar a fluidez de pastas, argilas, argamassa, grautes, lama e ponto de dosagem dos aditivos (CASTRO, 2007). O funil de *Marsh* consiste de um cone plástico ou metálico, com um diâmetro de abertura maior na parte superior e com um pequeno diâmetro de abertura na parte inferior – podendo ser de 5mm a 12,5mm. Esse método fundamenta-se na medição do tempo por meio de um cronômetro, que certo volume de pasta de cimento leva para escoar por um funil com um determinado diâmetro no bocal de saída, sendo que o volume de pasta ou de argamassa utilizado pode variar entre 200 ml e 2000 ml, conforme observado por Castro (2007). Tal tempo de fluxo se apresenta

como um parâmetro inverso da fluidez da pasta, isto é, quanto menor o tempo de escoamento, maior a fluidez do material (GOMES, 2002; Le ROY; ROUSSEL, 2005).

É importante ressaltar que quanto mais superplastificante a pasta possui, normalmente mais rápido ela escoar. Porém, existe um teor máximo a ser empregado. A partir deste, o tempo de escoamento estabiliza, tornando-se desnecessário o aumento do teor de aditivo. Este ponto é denominado de ponto de saturação (PS) e pode ser definido como o ponto a partir do qual se observa que o teor de SP não afeta tanto a reologia da pasta (tempo de escoamento constante), apresentando um comportamento semelhante a um fluido newtoniano.

Conforme discutido por Castro (2007), mesmo que o funil esteja calibrado e se conheça o dimensional, o mesmo não fornece dados suficientes para medir dois parâmetros reológicos importantes: a viscosidade e a tensão de escoamento. Isso se deve ao fato de que embora o tempo de escoamento seja proporcional à viscosidade, é preciso considerar a tensão de escoamento para predeterminar o tempo de escoamento de um fluido. Se o material cimentício flui pelo funil, verifica-se que a tensão aplicada (peso próprio) é maior que a tensão de escoamento. Já se o material não flui pelo funil, verifica-se que a tensão de escoamento é maior que a tensão aplicada.

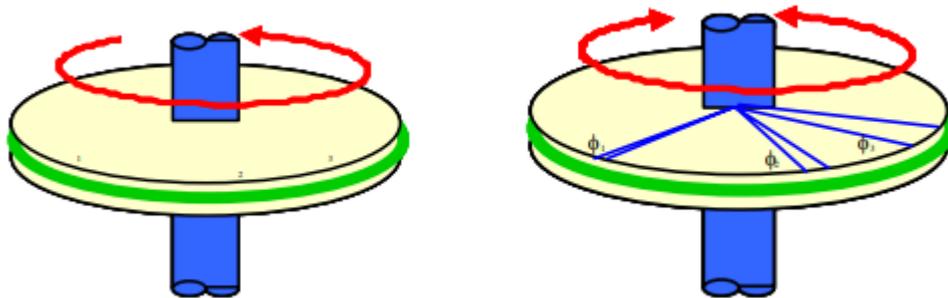
Gomes (2002), citado por Castro (2007), destaca como sendo as principais vantagens do ensaio o fato de se tratar de equipamento simples e portátil, em que se utiliza pequenas quantidades de material, sendo um procedimento fácil de ser executado e repetido. Como desvantagem destaca-se a sensibilidade quanto a rugosidade da superfície do cone e a não utilização deste ensaio para a avaliação de pastas com baixa fluidez.

Em suma, pode-se dizer que por meio deste ensaio é possível classificar o fluxo de 3 formas: fluxo estático em que a amostra que não escoar por gravidade; fluxo intermitente em que a amostra escoar muito lentamente de forma descontínua e em porções e fluxo contínuo em que a amostra toda escoar de modo uniforme, até o fim.

### 2.5.4.3. Ensaio no reômetro

Dentre os modos de operação do equipamento reômetro, que se diferenciam quanto ao modo de aplicação da deformação à amostra, tem-se os seguintes testes reológicos: em regime permanente, em regime oscilatório e em regime transiente (PHAN-THIEN, 2002). Os dois primeiros modos serão discutidos nesta dissertação.

O regime permanente ou rotacional difere do regime oscilatório em relação à magnitude de deformação imposta à amostra e em relação à direção dos movimentos no rotor do reômetro (Figura 8), sendo que no primeiro modo a amostra sofre uma deformação crescente até que sua estrutura interna seja quebrada e, então ocorre o escoamento contínuo. Já no segundo modo a amostra sofre pequenas deformações, sem destruição da estrutura interna.



**Figura 8:** Ilustração esquemática dos regimes de operação dos reômetros (à esquerda ensaio rotacional e à direita ensaio oscilatório).

Fonte: BETIOLI *et al.*, 2009

### Reômetro em Regime de Cisalhamento Oscilatório

Na caracterização de fluidos viscoelásticos são estudados os parâmetros  $G'$  (módulo de armazenamento) ou módulo elástico, que se refere às características elásticas do material e o  $G''$  (módulo de perda) ou módulo viscoso, que se associa às características viscosas do material (SCHRAMM, 2006).

Pode-se utilizar um modelo mecânico composto por uma mola e um êmbolo (amortecedor) para explicar o comportamento de um fluido viscoelástico quando submetido a um ensaio no modo oscilatório da seguinte forma: considera-se a componente elástica ( $G'$ ) do fluido como a mola,

que é responsável pela resposta elástica e a componente viscosa ( $G''$ ) como o êmbolo, que é responsável pela resposta viscosa (SILVA, 1997).

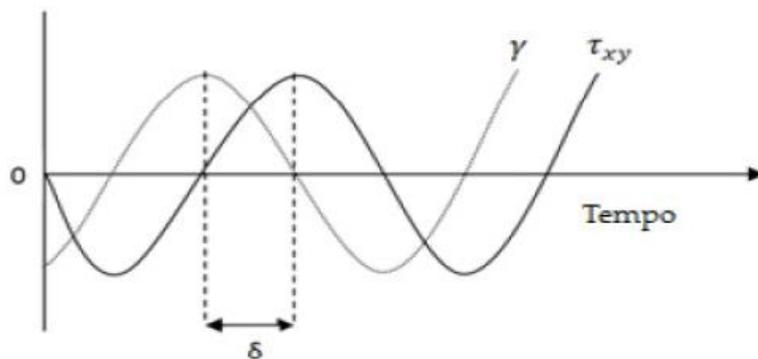
No modo oscilatório, a tensão e a deformação podem ser definidas como funções senoidais distinguindo-se três tipos de materiais pelos ângulos de defasagem ( $\delta$ ):

(a) materiais elásticos  $\delta = 0^\circ$ : As curvas de tensão e deformação são coincidentes, isto significa que quando se aplica uma deformação, a tensão resposta é imediata, como no caso de uma mola.

(b) materiais viscosos  $\delta = 90^\circ$ : As curvas de tensão e deformação estão defasadas  $90^\circ$  entre si, isto significa que quando se aplica uma deformação, a tensão resposta é retardatória, como no caso de um êmbolo (amortecedor).

(c) materiais viscoelásticos  $0 < \delta < 90^\circ$ : As curvas de tensão e deformação estão defasadas entre si com um ângulo intermediário dos materiais elásticos e viscosos, o que produz uma tensão resposta mais complexa, como em um sistema mola-êmbolo.

A Figura 9 representa as funções senoidais da deformação aplicada e da tensão resposta.



**Figura 9:** Representação de uma função tensão de cisalhamento  $\tau_{xy}$  aplicada pelo reômetro e a função deformação do material  $\gamma$ , defasadas por um ângulo  $\delta = 90^\circ$  (fluido puramente viscoso) a uma frequência de oscilação  $\omega$

**Fonte:** KAVANAGH; ROSS-MURPHY, 1998

As representações matemáticas das funções relacionadas ao regime oscilatório são dadas por:

$$\tau_{xy} = -G \cdot \gamma_{xy} \quad \text{“Lei de Hooke”} \quad \text{Equação 7}$$

$$\gamma_{xy}(0, t) = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 8}$$

$$-\tau_{xy}(t) = \tau_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 9}$$

Onde:  $\tau_{xy}$  é a tensão de cisalhamento,  $G$  é o módulo de cisalhamento,  $\gamma_{xy}$  é a deformação,  $\gamma_0$  é a deformação máxima, isto é, a amplitude da onda de deformação;  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular, sendo que  $f$  é a frequência de oscilação da onda;  $t$  é o tempo;  $\tau_0$  é a tensão máxima, isto é, a amplitude da onda de tensão de cisalhamento e  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre as ondas de tensão e deformação.

A função que descreve o caráter viscoelástico do material dependente do tempo é dada por:

$$\frac{-\tau_{xy}}{\gamma_0} = G' \cdot \text{sen}(\omega t) + G'' \cdot \text{cos}(\omega t) \quad \text{Equação 10}$$

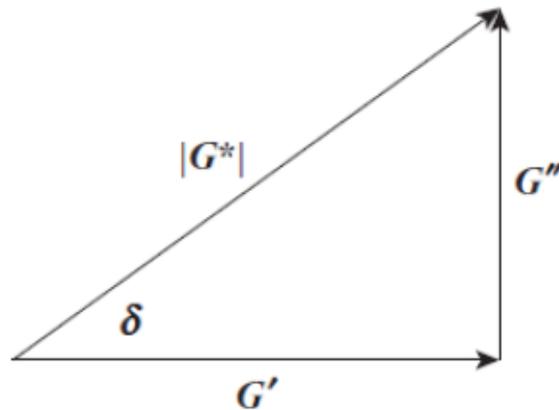
Onde:  $G'(\omega)$  é o módulo elástico ou de armazenagem (Pa) e  $G''(\omega)$  é o módulo viscoso ou de perda (Pa).

Os módulos podem ser calculados separadamente pelas equações 11 e 12 seguintes e a Figura 10 ilustra a relação trigonométrica entre os módulos elástico e viscoso:

$$G'(w) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \text{cos}(\delta) = |G^*| \cdot \text{cos}(\delta) \quad \text{Equação 11}$$

$$G''(w) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \text{sen}(\delta) = |G^*| \cdot \text{sen}(\delta) \quad \text{Equação 12}$$

Onde:  $\gamma_0$  representa a amplitude máxima (deformação);  $\tau_0$  é a tensão máxima;  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre a tensão aplicada e a deformação resultante e  $|G^*|$  é denominado módulo complexo.



**Figura 10:** Representação esquemática da relação entre os módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ )  
**Fonte:** Autoria própria

Diz-se que um material é viscoso, quando o módulo de armazenamento  $G' = 0$ , ou que se comporta predominantemente como um líquido. Por outro lado, diz-se que um material é elástico, quando o módulo de perda  $G'' = 0$ , ou que se comporta mais como um sólido. Contudo, se o material apresenta ambos módulos, então diz-se que o material é viscoelástico.

### Reômetro em Regime de Cisalhamento Estacionário

Martins (2011) destaca a relevância do ensaio de fluxo estacionário em seu trabalho, ao ressaltar que é no modo rotacional, que se obtém informações como viscosidade e tensão de escoamento em condições mais próximas ou similares às condições reais, isto é, nas aplicações em campo ou de processamento.

Por meio do ensaio de fluxo é possível medir a tensão crescente a uma dada taxa de cisalhamento crescente, ou vice-versa. Com a variação da taxa ou da tensão de cisalhamento, é possível traçar a curva de escoamento, também chamada de curva de fluxo. A viscosidade em regime permanente de cisalhamento é obtida da razão da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento. Em geral, as medidas são realizadas em uma determinada faixa de taxas de cisalhamento, para avaliar o efeito do cisalhamento sobre a amostra.

Esse tipo de medida fornece informações sobre a tensão crítica, a viscosidade, comportamentos pseudoplásticos/dilatantes e tixotrópicos/reopéticos, que orientam como os materiais se comportam em situações de bombeamento, agitação, extrusão e aderência.

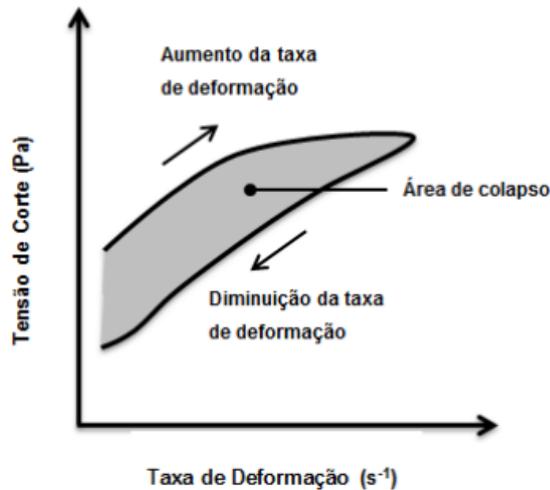
### **Tixotropia – Curvas de fluxo e Teste de três intervalos**

De acordo com Roussel (2004), fluidos são considerados tixotrópicos quando:

- Depois de um longo tempo do fluido em repouso, quando um cisalhamento é aplicado e mantido constante, a viscosidade aparente diminui em função do tempo;
- O fluido recupera o seu estado inicial e o conserva por um longo tempo após a interrupção do fluxo.

Tal redução na viscosidade em função do tempo pode ser esclarecida como uma mudança reversível na microestrutura do fluido durante o cisalhamento, portanto a tixotropia é caracterizada como um fenômeno reversível. O limite de escoamento e o comportamento pseudoplástico podem ser considerados como casos particulares da tixotropia, em que ocorrem a quebra de estrutura e a sua reconstrução (MIRANDA, 2008).

A literatura quantifica a tixotropia por meio da área confinada entre a curva ascendente e descendente (denominada área de histerese das curvas de fluxo), representada na Figura 11, resultante do cisalhamento sobre o material a uma taxa de cisalhamento crescente e decrescente, respectivamente. Esta área se relaciona com a quantidade de pasta de cimento defloculada durante o processo de mistura. Quanto maior a área obtida, maior o efeito tixotrópico (HOLDWORTH, 1993). Em outras palavras, maior é a energia utilizada para quebrar a estrutura interna da mistura sob a ação de um cisalhamento, isto é, para quebrar um maior número de ligações entre as partículas de cimento. A partir da área de histerese é possível realizar uma análise qualitativa do cisalhamento, e então tirar conclusões quanto à estabilidade da estrutura do material.

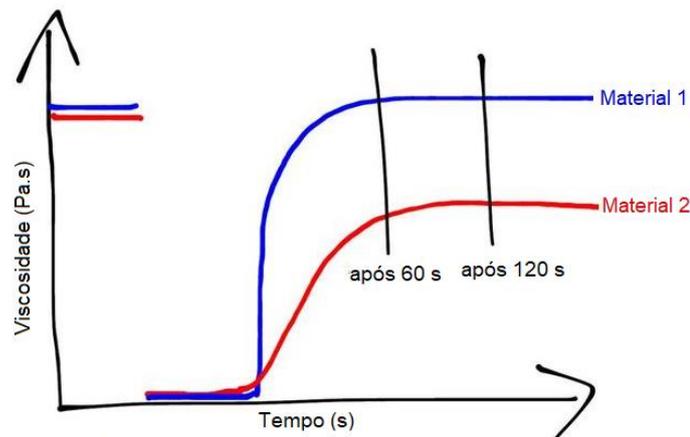


**Figura 11:** Ilustração de uma curva de histerese de um fluido Binghamiano  
**Fonte:** COSTA, 2016

Ao deixar uma pasta de cimento em repouso ocorrerá floculação, que é revertida quando se mistura a pasta com energia suficiente, o qual é um fenômeno diferente da hidratação da pasta, em que o aumento da viscosidade ocorre de forma irreversível (MIRANDA, 2008).

Deseja-se obter na maioria das aplicações de suspensões tixotrópicas, uma viscosidade relativamente baixa sob altas taxas de cisalhamento, de modo a facilitar o processamento ou aplicação adequada do material. Logo após a aplicação ou processamento, o material deveria parar de escoar ou fluir suficientemente lento, sob as baixas tensões a que o produto possa estar sujeito. Em geral, é a gravidade que causa um escoamento indesejável, como em uma camada de tinta que escorre de uma parede vertical.

Para investigar o comportamento tixotrópico e avaliar de forma mais precisa a recuperação estrutural do material, recomenda-se a realização de um teste rotacional de três intervalos representado na Figura 12. Essa medição geralmente é realizada com uma taxa de cisalhamento controlada dependente do tempo em função da viscosidade dependente do tempo com os seguintes intervalos de experimentação:



**Figura 12:** Ilustração do teste de três intervalos (quase repouso, alto cisalhamento e recuperação estrutural).  
**Fonte:** Autoria própria

- 1) Intervalo inicial (de quase repouso): Avaliação da estrutura sob uma taxa de cisalhamento constante muito baixa para simular o comportamento em quase repouso (abaixo do limite de escoamento do material).
- 2) Intervalo intermediário (de alto cisalhamento): Avaliação do comportamento da quebra estrutural do material durante a aplicação de uma taxa de cisalhamento alta e constante. Por exemplo: durante a aplicação de uma argamassa na parede ou lançamento do concreto nas formas.
- 3) Intervalo final (de recuperação estrutural): Avaliação da recuperação estrutural ao longo do tempo após a aplicação, com as mesmas condições de cisalhamento do primeiro intervalo.

Em relação ao comportamento de pastas de cimento, há um consenso geral sobre dois aspectos qualitativos fundamentais:

- 1) O material sofre ruptura durante o teste com a curva de fluxo (tempo de ciclo curto), com a curva descendente caindo para tensões menores do que a curva ascendente. Conforme se aumenta o tempo do teste, é possível obter um ponto de cruzamento nas curvas de fluxo mostrando acúmulo estrutural (BANFILL; SAUNDERS, 1981), que é atribuído à reação química durante o curso do teste, sendo que Hattori; Izumi (1982) explicaram o efeito em termos de coagulação e defloculação das misturas.
- 2) O material apresenta uma tensão de escoamento que reduz, de acordo com as reduções na viscosidade aparente indicada pelo restante da curva, à medida que aumenta a quantidade total

de energia de cisalhamento experimentada pela pasta (BANFILL, 2003).

## **2.6. Planejamento experimental DOE**

Para melhor entendimento da pesquisa realizada deve-se entender algumas definições relacionadas ao planejamento experimental. Por esta razão serão apresentados alguns conceitos gerais, a saber, fatores, níveis, respostas, efeitos, interação e replicação. Depois serão apresentadas as características gerais de um planejamento DOE, um resumo do tipo de experimento da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e os gráficos de contorno utilizados, algumas explicações sobre a parte de análise estatística (falta de ajuste, teste de significância, análise de resíduos) e a apresentação do arranjo composto central (CCD) empregado.

### **2.6.1. Conceitos gerais**

Pode-se definir os fatores como os parâmetros ou variáveis de entrada que sofrerão transformações durante os experimentos, seguindo-se um arranjo predefinido pelo planejamento dos experimentos. Em decorrência dessa variação, um fator pode ter vários níveis, no caso dessa dissertação se usará dois níveis (mínimo e máximo). Os fatores utilizados nesta pesquisa foram o SP (superplastificante) e a NS (nanosílica), que são quantitativos, isto é, possuem valores numéricos.

Chung (2004) define os níveis como as variações de um mesmo fator, ou seja, quais valores podem assumir um mesmo fator no arranjo experimental. Kleijnen *et al.* (2005) estabelece que a combinação dos níveis de todos os fatores define um cenário. No presente trabalho, para o SP foram utilizados os valores de 0,2 % p/p (mínimo) e 0,6 % p/p (máximo) e para a NS foram utilizados 1,2 % p/p (mínimo) e 2,8 % p/p (máximo).

De acordo com Leal (2008), a resposta ou variável de resposta corresponde à medida de desempenho de um sistema, ou seja, trata-se dos resultados obtidos de uma variável de saída de interesse para o estudo. Essas respostas descrevem o comportamento de um sistema para uma dada configuração de fatores.

Montgomery e Runger (2003) definem efeito como a mudança na resposta produzida pela alteração no nível do fator. Há os efeitos principais que se referem aos efeitos dos fatores individualmente e há os efeitos combinados que são os efeitos das interações entre os fatores.

Montgomery (2005) esclarece que a interação ocorre quando um fator falha em produzir o mesmo efeito na resposta quando se varia o outro fator em diferentes níveis. A interação acontece quando os efeitos de dois fatores não são apenas a soma dos efeitos de cada fator isoladamente. Em outras palavras, essa interação acontece quando há sinergia entre os fatores, levando ao fenômeno de que o efeito da soma dos fatores que tem interação pode ser maior que a soma do efeito de cada fator (CHUNG, 2004). Quando há uma forte interação, os efeitos principais ou isolados apresentam pouco significado, uma vez que estes estão mascarados. Porém o que apresentará um maior efeito é, justamente, a interação entre esses dois fatores (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

Por último, e não menos importante, tem-se que a replicação se refere à uma nova realização dos mesmos experimentos, conforme definição de Montgomery (2005). As réplicas servem para estimar o erro experimental dos efeitos com maior precisão. Porém, a realização das réplicas implica maiores custos e tempo envolvidos na realização dos experimentos, devendo ser realizadas pelo menos de algum dos pontos experimentos, sendo comumente dos pontos centrais do planejamento.

### **2.6.2. Características gerais do DOE**

Segundo Montgomery (2009), os experimentos podem ser considerados testes onde as mudanças nas variáveis de entrada são realizadas propositalmente dentro do processo, o que permite verificar a forma como as respostas estão sendo influenciadas pelas mudanças provocadas nas variáveis de entrada. Por este motivo, a experimentação se tornou parte essencial do método científico, que contribui para a avaliação e otimização das diversas aplicações de engenharia.

Dessa forma, o autor supracitado menciona o Planejamento de Experimentos - *Design of Experiments* (DOE) como um processo em que se planeja os experimentos para que os dados sejam coletados e depois avaliados por métodos estatísticos, o que permite que se chegue a

conclusões válidas e objetivas. Sendo assim, qualquer problema experimental precisa ser apoiado por dois elementos: o projeto dos experimentos e a análise estatística dos dados (RODRIGUES, 2015). Este planejamento é fundamental para se conhecer as variáveis que afetam cada resposta do sistema. Por meio da análise estatística é possível otimizar as respostas obtidas, e construir modelos matemáticos, que relacionam as respostas com as variáveis do processo.

Espera-se que o experimentador tenha um bom conhecimento a respeito do fenômeno ou modelo que se deseja estudar, da forma como os dados serão coletados, sendo necessário um conhecimento básico sobre as ferramentas de análise estatísticas usadas. Tais ferramentas estatísticas são essenciais, pois se fossem realizadas variações de um fator por vez, obter-se-ia um número de experimentos muito grande, o que tornaria o processo ineficiente e inviável financeiramente.

Para uma melhor condução do DOE, Montgomery (2009) sugere que o planejamento de experimentos seja feito seguindo-se esses passos: definição do problema; escolha dos fatores e definição dos níveis de trabalho; seleção das variáveis de resposta; escolha do projeto experimental; execução dos experimentos; análise estatística dos dados; conclusões e recomendações.

Dentre as vantagens do emprego de um planejamento experimental tem-se: ensaios exploratórios; redução do número de experimentos; estudo simultâneo de diversas variáveis, com avaliação da interação de seus efeitos; melhoria da confiabilidade dos resultados; representação do processo estudado por meio de expressões matemáticas e elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

O software *Minitab 18* empregado nesta pesquisa possui alguns tipos de planejamentos de experimentos, a saber, fatorial completo e fatorial fracionado, superfície de resposta, misturas e Taguchi (robusto). Neste trabalho, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) e o arranjo composto Central – *Central Composite Design* (CCD).

### 2.6.3. Metodologia de superfície de resposta

De acordo com Myers e Montgomery (1995), a MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são utilizadas para modelar e analisar problemas nos quais a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis, em que o objetivo é otimizar a variável resposta, caracterizando a MSR como um artifício prático, econômico e de fácil implementação. Para exemplificar, suponha que se deseje descobrir quais os níveis de SP ( $x_1$ ) e NS ( $x_2$ ) que maximizem a tensão de escoamento ( $y$ ) de uma pasta de cimento. Pode-se escrever a tensão de escoamento ( $y$ ) como função dos níveis de superplastificante (SP) e nanosílica (NS), tal que:

$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad \text{Equação 13}$$

Onde  $\varepsilon$  representa o erro observado na resposta. A superfície representada pela equação  $Y = f(X_1, X_2)$  é denominada de Superfície de Resposta (SR).

A metodologia de SR possui as etapas de modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o intuito de se atingir uma região ótima da superfície investigada. Em geral, a modelagem é feita realizando-se modelos simples (na maioria das vezes, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento ocorre 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 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Em geral, a superfície apresenta uma curvatura bem suave para um determinado ponto da SR que está distante do ponto de ótimo, podendo ser ajustado um modelo de primeira ordem. Deve-se caminhar em direção à região de ótimo (ou ponto estacionário), e ao encontrar tal região, um modelo polinomial de segunda ordem pode ser ajustado, que consiste em um modelo mais elaborado.

Montgomery (2005) evidencia que, na maioria dos problemas, as relações entre a variável de resposta/saída ( $y$ ) e as variáveis independentes ( $x$ ) são desconhecidas. Portanto, busca-se encontrar uma aproximação adequada para representar as respostas de interesse como função destas variáveis. O emprego de polinômios de ordem mais alta, tal como o modelo de segunda

ordem representam significativamente os problemas para superfície de resposta, caso haja curvatura no processo e estão apresentados na Equação 14:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Equação 14}$$

onde Y é a resposta de interesse, k o número de variáveis independentes,  $\beta$  os coeficientes estimados, x os parâmetros e  $\varepsilon$  o termo de erro associado.

De posse de todos os dados experimentais, isto é, das respostas do planejamento experimental, uma busca por um modelo matemático é feita através de regressão multilinear, e pode ser que algumas respostas sejam representadas por modelos mais simplificados, tais como modelos lineares, em que não há curvatura no processo. Então se inicia uma análise admitindo-se que a superfície de resposta é uma função linear dos fatores, e que a resposta (y) pode ser estimada pela equação 15 (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad \text{Equação 15}$$

onde  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  são constantes dos parâmetros do modelo e  $x_1$  e  $x_2$  representam os fatores do planejamento, que na presente pesquisa são os aditivos 1 (SP) e 2 (NS).

Mas algumas respostas podem ser representadas por outros modelos, seguem exemplos: um modelo para superfície de resposta cuja função seja linear + quadrados dos fatores, cuja resposta pode ser estimada pela equação 16; um modelo para superfície de resposta que possua a interação dos fatores à função linear, que é a resposta estimada pela equação 17 e um modelo de superfície de resposta chamado quadrático completo, que possui os termos lineares, quadráticos e da interação, cuja resposta pode ser estimada pela equação 18:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} (x_1)^2 + \beta_{22} (x_2)^2 \quad \text{Equação 16}$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad \text{Equação 17}$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} (x_1)^2 + \beta_{22} (x_2)^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad \text{Equação 18}$$

Assim sendo, é possível obter um modelo apropriado para descrever cada superfície de resposta.

### 2.6.3.1. Falta de ajuste

De acordo com Montgomery (2005), os pontos centrais proporcionam a obtenção de uma estimativa do erro experimental, fazendo com que a soma de quadrados residual ( $SS_e$ ) seja discriminada em dois componentes, mostrados na Equação 19:

$$SS_e = SS_{pe} + SS_{lof} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:  $SS_e$  refere-se à soma de quadrados do resíduo;  $SS_{pe}$  refere-se à soma de quadrados devido ao erro aleatório ou puro e  $SS_{lof}$  refere-se à soma de quadrados devido à falta de ajuste do modelo escolhido.

O termo  $SS_{lof}$  (*lof* – do inglês *Lack of fit*) é uma soma quadrática ponderada dos desvios encontrados entre a resposta média em um dado nível da variável independente e o valor correspondente ajustado. O valor ajustado é a estimativa fornecida pelo modelo de regressão escolhido para os valores das variáveis independentes em uma dada observação. Se o valor ajustado possuir um valor numérico muito próximo ao valor das médias das respostas, então há um forte indício que o modelo de regressão escolhido é o mais correto (RODRIGUES, 2015; PAIVA, 2006).

Assim sendo, a estatística de teste para a falta de ajuste pode ser escrita na forma apresentada na Equação 20:

$$F_0 = \frac{\left(\frac{SS_{lof}}{m-p}\right)}{\left(\frac{SS_{pe}}{n-m}\right)} = \frac{MS_{lof}}{MS_{pe}} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:  $m$  é o número de níveis das variáveis de entrada;  $n$  é o número de observações de uma dada resposta;  $p$  é o número de parâmetros que devem ser estimados pelo modelo;  $MS_{lof}$  é a média quadrática da falta de ajuste e  $MS_{pe}$  é a média quadrática do erro puro.

Existem  $m - p$  graus de liberdade associados à  $SS_{tof}$  pois existem  $m$  níveis de  $x$  e  $p$  graus de liberdade perdidos em função dos  $p$  parâmetros que devem ser estimados pelo modelo. Uma vez que existem  $n_i - 1$  graus de liberdade associados ao erro puro em cada nível, o número de graus de liberdade para o termo de erro puro é igual a  $n - m$ .

Segundo Paiva (2006), quando a estatística de  $F_0$  assumir valores menores que o nível de significância adotado, então, haverá evidência suficiente para se aceitar a hipótese nula de que a diferença entre o valor ajustado e a média observada é nula. Portanto, não haverá falta de ajuste na estimativa proporcionada pelo modelo escolhido.

### 2.6.3.2. Teste de significância dos modelos

Depois que o modelo experimental for construído, este deve ser verificado segundo sua significância estatística através de um procedimento denominado de Análise de Variância ANOVA. A análise de variância é baseada na decomposição da soma de quadrados. Resumidamente, o desvio de uma observação em relação à média ( $y_1 - \bar{y}$ ) pode ser decomposto como o desvio da observação em relação ao valor ajustado pela regressão ( $y_1 - \hat{y}_1$ ) mais o desvio do valor ajustado em relação à média ( $\hat{y}_1 - \bar{y}$ ).

O procedimento decompõe a variância total na variância de resposta em componentes significantes como base para o teste, em soma de quadrados do modelo da regressão e soma de quadrados de erros (dos resíduos). A equação básica da variância está apresentada a seguir:

$$\sum_{i=1}^n (y_1 - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_1 - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_1 - \hat{y}_1)^2 \quad \text{Equação 21}$$

Onde  $y_1$  é o valor observado,  $\bar{y}$  é a média dos valores obtidos,  $\hat{y}_1$  é o valor ajustado/previsto e em que  $\sum_{i=1}^n (y_1 - \bar{y})^2 = SQT$  (é a Soma de Quadrados Total);  $\sum_{i=1}^n (\hat{y}_1 - \bar{y})^2 = SQR$  (é a Soma de Quadrados da Regressão) e  $\sum_{i=1}^n (y_1 - \hat{y}_1)^2 = SQE$  (é a Soma de Quadrados dos Erros).

A avaliação da significância do modelo é feita encontrando-se a estatística F, que é a razão entre a média quadrática dos termos de regressão e a média quadrática do erro. A mesma é comparada

com o valor crítico de F ( $F_{\text{crítico}}$ ) para um dado nível de significância do modelo, se F for maior que F crítico então o modelo é adequado (MONTGOMERY, 2005).

O teste individual de significância de cada coeficiente pode levar à otimização do modelo através da retirada ou da adição de termos. Se o valor de P do teste individual para os termos for inferior ao nível de significância, então, o termo é adequado ao modelo e deve, portanto, ser mantido. Ao contrário, o termo deve ser excluído se tal procedimento conduzir a um aumento do coeficiente de determinação  $R^2$  conjuntamente com a redução do erro residual S e o valor de P referente à falta de ajuste do modelo for superior ao nível de significância. Além disso, a retirada de qualquer termo deve obedecer ao princípio da Hierarquia (MONTGOMERY, 2005) que postula que quando um termo de ordem alta é mantido no modelo, o de ordem baixa que o compõe também deve ser conservado (PAIVA, 2006).

O teste de significância é medido por meio do  $R_{\text{quadrático}}$  – também chamado coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que se realiza com um procedimento de ANOVA para julgar a adequação de um modelo de regressão. Tal coeficiente indica a qualidade do modelo de regressão utilizado para o arranjo experimental.

Em geral, refere-se a  $R^2$  como a quantidade de variabilidade nas respostas explicada ou considerada pelo modelo de regressão. A equação é dada por:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = 1 - \frac{SQ_E}{SQ_T} \quad \text{Equação 22}$$

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 (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

### 2.6.3.3. Análise de resíduos

Outra característica a ser observada para a adequação dos modelos é a análise de resíduos, que verifica se há distorções nos dados. Tal análise é útil na verificação da suposição de que os erros estejam distribuídos de forma aproximadamente normal, com variância constante, o que gera

um gráfico de probabilidade normal dos resíduos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Segundo Montgomery (2005), o resíduo é a diferença entre o valor observado e o valor ajustado correspondente, conforme a Equação 23. Os resíduos devem ser normais, aleatórios e não correlacionados.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{Equação 23}$$

Onde:  $e_i$  refere-se ao erro ou resíduo;  $y_i$  refere-se ao valor observado experimentalmente;  $\hat{y}_i$  refere-se ao valor previsto pelo modelo.

Segundo Montgomery e Runger (2003), testes de hipóteses e estimação do intervalo requerem que os erros sejam normalmente distribuídos. Essa normalidade pode ser verificada por meio do gráfico de probabilidade normal dos resíduos, um histograma de resíduos que deve representar uma distribuição normal, apesar de haver pequenas distorções na normalidade, que são esperadas, quando o tamanho da amostra é pequeno. A plotagem dos resíduos apresenta uma distribuição que se assemelha à uma linha reta e se algum ponto mostrar um afastamento anormal em relação aos demais será chamado de *outlier*.

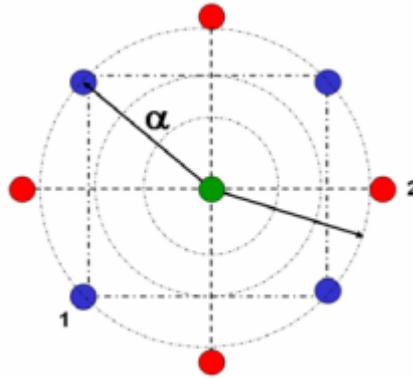
Outliers são gráficos de resíduos que podem detectar a presença de observação com diferenças significativas em relação ao conjunto observado. Tais observações podem exercer influência sobre a determinação de estimadores (coeficientes), o que proporciona não normalidade de resíduos e instabilidade nos dados.

#### **2.6.3.4. Planejamento Composto Central (CCD)**

O arranjo composto central (CCD) é o mais utilizado na prática para ajustar um modelo de superfície de resposta (SR) de segunda ordem por ser eficiente, com baixo número de corridas requeridas. O valor alfa ( $\alpha$ ) relaciona-se à distância do ponto central aos pontos axiais (ou raio), podendo ser ajustado e, no caso dessa dissertação utilizou-se um alfa ( $\alpha$ ) igual a  $\sqrt{2} = 1,414$ .

O arranjo CCD é composto por três conjuntos de arranjos experimentais representados pela Figura 13, sendo: um arranjo fatorial completo ou fracionado, representado pelos pontos azuis;

um conjunto de réplicas do ponto central, representado pelo ponto verde e um conjunto de pontos axiais, representados pelos pontos vermelhos.



**Figura 13:** Arranjo composto central para dois fatores.  
**Fonte:** Paiva, 2006

Segundo Montgomery (2005), um arranjo CCD com  $k$  fatores, necessita de  $2^k$  corridas fatoriais,  $2k$  corridas axiais e, no mínimo, um ponto central. O planejamento fatorial gera pontos de coordenadas de nível alto e baixo, e com o planejamento estrela faz-se um giro de 45 graus do planejamento fatorial em relação à orientação de partida, o que gera os pontos axiais, com replicatas no ponto central. Em termos práticos emprega-se de 3 a 5 pontos centrais, sendo que um CCD rotacional é aproximadamente ortogonal se forem adotados em torno de cinco pontos centrais, e com isso pode-se obter uma boa estimativa do erro experimental. Este requisito de ortogonalidade do arranjo é requerido para a avaliação de quais efeitos são significativos (linear, quadrático ou de interação). A rotacionalidade é a propriedade da variância da resposta prevista se manter constante para qualquer ponto experimental ao longo da circunferência de raio “ $\alpha$ ”.

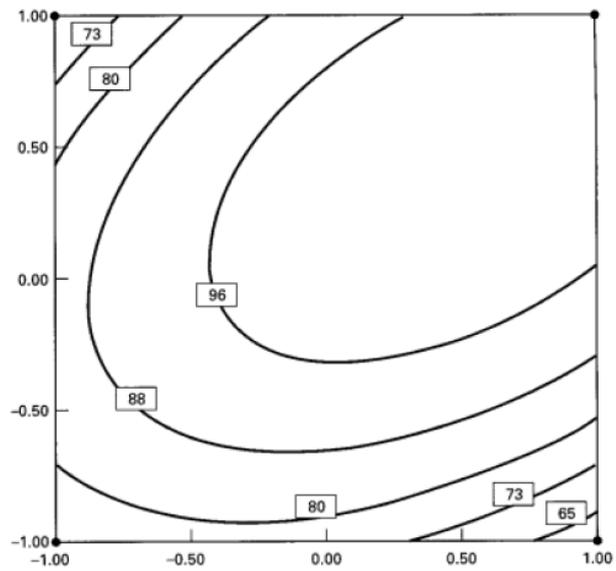
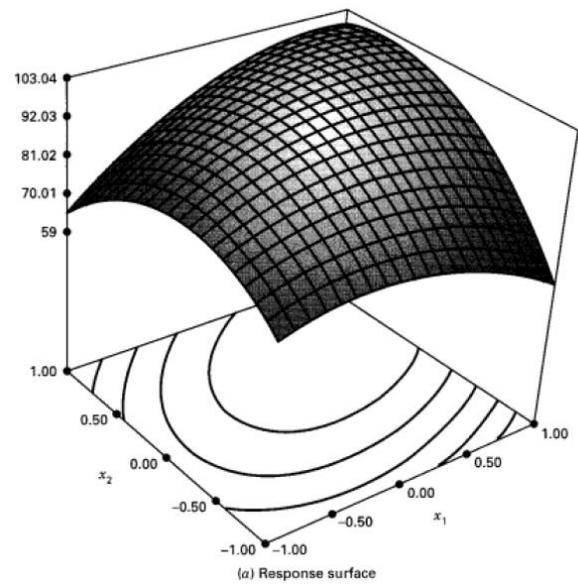
Nesta pesquisa, o software realizou as combinações dos níveis do fator 1 (SP) e 2 (NS), tendo sido gerados 13 experimentos com quintuplicatas no ponto central. Após feitos os experimentos e coletados os dados, foram inseridos na planilha os dados de respostas, e analisou-se o experimento ao ajustar modelos aos dados e ao gerar gráficos dos efeitos dos fatores.

### **2.6.3.5. Gráficos de Contorno**

A Figura 14 apresentada a seguir fornece uma ilustração para melhor entendimento do gráfico de superfície de resposta (SR) e de seu gráfico de contorno, que nada mais são do que a descrição gráfica do modelo matemático, que simplifica a interpretação dos resultados. Os gráficos de contorno serão empregados nessa dissertação.

Os gráficos de contorno tratam-se das projeções da SR no plano, sendo uma forma diferente de representação da mesma, que possui vantagens, como uma melhor visualização dos valores das variáveis de entrada que atingirão o ponto ótimo.

O gráfico de contorno da Figura 14 é uma representação no plano da SR, ou seja, trata-se de uma vista em planta baixa, onde as linhas, em cada curva de nível, representam pontos onde a resposta é a mesma.



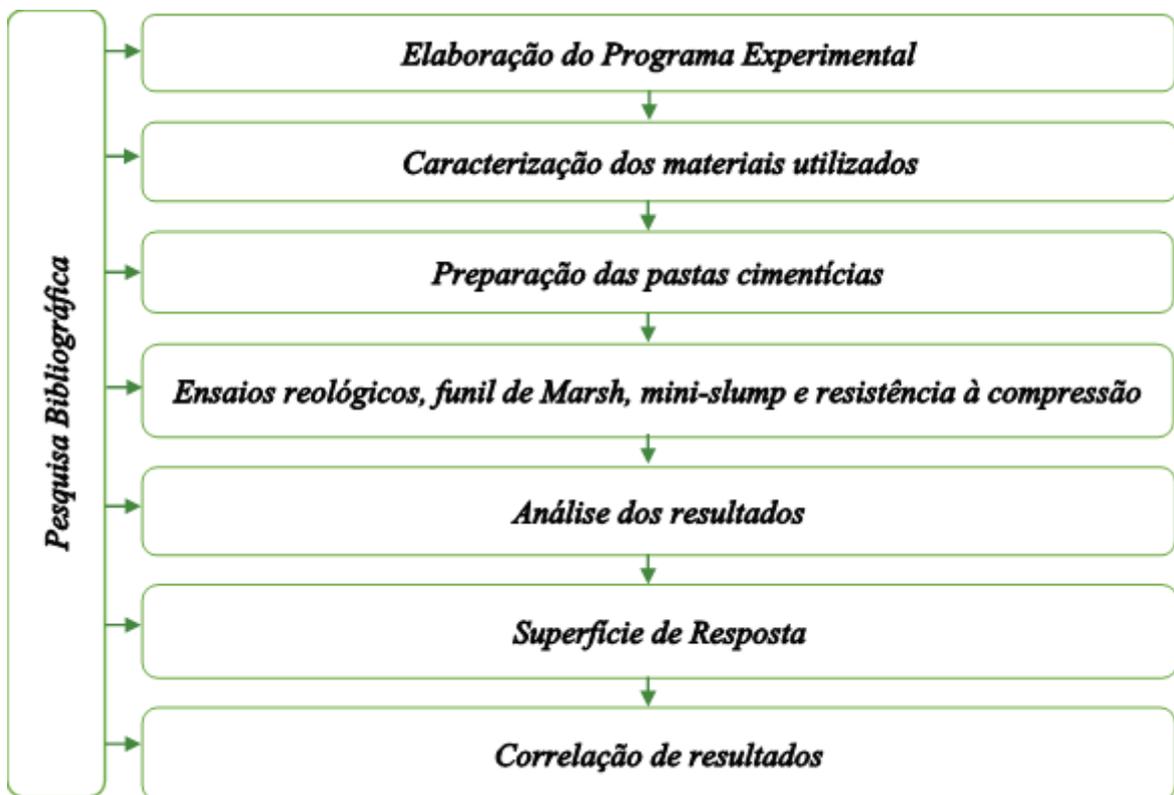
**Figura 14:** Exemplo de superfície de resposta e seu gráfico de contorno  
**Fonte:** Montgomery, 2005

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, os equipamentos e os procedimentos utilizados para preparar e medir as propriedades reológicas dos diferentes traços da pasta de cimento com aditivos químicos e com substituição parcial por cinza de casca de arroz.

#### 3.1. Delineamento Experimental

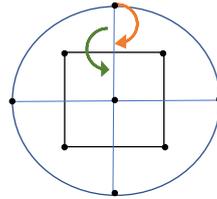
O delineamento experimental do processo deste trabalho está representado pela Figura 15.



**Figura 15:** Fluxograma do delineamento experimental do trabalho com as pastas de cimento  
**Fonte:** Autoria própria

### 3.2. Planejamento CCD

Para o design experimental foi empregado CCD projetado *outside-in* (Figura 16), para que não se extrapolasse os teores máximos dos aditivos químicos, conforme dados fornecidos pelos fabricantes. Teores de SP acima de 0,6% p/p poderiam causar problemas de exsudação.



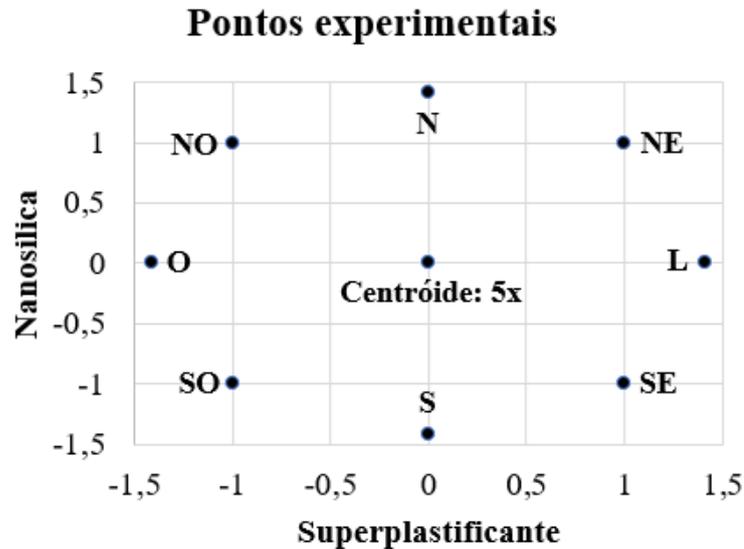
**Figura 16:** Esquema do CCD utilizado  
**Fonte:** Autoria própria

No planejamento CCD, o objetivo foi variar somente os teores de aditivos químicos, que foi realizado da seguinte forma: o aditivo 1 (SP) sendo representado pelo “Superplastificante” e o aditivo 2 (NS) sendo representado pela “Nanosílica”, com faixas de dosagens de nível baixo (-1), nível médio (0) e nível alto (+1). A Tabela 8 resume a composição de todas as misturas, com as combinações de teores dos aditivos, de acordo com o *design* de planejamento experimental feito no *Minitab* versão 18. A Figura 17 apresenta as diferentes formulações estudadas. O ponto central (ou também denominado centróide) foi replicado 5 vezes. Portanto, obteve-se um total de 13 formulações. A fim de tornar a identificação de cada ponto mais fácil, foram nomeados como pontos cardeais e colaterais.

**Tabela 8:** Design experimental para as 13 pastas de cimento

Ordem padrão	Tipo de ponto	Variáveis codificadas / Pontos cardeais-colaterais	MasterGlenium ACE 409 (% p/p)	NS (% p/p)
1	1	(-1, -1)/sudoeste/SO	0,258579	1,43431
2	1	(1, -1)/sudeste/SE	0,541421	1,43431
3	1	(-1, 1)/noroeste/NO	0,258579	2,56569
4	1	(1, 1)/nordeste/NE	0,541421	2,56569
5	-1	(-√2, 0)/oeste/O	0,200000	2,00000
6	-1	(√2, 0)/leste/L	0,600000	2,00000
7	-1	(0, -√2)/sul/S	0,400000	1,20000
8	-1	(0, √2)/norte/N	0,400000	2,80000
9	0	(0, 0)/ centróide	0,400000	2,00000
10	0	(0, 0)/ centróide	0,400000	2,00000
11	0	(0, 0)/ centróide	0,400000	2,00000
12	0	(0, 0)/ centróide	0,400000	2,00000
13	0	(0, 0)/ centróide	0,400000	2,00000

**Fonte:** Autoria própria



**Figura 17:** 13 traços de pastas de cimento representados em variáveis codificadas e como pontos cardeais /colaterais

Fonte: Autoria própria

### 3.3. Materiais utilizados

O cimento empregado em todas as pastas de cimento estudadas foi o cimento Portland tipo II (CSN CP II - F 32), com massa específica de  $3,05 \text{ g/cm}^3$ . Sua composição química fornecida pelo fabricante é dada na Tabela 9 e Anexo A. A cinza de casca de arroz utilizada foi fornecida pela empresa Rasis Substratos Agrícolas, com massa específica<sup>3</sup> de  $2,01 \text{ g/cm}^3$ , e sua composição química é dada na Tabela 10 – determinada por fluorescência de raio X (FRX) - equipamento Axios MAX (marca PANalytical), no laboratório de caracterização química na Escola de Engenharia de Lorena (EEL) da Universidade de São Paulo (USP). A água utilizada para o preparo das amostras foi da rede de abastecimento da cidade de Itajubá. Foram utilizados o aditivo 1 (superplastificante para redução de água de amassamento, *MasterGlenium ACE 409*, BASF) e o aditivo 2 (modificador de viscosidade – solução aquosa de nanosílica amorfa - *Silicon NS*, Tecnosil). As propriedades desses aditivos são apresentadas nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. De acordo com o boletim técnico dos fabricantes, é recomendável que o superplastificante seja utilizado no intervalo de 0,2 a 1,2kg a cada 100kg de cimento (0,2 a 1,2% p/p sobre o peso do cimento), e a nanosílica (NS) seja utilizada em um intervalo de 0,5 a 2,7kg a cada 100kg de cimento (0,5 a 2,7% p/p).

<sup>3</sup> Determinada através do procedimento da NM 52/2009 (ABNT, 2009) com o Picnômetro

**Tabela 9:** Composição química do Cimento Portland CP II F CSN (%)

SiO <sub>2</sub>	18,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73
CaO	62,49
MgO	4,25
Na <sub>2</sub> O	0,27
CO <sub>2</sub>	10,53
TiO <sub>2</sub>	0,31
SO <sub>3</sub>	2,38
Cal livre	1,05
Resíduos insolúveis	1,16
Perda ao fogo	11,54

**Tabela 10:** Composição química da Cinza da Casca de Arroz (%)

SiO <sub>2</sub>	83,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,46
K <sub>2</sub> O	0,45
MgO	0,35
CaO	0,30
Na <sub>2</sub> O	0,11
MnO	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
SO <sub>3</sub>	0,01
Perda ao fogo	14,81

**Tabela 11:** Dados e propriedades do aditivo MasterGlenium ACE 409 (aditivo superplastificante)

Cor/Aparência	Líquido amarelado
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,087 g/cm <sup>3</sup>
Teor de sólidos (%)	30,5
pH	6,8
Estado físico	Líquido

**Tabela 12:** Dados e propriedades do aditivo Silicon NS (aditivo nanosférica)

Base química	Solução aquosa alcalina de NS amorfa
Aparência	Líquido transparente
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,05
pH	9,4
Teor de sólidos (%)	8,1
Teor de cloretos (%)	<0,15

### 3.4. Procedimentos experimentais

A sequência de preparação das 13 pastas de cimento aditivadas e a pasta controle foi realizada conforme o disposto na Tabela 13. Adotou-se um mesmo procedimento de mistura para todas as pastas de cimento, para padronização do preparo das amostras. As condições ambientais do laboratório se mantiveram em uma temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e a umidade relativa do ar em 96%. Os procedimentos adotados estão detalhados a seguir.

**Tabela 13:** Composição dos traços das pastas de cimento (g)

Sequência de preparo das amostras	Cimento (g)	CCA (g)	Água (g)	SP (g)	NS (g)
Controle	2800	-	1260	-	-
2	2520	280	1260	7,24	40,16
3	2520	280	1260	15,16	40,16
5	2520	280	1260	7,24	71,84
6	2520	280	1260	15,16	71,84
8	2520	280	1260	5,60	56,00
10	2520	280	1260	16,80	56,00
12	2520	280	1260	11,20	33,60
11	2520	280	1260	11,20	78,40
1	2520	280	1260	11,20	56,00
4	2520	280	1260	11,20	56,00
7	2520	280	1260	11,20	56,00
9	2520	280	1260	11,20	56,00
13	2520	280	1260	11,20	56,00

**Fonte:** Autoria própria

Utilizou-se uma balança técnica de precisão 0,01 g, um cronômetro para acompanhar o tempo de mistura e ensaios, e um liquidificador da Cadence modelo LIQ600 de 1500W que está apresentado na Figura 18.



**Figura 18:** Liquidificador da Cadence  
**Fonte:** Autoria própria

A sequência de preparos das amostras ocorreu da seguinte forma:

No início, o cimento e a cinza de casca de arroz (CCA) foram pesados numa balança técnica, com precisão de 0,01 g e, em seguida, foram pré-misturados, até obter boa homogeneidade de cor. Então, o SP e a dispersão de NS foram misturadas em um recipiente plástico com 45% da água total. Prosseguiu-se colocando o cimento e a CCA em 55% da água restante. Após defloculação das partículas de cimento e CCA, prosseguiu-se com a inserção da água com os aditivos químicos. Os 4 primeiros minutos foram de mistura manual. Depois disso, a pasta foi remisturada por mais 2 minutos usando um liquidificador da Cadence na velocidade intermediária<sup>4</sup>.

Em seguida, foram realizados os ensaios do mini-*slump*, de Funil de Marsh, e então a amostra foi levada ao reômetro. Atentou-se para que o tempo total empregado para realização das três etapas sequenciais fosse de, no máximo, 70 minutos<sup>5</sup>.

Para todas as pastas de cimento, foram utilizadas a relação a/aglomerante (cimento + cinza) mantida constante a 0,45, a relação cinza de casca de arroz foi mantida em 10% sobre o peso total (CCA+cimento) e o cimento Portland foi mantido em 90%. A relação a/c e relação [CCA/(CCA+cimento)] foram estabelecidas através de ensaios exploratórios. Para relações a/aglomerante menores que 0,45 atingia-se o torque máximo do reômetro, de 200 mN.m, o que

---

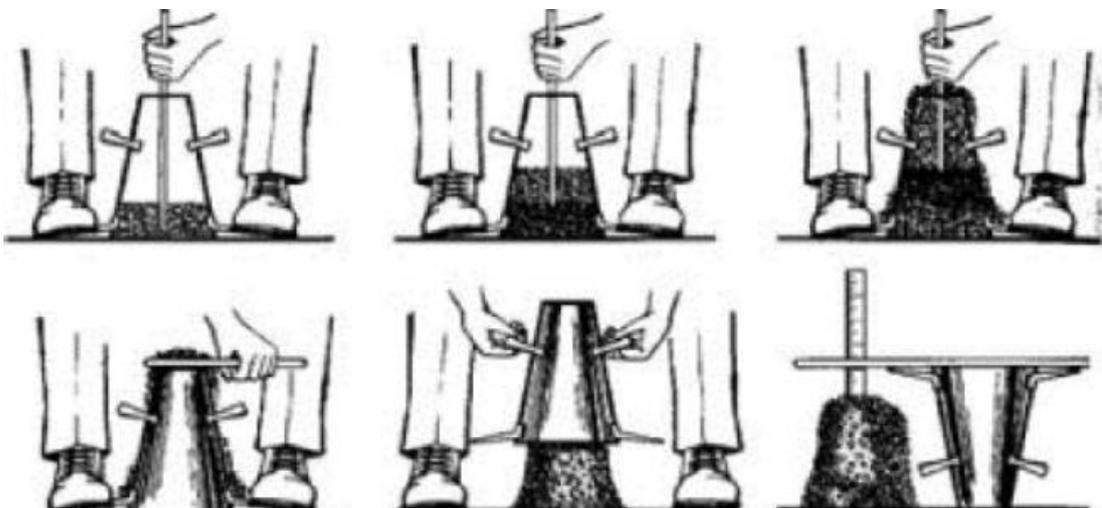
<sup>4</sup> O tempo de mistura foi adotado de acordo com ensaios exploratórios.

<sup>5</sup> Menor tempo de pega das pastas de cimento verificado foi de 207 minutos.

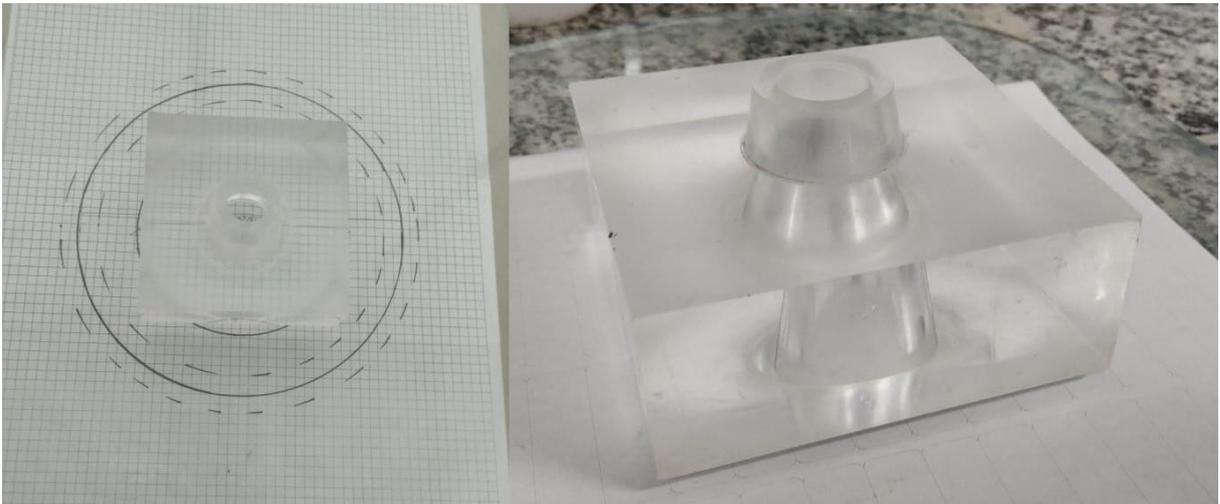
inviabilizou o experimento. Portanto, a relação 0,45 trata-se do menor valor possível para realização de leituras no equipamento, e justifica-se seu uso, pois quanto menor a relação a/aglomerante, maior é a resistência à compressão desses materiais. Já a substituição parcial do cimento Portland por 10% de CCA obteve os maiores valores de resistência à compressão, em relação aos traços com 5 e 15% de CCA em substituição ao cimento, o que justifica sua escolha (Anexos E e G).

### 3.5. Ensaio do mini-*slump* de Kantro

Após realizada a mistura, a pasta de cimento foi inserida em um minicone de Kantro (1980), em acrílico com 60 mm de altura, base inferior de 40 mm de diâmetro e base superior de 20 mm de diâmetro apoiado sobre uma placa de vidro nivelada, e levemente lubrificada com óleo mineral. A fim de melhorar o adensamento da pasta e evitar o surgimento de bolhas de ar no interior do minicone, aplicou-se cinco golpes com bastão de vidro e a pasta excedente no topo foi removida. Em seguida, o cone foi levantado na direção vertical, lentamente, e o espalhamento foi medido. A média de duas medidas perpendiculares do espalhamento resulta no valor do diâmetro de extensão final do fluxo, que foram obtidos com o auxílio de régua milimetradas. A pasta de cimento se movimentava se a tensão de escoamento for excedida e, quando a tensão aplicada for menor que a tensão de escoamento a amostra estabiliza. A Figura 19 ilustra os procedimentos do ensaio de abatimento de tronco de cone para concretos que é análoga ao ensaio de mini-*slump* e a Figura 20 apresenta a aparelhagem utilizada.



**Figura 19:** Ensaio de abatimento de tronco de cone  
**Fonte:** ROYER *et al.*, 2005



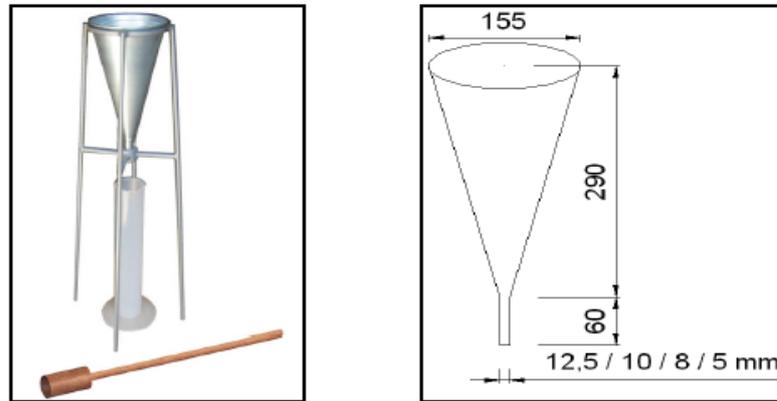
**Figura 20:** Mini-*slump* em acrílico utilizado nos ensaios, de acordo com Kantro (1980)

Já que o reômetro é um equipamento caro e sofisticado, que requer treinamento especializado para operá-lo, e por não ter disponibilidade em campo, seria útil e desejável encontrar uma relação direta entre os resultados do reômetro e o teste do mini-*slump*. Portanto, o intuito deste teste é correlacionar a tensão de escoamento medida no reômetro, com o espalhamento verificado, já que todas as amostras estavam fluidas (sem leitura de abatimento significativo).

### **3.6. Ensaio do Funil de Marsh**

Após o teste de mini-*slump*, foram realizadas medições do tempo de escoamento, empregando um funil de *Marsh* (cone de *Marsh*), de acordo com a norma NBR 7681-2/2013 (Calda de cimento para injeção Parte 2 – Determinação do índice de fluidez e da vida útil – método de ensaio).

Na Figura 21 estão apresentados os equipamentos usados no ensaio do funil de *Marsh* e na Figura 22 a aparelhagem utilizada para realização dos ensaios:



**Figura 21:** Funil de Marsh (esquerda), dimensões do funil (direita)  
**Fonte:** Contenco, 2017



**Figura 22:** Aparelhagem utilizada (conjunto funil, proveta e suporte)  
**Fonte:** ABNT, 2013

O tempo de escoamento está ligado com a fluidez do material ensaiado, sendo considerado como o inverso de uma medida relativa da fluidez, ou seja, quanto menor o tempo de escoamento, maior a fluidez do material, e conseqüentemente menor viscosidade. Já para maiores tempos de escoamento, maior é a viscosidade do material (CASTRO, 2007).

Os equipamentos necessários para realização deste ensaio foram: o funil com suporte, uma proveta para conter o escoamento e um cronômetro. Para cada pasta de cimento, o funil de *Marsh* foi preenchido com 1000 ml e o tempo de fluxo de um volume de 500 ml foi medido com um cronômetro de precisão (resolução de 0,01 s).

A sequência executiva do ensaio do cone de *Marsh* foi realizada conforme a NBR 7681-2 (ABNT, 2013) e consistiu em:

- 1) umedecer as paredes internas do funil de *Marsh* com água;
- 2) montar o funil firmemente em seu suporte, de maneira que ficasse nivelado e livre de vibrações;
- 3) posicionar a proveta sob o funil, com os eixos coincidentes, em base igualmente firme e nivelada;
- 4) obstruir manualmente o bico do funil;
- 5) preencher lentamente o funil com a calda de cimento;
- 6) Desobstruir o bico do funil e, no momento em que a calda de cimento atingisse o fundo da proveta acionar o cronômetro, com precisão de 0,01 s;
- 7) Parar o cronômetro quando a amostra atingisse o volume adotado.

### **3.7. Ensaio de reometria**

Imediatamente após o ensaio de funil de *Marsh* foram realizados os ensaios de reometria. Os resultados reológicos foram obtidos por meio de um reômetro de taxa (ou rotação) controlada por ar comprimido, Physica MCR Serie 301 (Figura 23), produzido pela *Anton Paar Germany GmbH* e equipado com um tipo de rotor de pá, conforme geometria apresentada na Figura 24. A capacidade de torque desse reômetro é de 0,02  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$  até 200  $\text{mN}\cdot\text{m}$ , com resolução de 0,001  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ . A resolução de deflexão angular (óptica) é de 0,012 rad. Os ensaios foram realizados no Instituto de Física e Química, no Laboratório de Reologia da UNIFEI.



**Figura 23:** Reômetro Anton Paar Physica MCR-301 à esquerda e copo do reômetro com sua grade à direita



**Figura 24:** Geometria utilizada

Para realização deste ensaio, parte da pasta de cimento foi transferida para o copo cilíndrico em aço inox com grades e foram efetuadas as medidas no reômetro; a primeira medida deu-se em

modo oscilatório – varredura de amplitude e varredura de frequência, e em seguida em modo rotacional – curvas de fluxo e viscosidade, e por fim, foi efetuado o ensaio para avaliar sua tixotropia. Estes modos de operação utilizados se diferenciam quanto ao modo de aplicação da deformação na amostra. A rotina utilizada no software do reômetro foi dividida em 4 etapas:

**(1) Ensaio oscilatório: Varredura de amplitude**

Com a frequência angular constante  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ , a deformação ( $\gamma$ ) foi varrida de 0,01 a 100%, com 7 pontos experimentais/década.

**(2) Ensaio oscilatório: Varredura de frequência**

Após a varredura oscilatória de amplitude, o reômetro realizou a varredura de frequência, mantendo a amplitude constante = 0,02%. O teste se iniciou na frequência angular  $\omega = 500 \text{ s}^{-1}$  e foi até  $0,05 \text{ s}^{-1}$  com 5 pontos/década.

**(3) Ensaio rotacional: Curva de Fluxo**

A seguir, o teste rotacional iniciou no modo de aceleração, com taxa de cisalhamento de 0,01 a  $100 \text{ s}^{-1}$  novamente 10 pontos/década, e com o tempo de duração do ponto de medição de 5 segundos. Esta última taxa de cisalhamento foi mantida por 60 s. E da mesma forma, seguiu-se o ensaio no modo desaceleração partindo de  $100$  a  $0,01 \text{ s}^{-1}$ .

**(4) Ensaio de tixotropia:**

A seguir, foi realizado o ensaio de tixotropia com 3 intervalos. Sendo o primeiro intervalo com baixa taxa de cisalhamento  $0,1 \text{ s}^{-1}$  que varreu 12 pontos, com duração de 5 segundos cada. Em seguida foi aplicada alta taxa de cisalhamento, de  $100 \text{ s}^{-1}$  que varreu 100 pontos, com duração de 0,5 segundos cada. Já no terceiro intervalo, a taxa de cisalhamento foi de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  que varreu 500 pontos com duração de 0,5 segundos por ponto também.

### 3.7.1. Ensaio oscilatório

Os ensaios oscilatórios permitem avaliar as propriedades viscoelásticas das pastas de cimento. Os parâmetros a serem definidos consistem na faixa de tensão aplicada (amplitudes mínima e máxima), na frequência (f) ou frequência angular ( $\omega$ ) da oscilação e no número de intervalos do teste. Em outras palavras, consiste em aplicar uma deformação na mistura. Quando o  $G' \gg G''$  diz-se que o material apresenta comportamento preponderantemente de sólido (elástico); quando o  $G' \ll G''$  diz-se que o material apresenta comportamento preponderantemente líquido (viscoso).

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

A partir do gráfico do ensaio oscilatório de varredura de amplitude (VA), retira-se informações do módulo elástico, do módulo viscoso, da tensão de escoamento - que ocorre no final da região viscoelástica linear (VEL) e da densidade de energia coesiva. É possível verificar também qual é o caráter predominante no material, se foi caráter sólido ou líquido, e em qual faixa de deformação.

A partir do ensaio de VA, é possível obter o valor da densidade de energia coesiva em  $\text{J/m}^3$ , que segundo Tadros (1996), obtém-se o valor da energia coesiva na estrutura floculada a partir do conhecimento de  $G'$  (módulo elástico na região VEL) e da tensão crítica ( $\gamma_{cr}$ ). Esta energia coesiva está relacionada à tensão na estrutura floculada pela equação seguinte:

$$E_c = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma \cdot d\gamma$$

E sendo  $\sigma = \gamma_0 \cdot G'$ , então:

$$E_c = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma \cdot d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma_{cr} d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2$$

A partir do gráfico do ensaio oscilatório de varredura de frequência (VF), retira-se informações do módulo elástico, módulo viscoso e da viscosidade complexa. Da mesma forma, é possível

verificar também qual é o caráter predominante no material, se foi caráter sólido ou líquido, e em qual faixa de frequência.

### **3.7.2. Ensaio rotacional**

Nos ensaios rotacionais, o reômetro é programado para exibir dois diagramas: tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) e viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ). Por meio desses diagramas obteve-se informações sobre a tensão de escoamento, sobre a área de histerese, sobre a viscosidade associada a cada valor de taxa de cisalhamento e sobre a viscosidade plástica.

Mede-se a tensão de cisalhamento e a viscosidade em função de uma velocidade angular (taxa de cisalhamento) crescente até  $100 s^{-1}$  e depois com uma desaceleração até  $0,01 s^{-1}$ , para verificar se a amostra possui comportamento reopético ou tixotrópico. Os ensaios rotacionais foram limitados para um torque de até 190 mN.m, para que não excedesse o limite máximo do equipamento que é de 200mN.m e taxa de cisalhamento de 0,01 a  $100 s^{-1}$ .

A partir dos gráficos do ensaio rotacional, sendo o eixo X a taxa de cisalhamento e o eixo Y a tensão de cisalhamento, a tensão de escoamento pode ser observada no ponto máximo do primeiro pico dos gráficos, que representa a tensão de cisalhamento máxima (torque máximo). Neste gráfico também chamado de curva de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento), por meio de regressão linear de uma das curvas (aceleração ou desaceleração), é possível obter o coeficiente angular da reta que é a viscosidade plástica (Anexo C).

Já no gráfico de viscosidade em função da velocidade angular, é possível avaliar o comportamento da amostra - se se trata de reopético ou tixotrópico, e se a amostra apresenta comportamento pseudoplástico ou dilatante. Neste gráfico, é possível obter informações da viscosidade em um ponto específico e a área de histerese entre as curvas.

### **3.7.3. Ensaio de tixotropia**

A tixotropia é o fenômeno da redução da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de deformação constante. Nos fluidos pseudoplásticos, como é o caso das pastas de cimento, a redução da viscosidade aparente com o tempo deve-se à quebra de uma estrutura organizada no fluido, quando submetido à altas taxas de deformação.

No ensaio de tixotropia de três intervalos, inicialmente se aplica uma baixa taxa de cisalhamento nas pastas de cimento durante o primeiro intervalo do ensaio. Depois é aplicado uma alta taxa de cisalhamento, em que ocorre destruição da estrutura interna. E o terceiro intervalo trata-se da recuperação da viscosidade das pastas, em que a baixa taxa de cisalhamento do primeiro intervalo volta a ser a aplicada.

### **3.8. Ensaio de resistência à compressão**

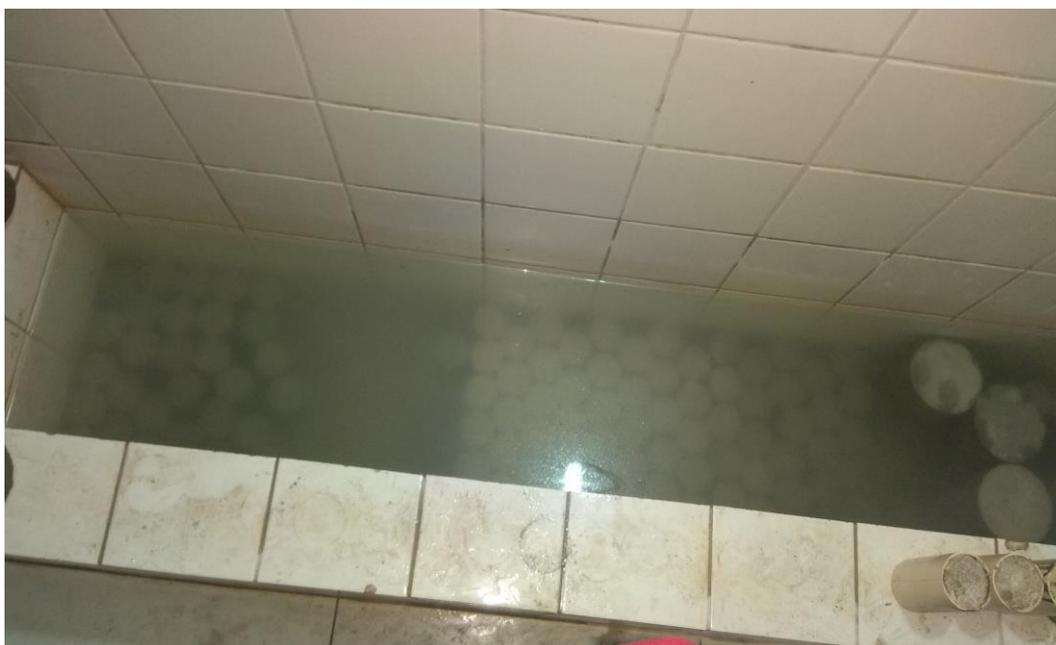
Realizados os ensaios no estado fresco, prosseguiu-se com a moldagem das pastas cimentícias no laboratório de construção civil da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). As amostras foram moldadas em corpos cilíndricos (Figura 25) de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura conforme as exigências das normas NBR 5738 (ABNT, 2015) e NBR 7215 (ABNT, 2019b), com o intuito de avaliar se a presença da CCA e/ou aditivos químicos influenciariam na resistência à compressão, se comparado ao traço controle. Foram moldados 8 corpos de prova (CPs) de cada formulação da Tabela 13 (além do controle), no mínimo, conforme apresentado na Figura 26, sendo 4 CPs para ruptura com 7 dias de cura e 4 CPs com 28 dias de cura úmida e levados para câmara úmida após 24 horas de cura inicial ao ar. Passadas essas 24 horas, os CPs foram desenformados, identificados e imersos NBR 9479 (ABNT, 2006) no tanque de água saturada de cal na câmara úmida (Figura 27), onde permaneceram até o dia do rompimento – 7 e 28 dias de cura.



**Figura 25:** Moldes utilizados para confecção dos corpos de prova  
**Fonte:** Autoria própria



**Figura 26:** Pastas de cimentos moldadas  
**Fonte:** Autoria própria



**Figura 27:** Tanque de cura úmida  
**Fonte:** Autoria própria

Ao final desses períodos, os CPs foram retirados do tanque de cura úmida e tiveram suas superfícies niveladas por capeamento de enxofre para que a máquina de compressão pudesse distribuir o carregamento uniformemente sobre a superfície dos CPs. Então, os corpos de prova foram encaminhados aos ensaios de ruptura à compressão na máquina Time Testing Machines® WAW-1000 C (Figura 28). A máquina está vinculada ao software *SmartTest* (TIME Group inc, 2000) que fornece os resultados das tensões até o rompimento e o gráfico Tensão *versus* Deformação. A taxa de carga utilizada para ensaio de compressão axial foi de 0,25 MPa/s.



**Figura 28:** Vista da Máquina Time Testing Machines® WAW-1000 C utilizada nos ensaios de resistência mecânica à compressão  
**Fonte:** Autoria própria

### 3.9. Metodologia de superfície de resposta

Após a confecção das 13 formulações de pastas de cimentos, e realizados os ensaios de *mini-slump*, funil de Marsh, de reometria e ruptura à compressão axial, as respostas destes ensaios foram colocadas na planilha do Minitab 18 para possibilitar a análise MSR. Especificamente, os dados-resposta colocados na planilha foram:

- Reometria oscilatória: Modulo elástico da varredura de amplitude e da varredura de frequência, tensão de escoamento, densidade de energia coesiva, viscosidade complexa na frequência angular de  $0,5 \text{ s}^{-1}$ .
- Reometria rotacional: Área de histerese (entre as curvas de aceleração e desaceleração), viscosidade plástica, recuperação tixotrópica após 3 e 60 segundos no terceiro intervalo, tempo para 90% de recuperação tixotrópica.
- Diâmetro de espalhamento fornecido pelo ensaio de *mini-slump*;
- Tempo de escoamento no funil de Marsh.
- Valores das resistências à compressão axial após 7 e 28 dias de cura úmida.

Alguns ajustes dos dados-respostas e análises foram realizados, buscando-se atingir uma região viável da superfície de resposta investigada, gerando-se gráficos de contornos de respostas sobrepostas para escolha das dosagens dos aditivos.

### **3.10. Caracterização da CCA e das pastas de cimento**

#### **3.10.1. Análise Termogravimétrica (TG)**

A palha de arroz foi submetida à técnica de análise térmica com o intuito de verificar os eventos térmicos (endotérmicos e exotérmicos) que ocorrem no material quando submetidos à um aumento controlado da temperatura em atmosfera também controlada.

A avaliação da variação de massa foi realizada através da técnica de Análise Termogravimétrica (TG), utilizando o equipamento da Mettler Toledo TG 50 pertencente ao laboratório de Biomateriais da UNIFEI - Itajubá, à uma faixa de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $1000^{\circ}\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto. O gás de arraste empregado na análise foi o  $\text{O}_2$ .

#### **3.10.2. Difractometria de Raios-X (DRX)**

Para determinar as fases cristalinas presentes na cinza de casca de arroz peneirada e moída e também das pastas de cimentos com substituições por CCA foi utilizada a técnica de difração

de Raios-X. Esta técnica também permitiu analisar se haveria alterações microestruturais provenientes da moagem.

Os parâmetros para realização das medidas das amostras foram:

- a. Cinza de casca de arroz (peneirada e moída): radiação Cu-K $\alpha$ , varredura de 10° a 60°, passo 0,02° e t = 2s.
- b. Pastas de cimento com 5%, 10% e 15% de CCA em substituição ao cimento Portland, na forma de pó: radiação Cu-K $\alpha$ , varredura de 10° a 60°, passo 0,02° e t = 2s.

O equipamento utilizado para obtenção dos dados foi o difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro do Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFEI – Itajubá.

A fim de estudar os difratogramas obtidos para cada amostra, foram utilizados o software *XPert High Score Plus* e a biblioteca de dados PDF-2 (*Powder Diffraction File*).

### **3.10.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A técnica de caracterização microestrutural foi realizada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, com o intuito de analisar a morfologia da cinza da casca de arroz peneirada e moída, e também das pastas de cimento com cinza de casca de arroz. Além disso, foi possível identificar a presença de certos compostos de hidratação presentes nas pastas cimentícias, identificar poros da CCA e sua morfologia.

Em conjunto com a técnica de MEV, foi realizado a análise de composição e quantificação dos elementos químicos presentes nas cinzas de casca de arroz e também nas pastas de cimento através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

A técnica de MEV foi utilizada para avaliar também a topografia das superfícies após a ruptura no ensaio de resistência à compressão. O microscópio eletrônico utilizado para tais análises foi o Zeiss modelo EVO MA15 (Figura 29), com detector de espectroscopia por dispersão de energia da marca Bruker, modelo xFlash 6|10 do Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE da UNIFEI – Itajubá.

As amostras de cinza de casca de arroz peneirada e moída foram analisadas diretamente no equipamento, sem nenhum preparo prévio na amostra. Já as pastas de cimento após o ensaio de ruptura à compressão foram cortadas para possibilitar o encaixe no porta-amostra. Como se trata de um material isolante elétrico, as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro, que é um material condutor. O detector BSE (elétrons retroespalhados) foi utilizado para obtenção das imagens das amostras nas condições citadas acima.



**Figura 29:** MEV utilizado  
**Fonte:** Autoria Própria

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, inicialmente foi apresentada a caracterização da casca de arroz, por análise termogravimétrica (TGA). Depois foi apresentada a caracterização da cinza da casca de arroz por difratometria de Raio-X e por MEV. Em seguida foram apresentadas as caracterizações das pastas de cimento após 28 dias de cura por difratometria de Raio-X e por MEV.

Prosseguiu-se com a apresentação e discussão do comportamento reológico das pastas de cimento, com análises a respeito da dosagem combinada dos dois aditivos, a saber, aditivo 1 (superplastificante *MasterGlenium ACE 409* - éter policarboxílico) e o aditivo 2 (modificador de viscosidade - solução aquosa de nanosílica – *Silicon NS*) nas pastas de cimento com cinza de casca de arroz (CCA).

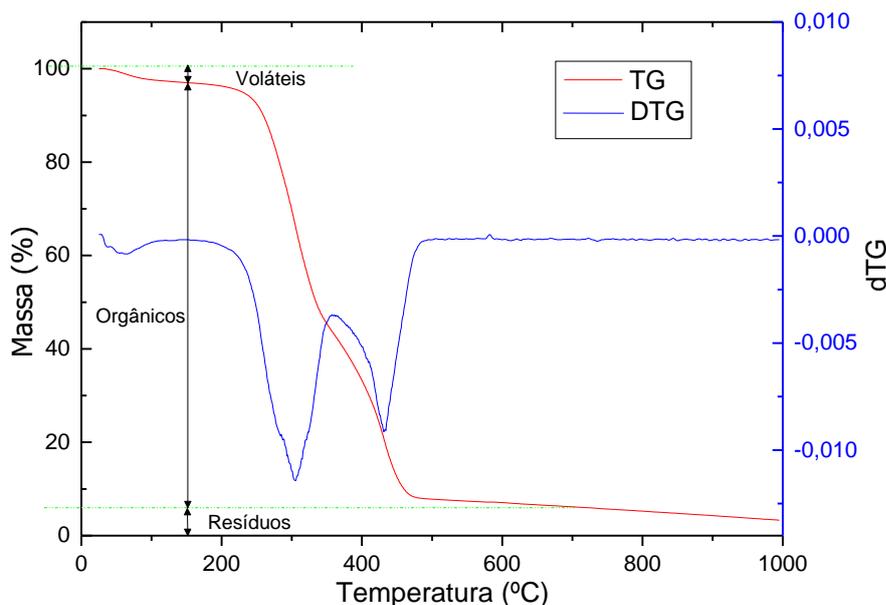
As respostas medidas foram analisadas em 3 equipamentos diferentes para a avaliação reológica: no funil de Marsh, no ensaio do mini-*slump* de Kanro e no reômetro, que forneceram informações do comportamento reológico das amostras. No estado fresco das pastas de cimento obteve-se os valores dos módulos viscoelásticos, da tensão de escoamento, da densidade de energia coesiva, da viscosidade, dos tempos de recuperação tixotrópica. Já no estado endurecido, analisou-se os ensaios de resistência à compressão com 7 e 28 dias de cura. Com este trabalho, avaliou-se a influência da combinação das dosagens dos aditivos químicos e da CCA nas propriedades de tensão de escoamento, viscosidade plástica, módulo viscoso e recuperação tixotrópica após 1 minuto.

Por fim, realizou-se a análise da superfície de respostas, que fornece uma direção para o traço que se deseja obter, seja mais fluido – comportamento autoadensável, seja mais plástico e tixotrópico – comportamento de alta aderência.

## 4.1. Caracterização da Casca de Arroz

### 4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

O resultado da decomposição térmica da casca de arroz – tipo agulhinha (*Oryza sativa L.*) – está apresentado na Figura 30 a seguir:



**Figura 30:** TG da casca de arroz e curva derivada (DTG) na faixa de temperatura de 25° a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

**Fonte:** Autoria própria

A primeira perda de massa refere-se ao escape de voláteis presentes na amostra, sendo que no intervalo de 40°C até 115°C verifica-se uma perda de massa de 3%, que corresponde à perda de umidade da casca. Observa-se na Figura 30 o primeiro patamar da queima de compostos orgânicos, que se inicia na temperatura de  $\approx 220^{\circ}\text{C}$  e termina em  $\approx 350^{\circ}\text{C}$ . A partir desta temperatura, inicia-se uma zona característica da queima dos resíduos de carbono deixados pelos compostos orgânicos. E no segundo patamar  $\approx 480^{\circ}\text{C}$ , quase toda matéria orgânica foi queimada, restando majoritariamente compostos inorgânicos, sendo a sílica um deles. Por fim, até a temperatura de  $\approx 615^{\circ}\text{C}$  completou-se o processo. Para esta temperatura, os resíduos inorgânicos correspondem a  $\approx 7,1\%$  da massa da casca de arroz. Resultados similares foram encontrados por Marconcini; Oliveira, (2007); Teng; Lin; Ho, (1997) e Wang *et al.*, (2011).

Assim, por meio da curva da taxa de perda de massa (DTG) é possível identificar três estágios distintos durante a destruição térmica: a perda de água entre 40 - 150°C; a queima de compostos

orgânicos voláteis entre 215 - 350°C - designada de zona ativa da calcinação; e combustão do carbono entre 350 - 615°C - designada como zona passiva. Em geral, a degradação dos compostos orgânicos ocorre para a hemicelulose entre 150 - 350°C, para a celulose entre 275 - 350°C e para a lignina entre 250 - 500°C (MANSARAY; GHALY, 1998; MARKOVSKA; LYUBCHEV, 2007).

Constatou-se que a degradação dos compostos orgânicos presentes na casca de arroz cessa em  $\approx$  480 - 615°C. Por isso, é usual que as temperaturas mínimas empregadas nos processos de calcinação possuam valores entre os 400 e os 500°C. Segundo alguns autores, como Xiong *et al.*, (2009) e Soltani *et al.*, (2015), a CCA obtida é caracterizada como amorfa (mais reativa) à temperaturas inferiores a 800°C e só se cristaliza à temperaturas superiores a 900°C.

## **4.2. Caracterização da Cinza da Casca de Arroz**

### **4.2.1. Difração de Raio-X**

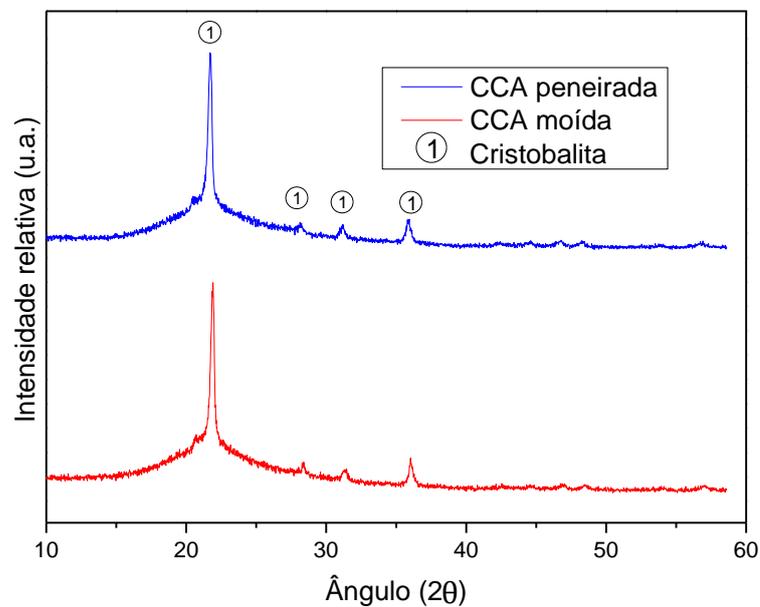
A técnica de difração de raio-X foi utilizada para determinação qualitativa da presença ou não de fases cristalinas presentes nas amostras em estudo, isto é, para obter informações da composição mineralógica das cinzas de casca de arroz e das pastas de cimento. Quanto maior a cristalinidade do material, maior a presença de picos no difratograma. A Figura 31 apresenta a CCA peneirada e moída e a Figura 32 o resultado de DRX da CCA peneirada e moída<sup>6</sup>:

---

<sup>6</sup> Além da CCA peneirada utilizada ao longo de todo o trabalho (tamanhos de partículas < 300  $\mu$ m), realizou-se a moagem da CCA peneirada para verificar se ocorreria alterações significativas na análise DRX (Vide distribuição granulométrica em anexo D).



**Figura 31:** CCA peneirada à esquerda e CCA moída à direita



**Figura 32:** Difratoograma de Raio-X da CCA peneirada e moída  
**Fonte:** Autoria própria

A CCA utilizada nesta pesquisa possui cor preta (Figura 31) e segundo Santos (1997), esta coloração é causada pela queima parcial da casca de arroz, que produz uma cinza com teor de carbono mais elevado; se fosse inteiramente queimada, resultaria em uma cinza de cor mais clara (tons de cinza, branco ou púrpura), cuja cor é fortemente dependente das impurezas presentes e das condições de queima.

Por meio do difratograma apresentado na Figura 32, observa-se que a CCA apresenta um comportamento preponderantemente cristalino. O desvio da linha base entre 15 e 30° indica certo amorfismo da cinza, em conformidade com o observado por Tashima (2006) e Mohseni

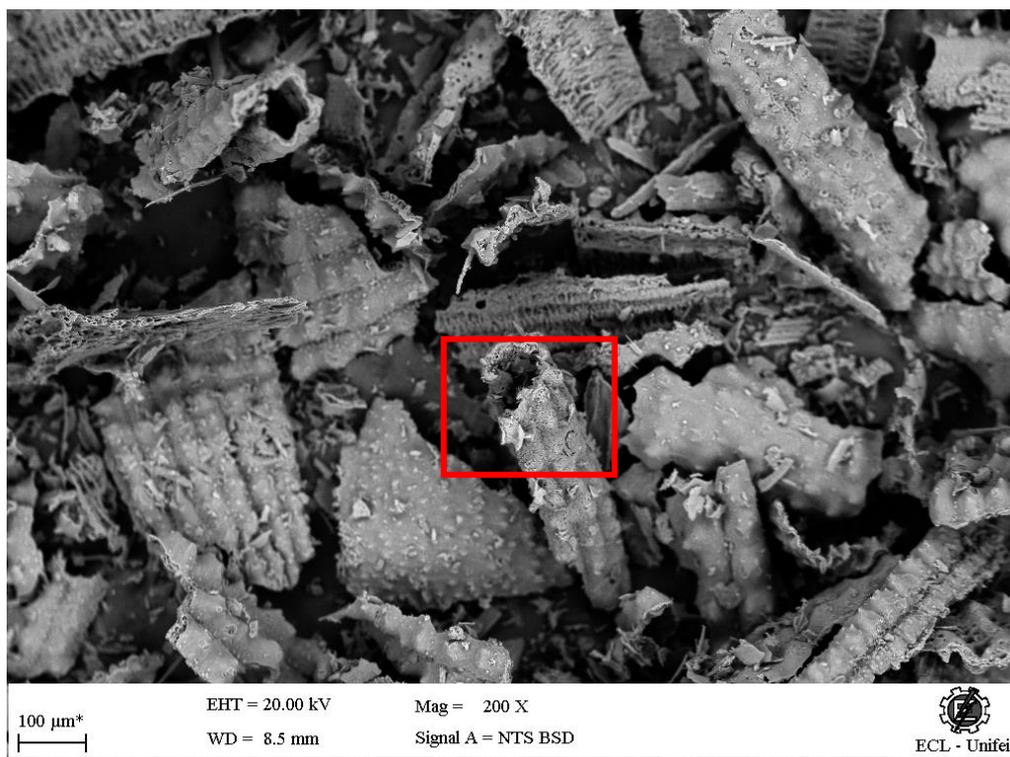
*et al.* (2016). O espectro de DRX da CCA mostra um pico intenso em  $21,76^\circ$  e outros três picos menores em  $28,25^\circ$ , em  $31,2^\circ$  e em aproximadamente  $36^\circ$ , os quais correspondem a cristobalita, aparecendo a formação dessa fase cristalina do material por consequência da provável queima não controlada. Tais picos característicos foram confrontados e identificados com a referência número 01-082-0512. Tal ficha catalográfica de difração de raios-X encontra-se no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Por meio deste difratograma, verifica-se que não há diferenças significativas entre as cinzas de casca de arroz peneirada e moída. Apesar de haver partículas de tamanho superior (entre 150 e  $300\mu\text{m}$  na CCA peneirada), não houve alteração na intensidade dos picos obtidos. Por este motivo, e pelos bons resultados dos ensaios de resistência à compressão exploratórios, optou-se por utilizar a CCA peneirada (Vide Anexo E com os resultados dos traços exploratórios).

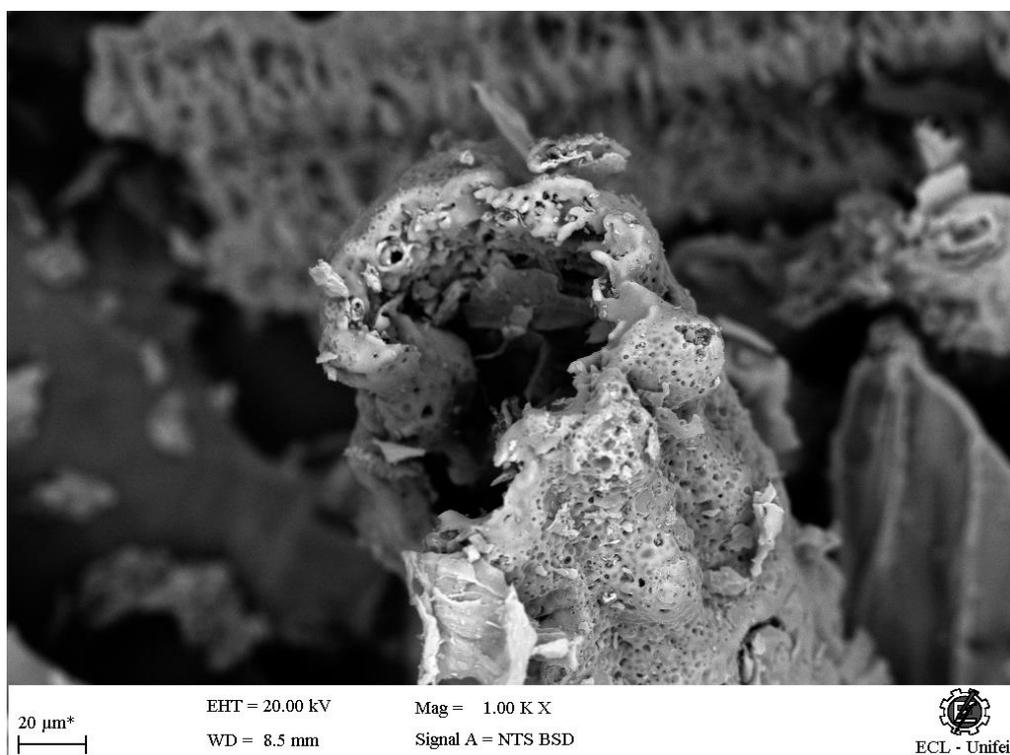
A literatura afirma que a atividade pozolânica da CCA é caracterizada pela sílica amorfa presente em misturas com cimento ou cal; no caso da cinza residual utilizada verifica-se a presença de sílica no estado cristalino, o que compromete o seu emprego como material pozolânico (Vide Anexo F com considerações sobre a caracterização pozolânica). Alguns autores, como Rêgo (2004) e Cordeiro; Filho e Fairbairn (2009) afirmam que a temperatura e o tempo de queima são variáveis importantes para se definir o teor de sílica amorfa e/ou cristalina na cinza de casca de arroz. Como a autora desconhece o processamento da CCA realizado pela empresa não serão feitos comentários a respeito.

#### **4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

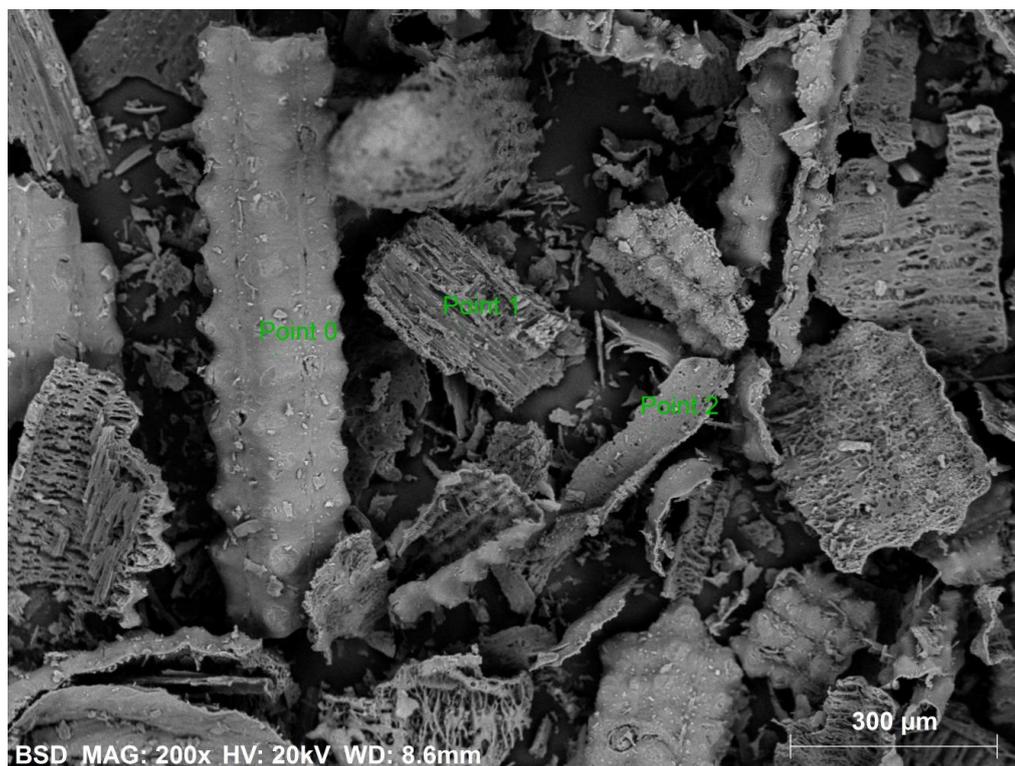
Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas as Figura 33, 34 e 35, que apresentam a morfologia e a estrutura da cinza de casca de arroz peneirada, que foi utilizada nas pastas de cimento:



**Figura 33:** Micrografia da CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura – Ampliação de 200 X.



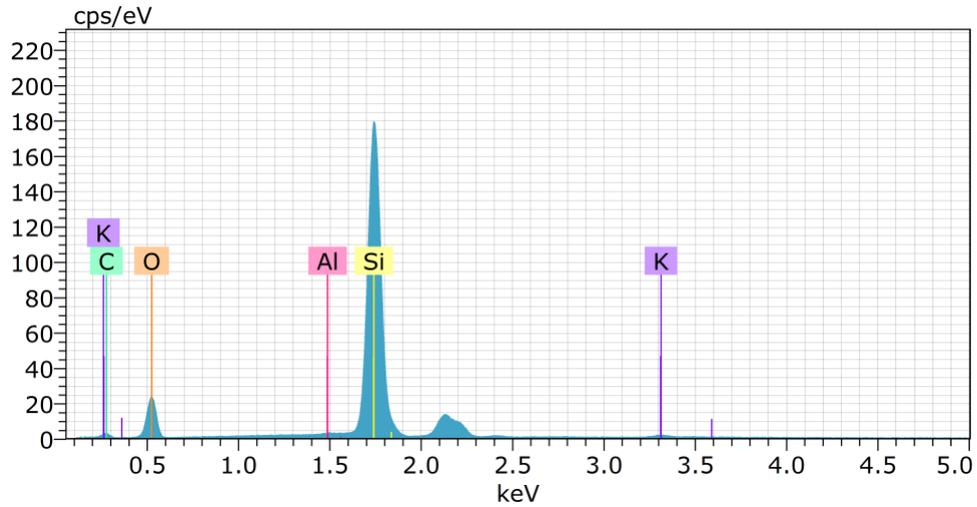
**Figura 34:** Micrografia da CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura – Ampliação de 1000 X.



**Figura 35:** Micrografia da CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura com pontos destacados para análise de composição química EDS – Ampliação de 200 X.

Pode-se dizer que as partículas da CCA empregadas nesta pesquisa são caracterizadas por elementos de formatos e tamanhos diversos, o que também foi observado no trabalho de Mohseni *et al.* (2015). Verifica-se que a CCA possui uma textura muito rugosa e uma estrutura muito porosa, o que leva a uma demanda de água mais elevada – no presente trabalho a relação água/CCA foi de 1,25 (Anexo G). Nota-se também a forma alongada e contorcida das cascas de arroz presentes na amostra de CCA que se assemelha a uma espiga de milho, e isto se deve ao processo de queima (AMICK, 1982).

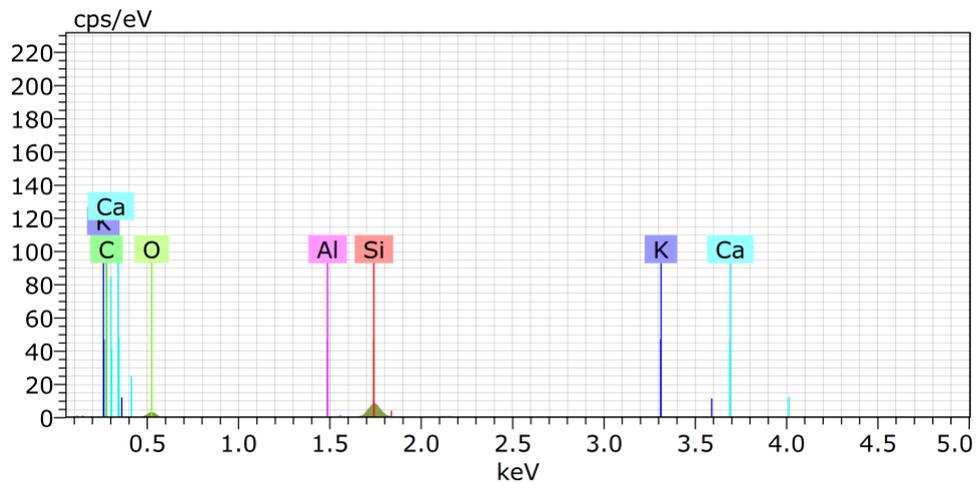
Para a identificação da composição química e confirmação da presença de sílica na composição da CCA, foi usado o detector por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). O espectro apresentado nas Figura 36 à Figura 38 confirmam a presença de SiO<sub>2</sub> na CCA empregada, por meio das concentrações de oxigênio (teores entre 34 a 51%) e o silício (teores entre 27 a 54%). As Tabela 14 à Tabela 16 apresentam a concentração em peso e a concentração atômica dos elementos químicos de cada um dos três pontos destacados na Figura 35:



**Figura 36:** Espectro EDS da Composição química do ponto 0 (parte externa da CCA utilizada)

**Tabela 14:** Resultado de EDS do Ponto 0 da amostra de CCA

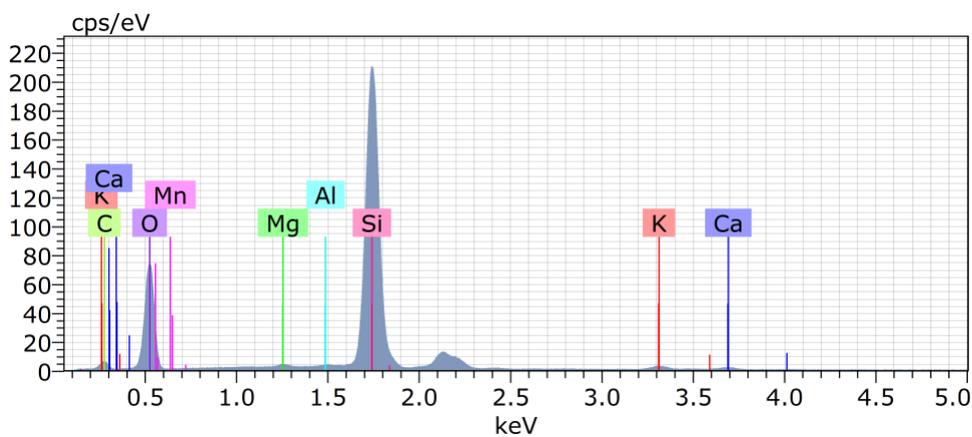
Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Si	53,85	38,34
O	34,32	42,90
C	10,97	18,27
K	0,62	0,32
Al	0,24	0,18
Total	100	100



**Figura 37:** Espectro EDS da Composição química do ponto 1 (parte interna da CCA utilizada)

**Tabela 15:** Resultado de EDS do Ponto 1 da amostra de CCA

Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
O	48,59	53,13
Si	27,28	17
C	18,65	27,17
K	2,25	1,01
Ca	1,86	0,81
Al	1,37	0,89
Total	100	100

**Figura 38:** Espectro EDS da Composição química do ponto 2 (parte externa da CCA utilizada)**Tabela 16:** Resultado de EDS do Ponto 2 da amostra de CCA

Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
O	50,87	60,05
Si	39,18	26,35
C	7,87	12,37
K	0,71	0,34
Mg	0,54	0,42
Ca	0,49	0,23
Al	0,33	0,23
Mn	0,01	0,0
Total	100	100

Nesta última micrografia, verifica-se que os pontos 0 e 2 estão situados na região externa de algumas partículas de casca de arroz presentes na cinza e o ponto 1 está situado na região interna. Conforme pode ser visto na Tabela 14 e Tabela 16, a epiderme externa da CCA possui o maior percentual de sílica, e é notável a presença de ondulação nesta região. Já a epiderme interna possui pequena quantidade de sílica conforme exposto na Tabela 15, em que se observa o esqueleto de sílica e sua estrutura celular e porosa, devido à remoção da lignina e celulose

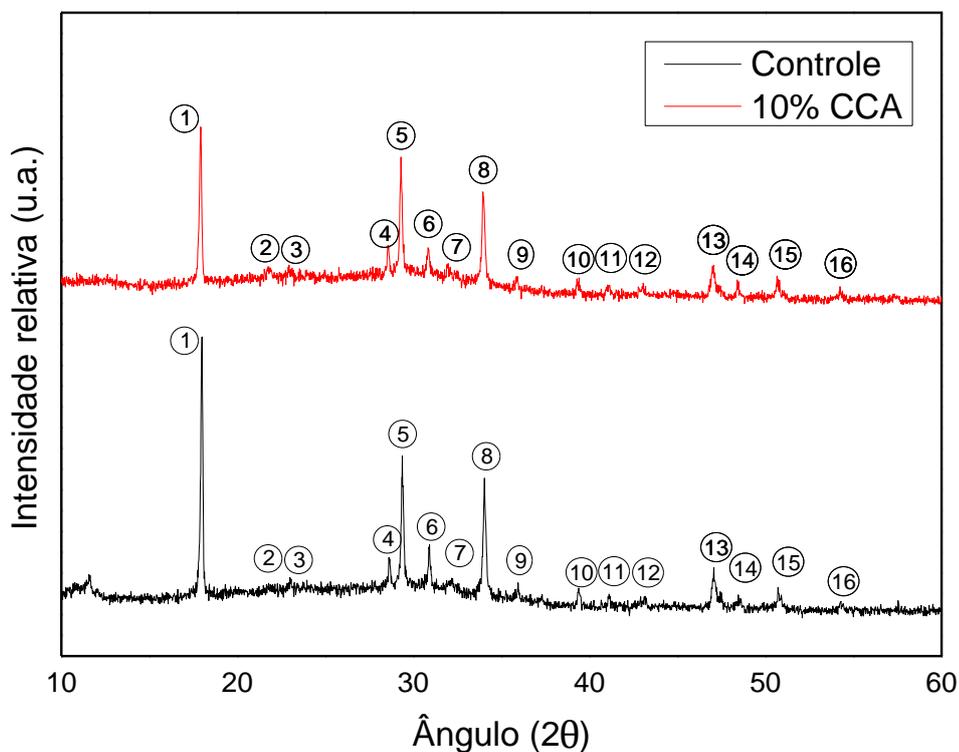
durante a queima, conforme discutido por Della; Kühn; Hotza (2005). Portanto, pode-se dizer que a sílica presente na casca de arroz está localizada principalmente na parte exterior da casca. Esta conclusão está em conformidade com a literatura (WANG et al., 2011; CARVALHO, 2015).

Além da sílica como componente principal, verificou-se a presença de carbono, e outros elementos como alumínio e potássio em ambas as partes da CCA.

### 4.3. Caracterização das pastas cimentícias

#### 4.3.1. Difração de Raio-X

Após o ensaio de ruptura à compressão, as amostras foram fragmentadas em almofariz de porcelana e pistilo. O difratograma da amostra controle e da amostra com 10% de CCA está apresentado na Figura 39. Realizou-se a numeração dos picos obtidos e os mesmos foram identificados de acordo com as fichas catalográficas de raios-X retiradas do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Tabela 17).



**Figura 39:** Difratograma de Raio-X das pastas de cimento controle e pasta de cimento com 10% CCA (após 28 dias de cura).

**Tabela 17:** Identificação dos picos obtidos por difratometria de Raio-X

Pico (n°)	Posição do pico (2 $\theta$ )	Identificação do pico	Ficha catalográfica
1	17,98	Portlandita	00-001-1079
2	21,76	Cristobalita	01-082-0512
3	22,89	Etringita	00-031-0251
4	28,55	Portlandita	00-044-1481
5	29,36	Calcita	00-005-0586
6	30,80	Silicato de cálcio	00-023-1045
7	32,20	Silicato de cálcio	00-023-1045
8	34,06	Portlandita	00-002-0967
9	35,91	Calcita	00-003-0596
10	39,35	Calcita	00-005-0586
11	41,06	Etringita	00-031-0251
12	42,91	Periclase	00-045-0946
13	47,00	Portlandita	00-002-0967
14	48,40	Calcita	00-005-0586
15	50,80	Portlandita	00-002-0967
16	54,16	Portlandita	00-002-0967

A técnica de difração de Raio-X foi utilizada para analisar a diferença de picos entre as amostras controle e amostra com 10% de CCA. Também foi realizada análise DRX de amostras com 5, 10 e 15% de CCA (ANEXO H). Com esta análise foi possível avaliar qualitativamente a atividade pozolânica desencadeada com os teores de CCA colocados na mistura em substituição ao cimento.

Por meio do difratograma, os picos com números 1, 4, 8, 13, 15 e 16 foram identificados como Portlandita (hidróxido de cálcio). O pico de número 2 foi identificado como Cristobalita. Já os picos 3 e 11 foram identificados como Etringita (sulfoaluminato de cálcio). Os picos com as numerações 5, 9, 10 e 14 foram identificados como Calcita (carbonato de cálcio). Os picos com os n°. 6 e 7 foram identificados como Silicato de cálcio e o pico n°. 12 foi identificado como Periclase (óxido de magnésio).

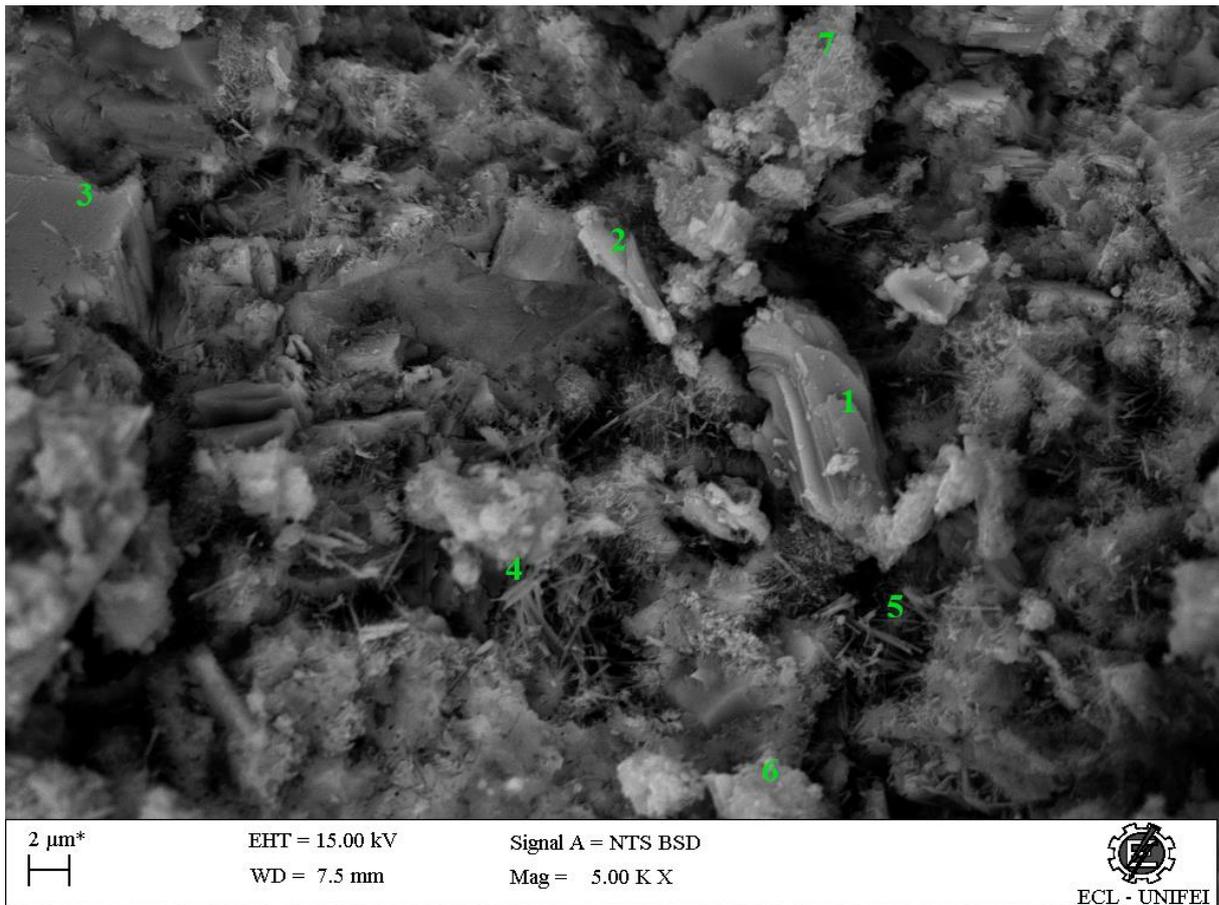
Vale destacar que o pico referente à Cristobalita não foi apontado no software *X'Pert HighScore Plus* para a amostra controle, e foi apenas identificado na Figura 39 à fim de ilustração.

Observa-se que os picos de Portlandita (hidróxido de cálcio) foram reduzidos com a substituição de cimento pela CCA, o que está mais evidente pelos picos 1 e 8. Isto significa que uma parte da CCA utilizada que é reativa reage com o hidróxido, e por isso a intensidade dos picos diminui. Resultados similares foram encontrados por Rêgo (2004).

#### **4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

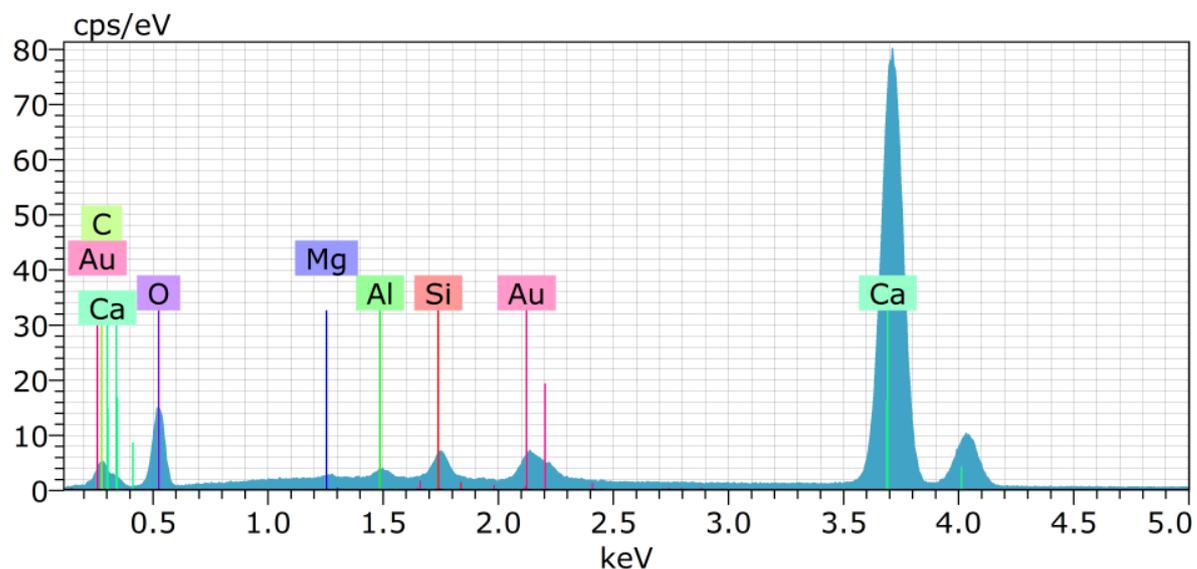
Com base em outros trabalhos que fizeram uso do MEV foi possível verificar alguns compostos nas pastas de cimento deste trabalho. A seguir são mostradas algumas micrografias obtidas de pastas de cimento e cimento/CCA para a visualização dos produtos de hidratação formados com 28 dias de idade, e alguns pontos foram selecionados para a conferência dos elementos químicos presentes pela análise EDS. Trata-se de uma análise qualitativa, já que há a presença de elementos com baixa energia e que são difíceis de ser quantificados por este método. Vale destacar, que devido à heterogeneidade das pastas de cimento, alguns elementos químicos que não fazem parte de determinado produto de hidratação foram também identificados na análise EDS.

Na sequência são apresentadas micrografias de pastas de cimento controle e pastas com 10% de CCA aos 28 dias de idade (Figura 40, Figura 44 e Figura 45), os espectros EDS das composições químicas e as tabelas com a composição química EDS de alguns dos pontos destacados (Tabela 18 - Tabela 24).



**Figura 40:** Micrografia da pasta de cimento controle obtida com a microscopia eletrônica de varredura com pontos destacados para análise de composição química EDS – Ampliação de 5000 X.

A Figura 40 apresenta uma micrografia da pasta de cimento controle obtida por MEV com alguns pontos destacados para análise EDS. Nos pontos 1, 2 e 3 estão apresentados os cristais de portlandita, que têm formato de placas hexagonais. Já nos pontos 4 e 5 estão apresentados a estrutura etringita, que tem formato de agulhas – pequenos filamentos finos. Já nos pontos 6 e 7 estão apresentadas a estrutura CSH, que não possui um formato geométrico definido – formação esponjosa. Foram realizados EDS para verificação da presença dos elementos químicos. Segue o EDS dos pontos 1, 5 e 6:

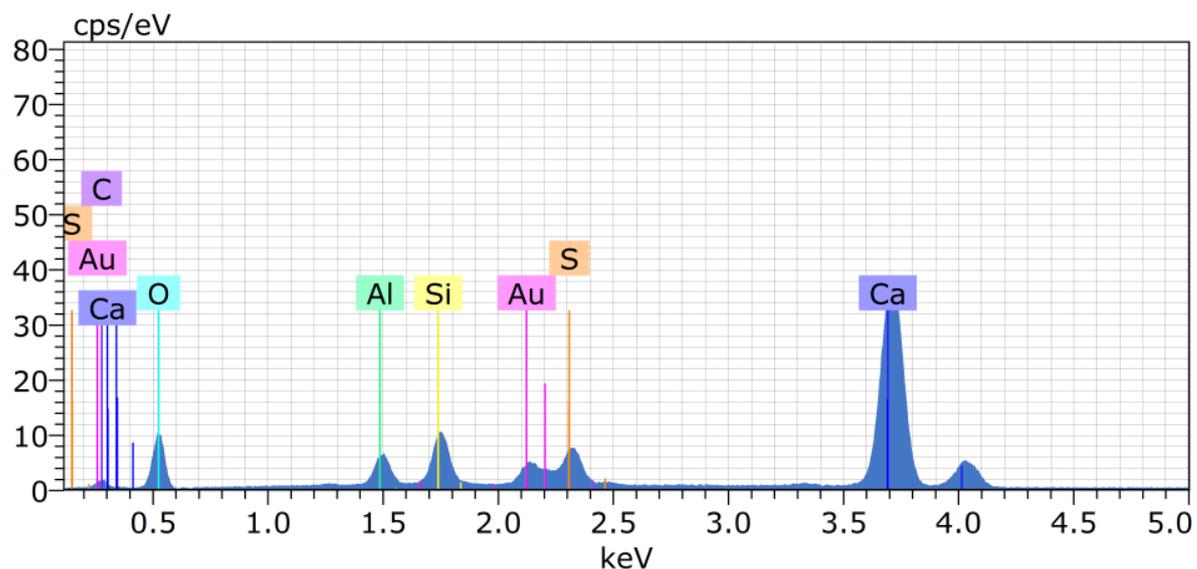


**Figura 41:** Espectro EDS da Composição química do Ponto 1 (Portlandita)

**Tabela 18:** Resultado de EDS do Ponto 1 (Portlandita)

Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Ca	62,97	43,58
O	27,91	48,38
Au	4,72	0,66
C	2,25	5,19
Si	1,43	1,41
Al	0,48	0,5
Mg	0,25	0,29
Total	100	100

Verifica-se que pelos altos valores de cálcio e oxigênio encontrados, que seja a estrutura Portlandita. O ouro identificado foi utilizado para recobrir a amostra. Os demais elementos químicos estão presentes na forma de impurezas.

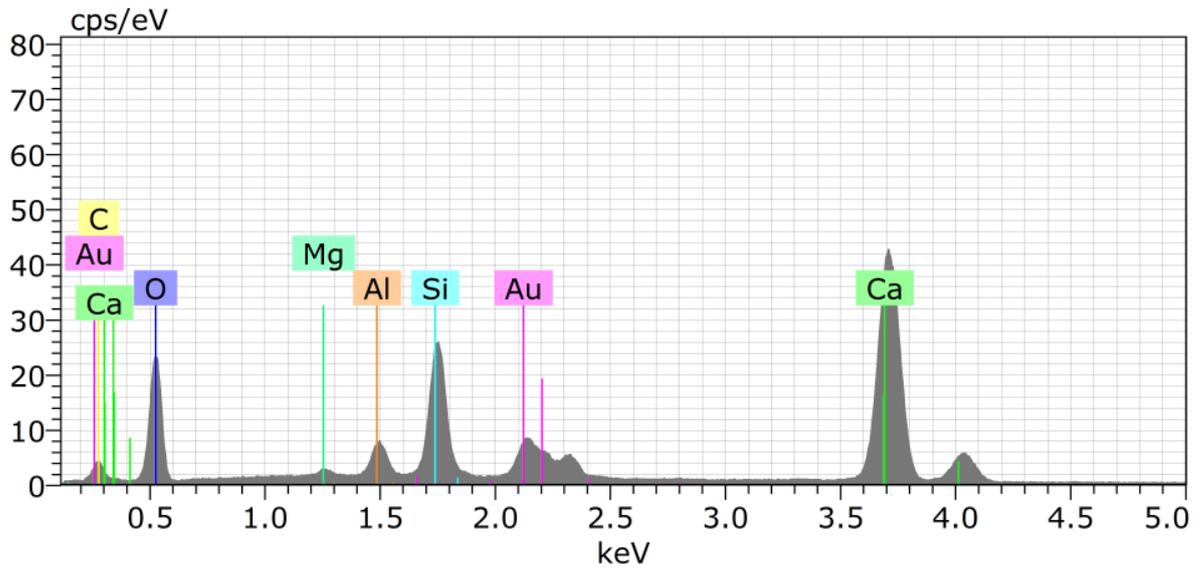


**Figura 42:** Espectro EDS da Composição química do Ponto 5 (Etringita)

**Tabela 19:** Resultado de EDS do Ponto 5 (Etringita)

Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Ca	53,27	36,70
O	27,33	47,17
Au	6	0,84
Si	4,72	4,64
S	4,26	3,67
Al	2,52	2,58
C	1,92	4,41
Total	100	100

Verifica-se que pela presença de cálcio, oxigênio, enxofre e alumínio, que se trata da estrutura Etringita. O ouro identificado foi utilizado para recobrir a amostra. Os demais elementos químicos estão presentes na forma de impurezas.



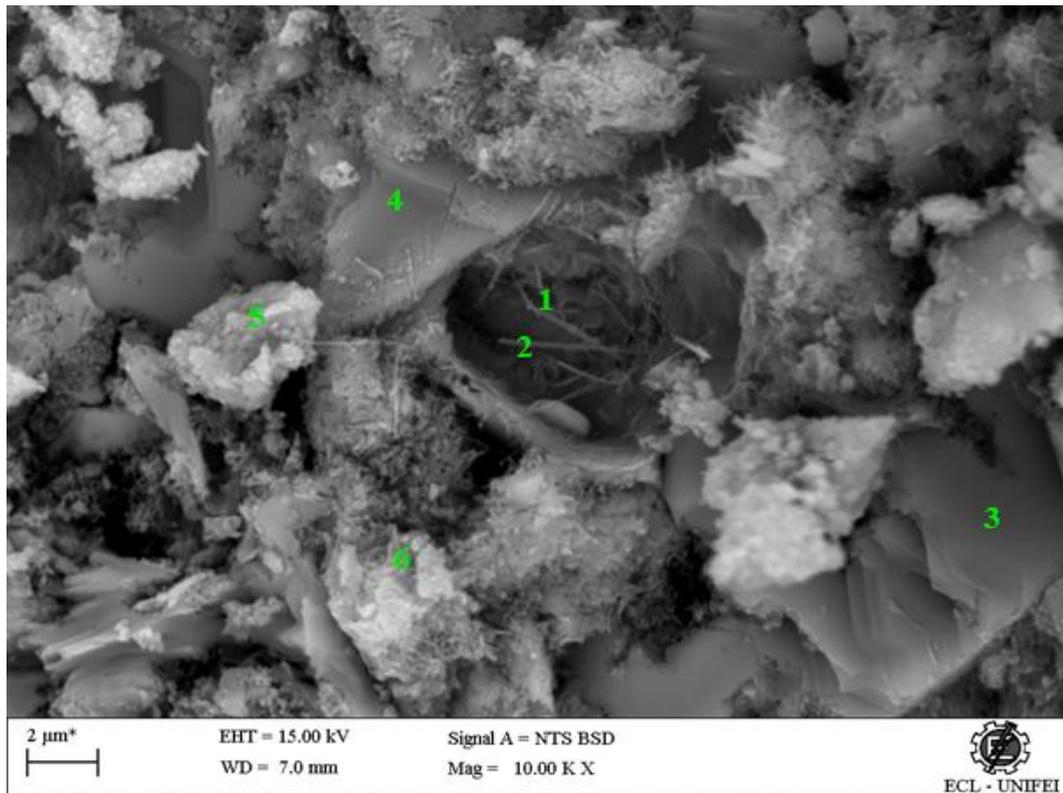
**Figura 43:** Espectro EDS da Composição química do Ponto 6 (CSH)

**Tabela 20:** Resultado de EDS do Ponto 6 (CSH)

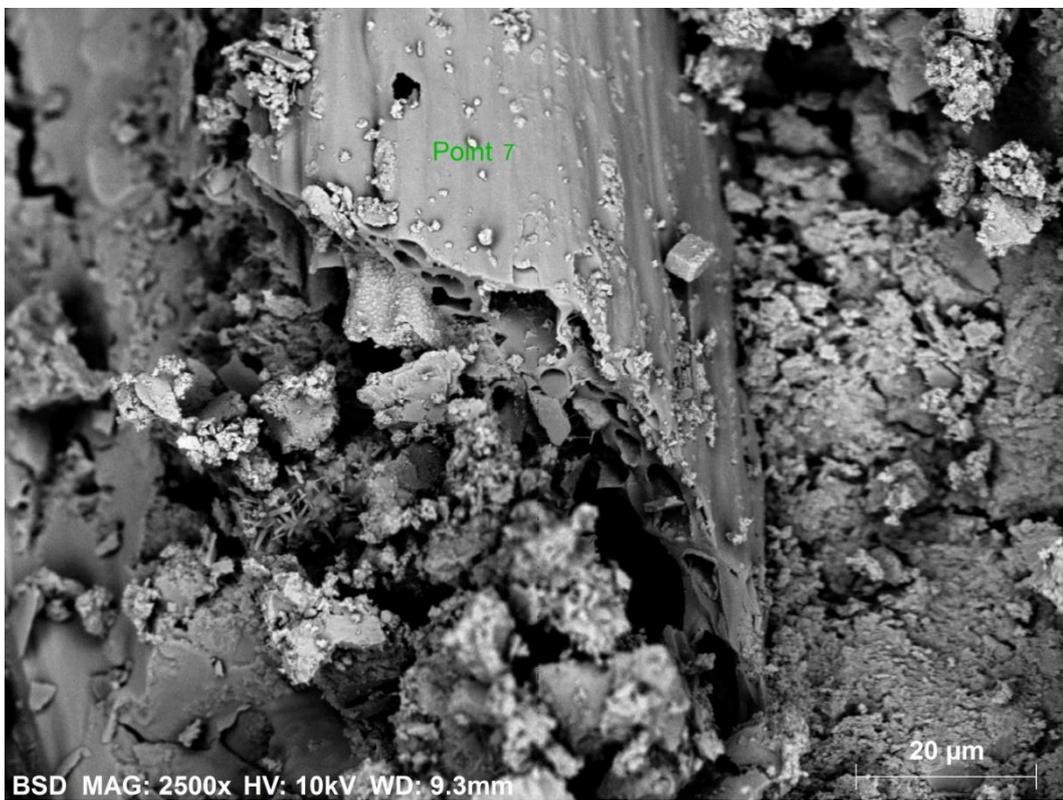
Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Ca	41,75	26,37
O	35,41	56,04
Si	8,87	8,00
Au	8,61	1,11
C	2,93	6,18
Al	2,08	1,95
Mg	0,35	0,36
Total	100	100

Verifica-se que pela presença de cálcio e silício que se trata da estrutura CSH. O ouro identificado foi utilizado para recobrir a amostra. Traços de C, Mg e Al estão presentes na forma de impurezas.

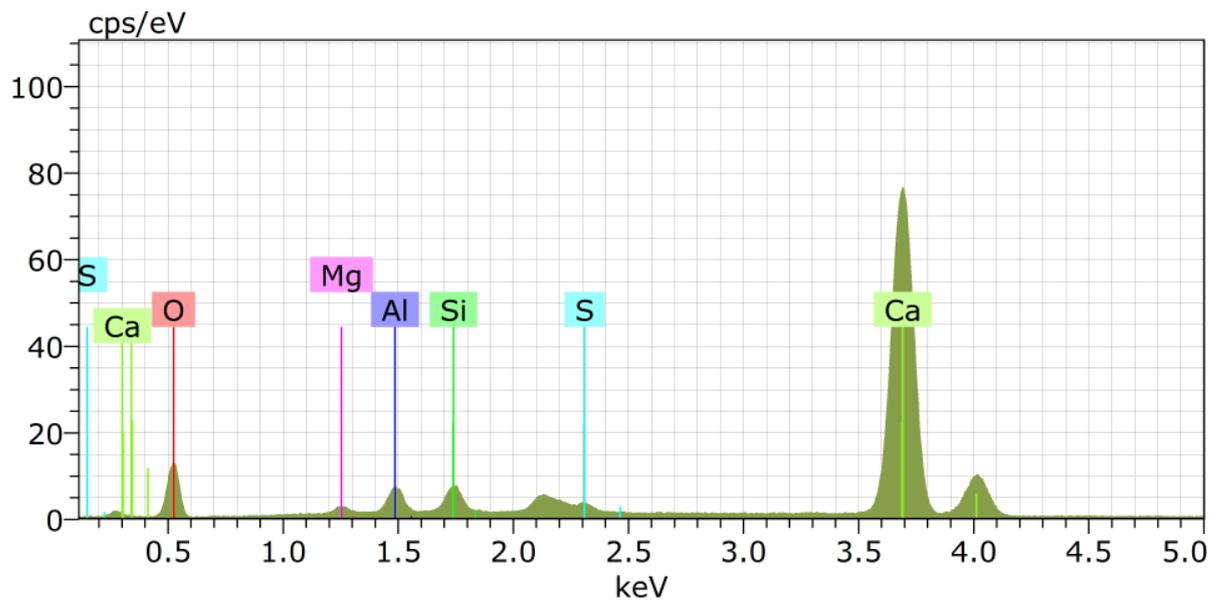
Já da mistura cimento com 10% de CCA as micrografias exibidas na Figura 44 e Figura 45 apresentam nos pontos 1 e 2 a estrutura etringita, nos pontos 3 e 4 a estrutura portlandita e nos pontos 5 e 6 a estrutura CSH. E por último, o ponto 7 apresenta a casca de arroz presente na pasta, que devido à dificuldade de sua localização foi feita a micrografia separadamente dos produtos de hidratação. Foram realizados EDS para verificação da presença dos elementos químicos, com detalhamento dos pontos 2, 4, 6 e 7.



**Figura 44:** Micrografia da pasta de cimento com 10% de CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura com pontos destacados para análise de composição química EDS – Ampliação de 10000 X.



**Figura 45:** Micrografia da pasta de cimento com 10% de CCA obtida com a microscopia eletrônica de varredura com ponto destacado para análise de composição química EDS – Ampliação de 2500 X.

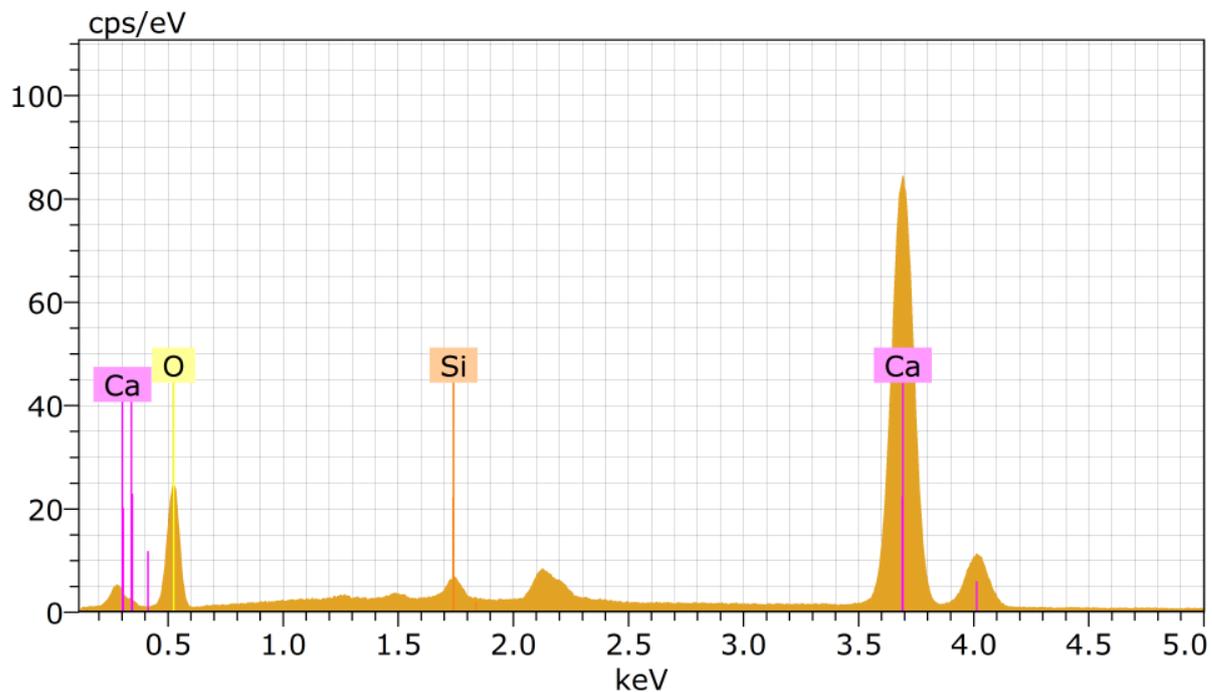


**Figura 46:** Espectro EDS da Composição química do Ponto 2 (Etringita)

**Tabela 21:** Resultado de EDS do Ponto 2 (Etringita)

Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Ca	65,39	44,41
O	30,07	51,17
Si	1,84	1,74
Al	1,72	1,74
S	0,73	0,62
Mg	0,26	0,29
Total	100	100

Verifica-se que pela presença de cálcio, oxigênio, enxofre e alumínio, que se trata da estrutura Etringita. Os demais elementos químicos estão presentes na forma de impurezas.

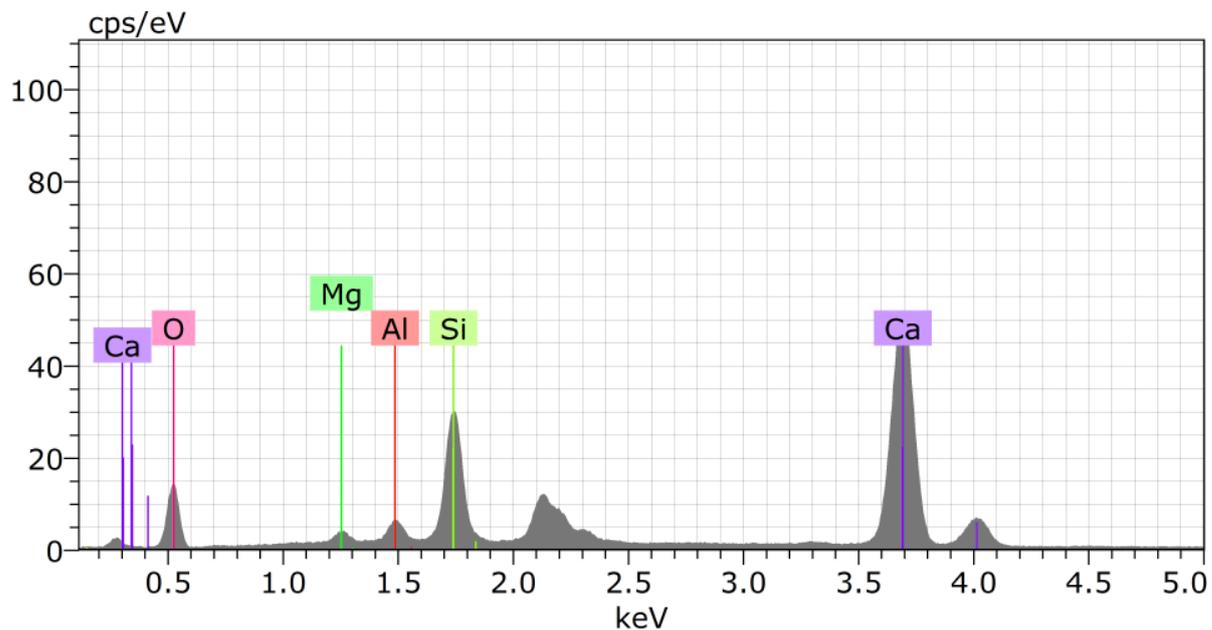


**Figura 47:** Espectro EDS da Composição química do Ponto 4 (Portlandita)

**Tabela 22:** Resultado de EDS do Ponto 4 (Portlandita)

Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Ca	57,83	35,61
O	41,17	63,51
Si	1	0,87
Total	100	100

Verifica-se que pelos altos valores de cálcio e oxigênio encontrados, que seja a estrutura Portlandita.

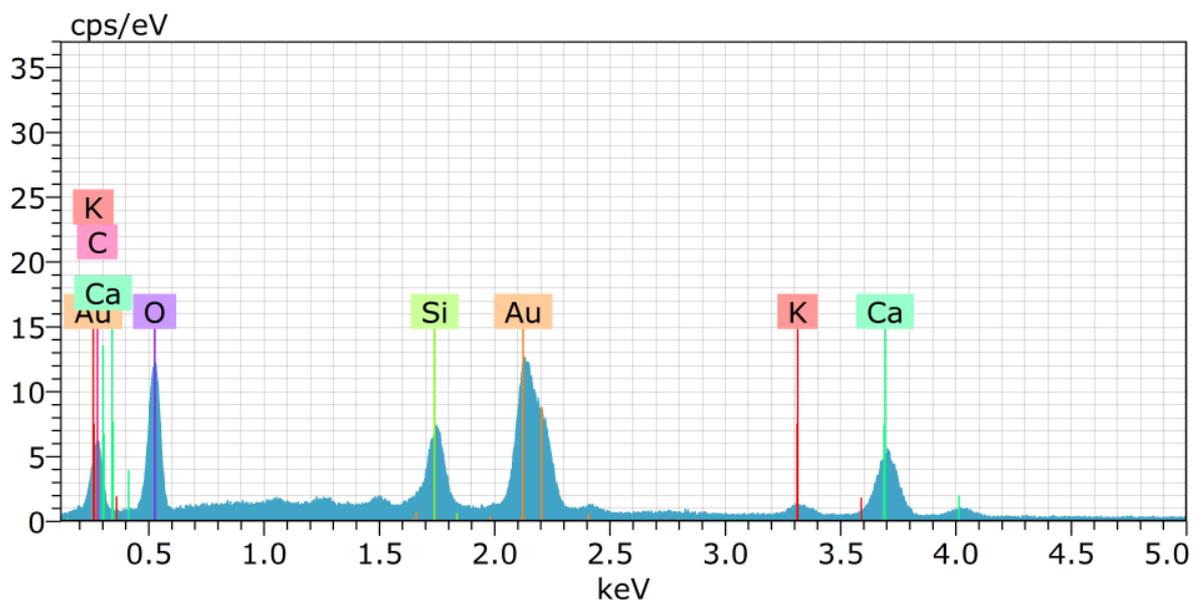


**Figura 48:** Espectro EDS da Composição química do Ponto 6 (CSH)

**Tabela 23:** Resultado de EDS do Ponto 6 (CSH)

Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Ca	53,36	34,20
O	33,27	53,43
Si	11,30	10,34
Al	1,45	1,38
Mg	0,61	0,65
Total	100	100

Verifica-se que pela presença de cálcio e silício que se trata da estrutura CSH. Traços de Mg e Al estão presentes na forma de impurezas.



**Figura 49:** Espectro EDS da Composição química do Ponto 7 (casca de arroz)

**Tabela 24:** Resultado de EDS do Ponto 7 (casca de arroz)

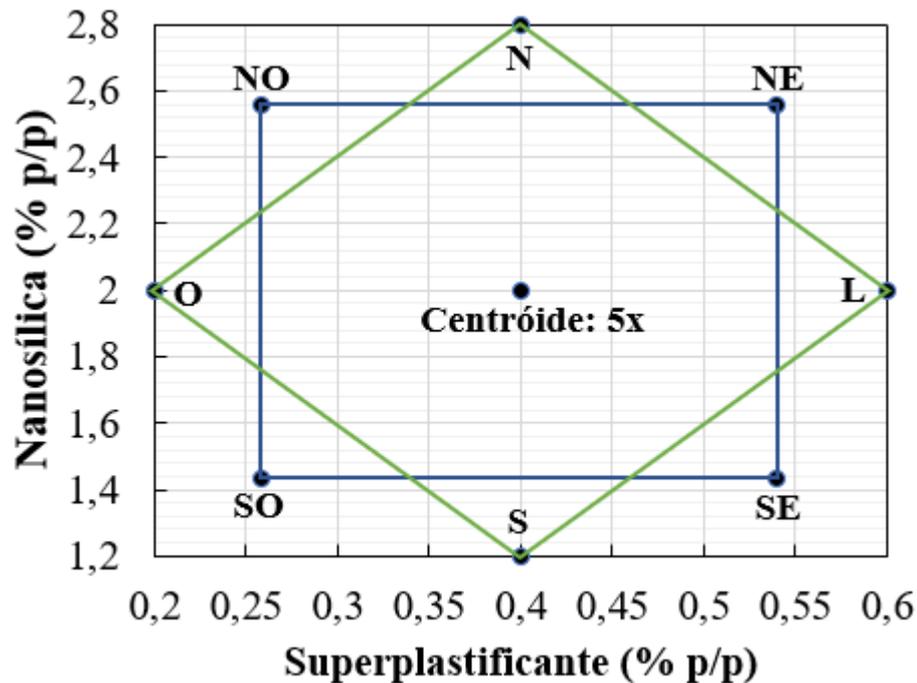
Elemento	Concentração (%)	
	Em peso	Atômica
Au	44,10	8,12
Ca	22,49	20,36
O	17,89	40,58
Si	7,31	9,44
C	6,63	20,04
K	1,57	1,46
Total	100	100

Verificou-se a presença de silício e oxigênio que estão presentes na casca de arroz. O ouro identificado foi utilizado para recobrir a amostra. Os demais elementos estão presentes na forma de impurezas.

Nas microestruturas da pasta com 10% de CCA notou-se uma menor presença de cristais Portlandita, tendo sido mais difícil sua localização. Provavelmente, porque houve consumo de hidróxido de cálcio, desencadeado pela atividade pozolânica da porção de CCA reativa, o que corrobora com o observado nos resultados de difração de raios X vistos na seção anterior.

#### 4.4. Planejamento experimental estatístico

Por meio da análise estatística foi possível otimizar o teor de superplastificante (aditivo 1) e da nanosílica (aditivo 2) de acordo com a aplicação desejada, que no presente estudo é obter uma pasta com boa trabalhabilidade, baixa viscosidade plástica e com razoável tensão de escoamento, e avaliar seus efeitos sobre as propriedades reológicas e mecânicas das misturas cimento/CCA. A Figura 50 exibe o diagrama gerado pelo planejamento experimental:



**Figura 50:** Planejamento experimental das pastas de cimento com CCA, com os pontos de dosagens realizados

A Tabela 25 apresenta a numeração das amostras realizadas, a sequência de realização dessas misturas, a combinação de dosagens de SP e NS em percentual sobre a massa total de cimento e CCA, e em gramas, e seus pontos cardiais:

(Espaço intencionalmente deixado em branco).

**Tabela 25:** Numeração das amostras, sequência de realização da amostra controle e das 13 amostras cimento/CCA aditivadas, com quintuplicata no ponto central, e seus pontos cardeais

<b>Amostra (nº)</b>	<b>ID na Sequência de preparo das amostras</b>	<b>Aditivo 1 (% p/p)</b>	<b>Aditivo 2 (% p/p)</b>	<b>Aditivo 1 (g)</b>	<b>Aditivo 2 (g)</b>	<b>Ponto cardinal</b>
0	0	-	-	-	-	Controle
1	2	0,25858	1,43431	7,24	40,16	SO
2	3	0,54142	1,43431	15,16	40,16	SE
3	5	0,25858	2,56569	7,24	71,84	NO
4	6	0,54142	2,56569	15,16	71,84	NE
5	8	0,2	2	5,60	56,00	O
6	10	0,6	2	16,80	56,00	L
7	12	0,4	1,2	11,20	33,60	S
8	11	0,4	2,8	11,20	78,40	N
9	1	0,4	2	11,20	56,00	Central
10	4	0,4	2	11,20	56,00	Central
11	7	0,4	2	11,20	56,00	Central
12	9	0,4	2	11,20	56,00	Central
13	13	0,4	2	11,20	56,00	Central

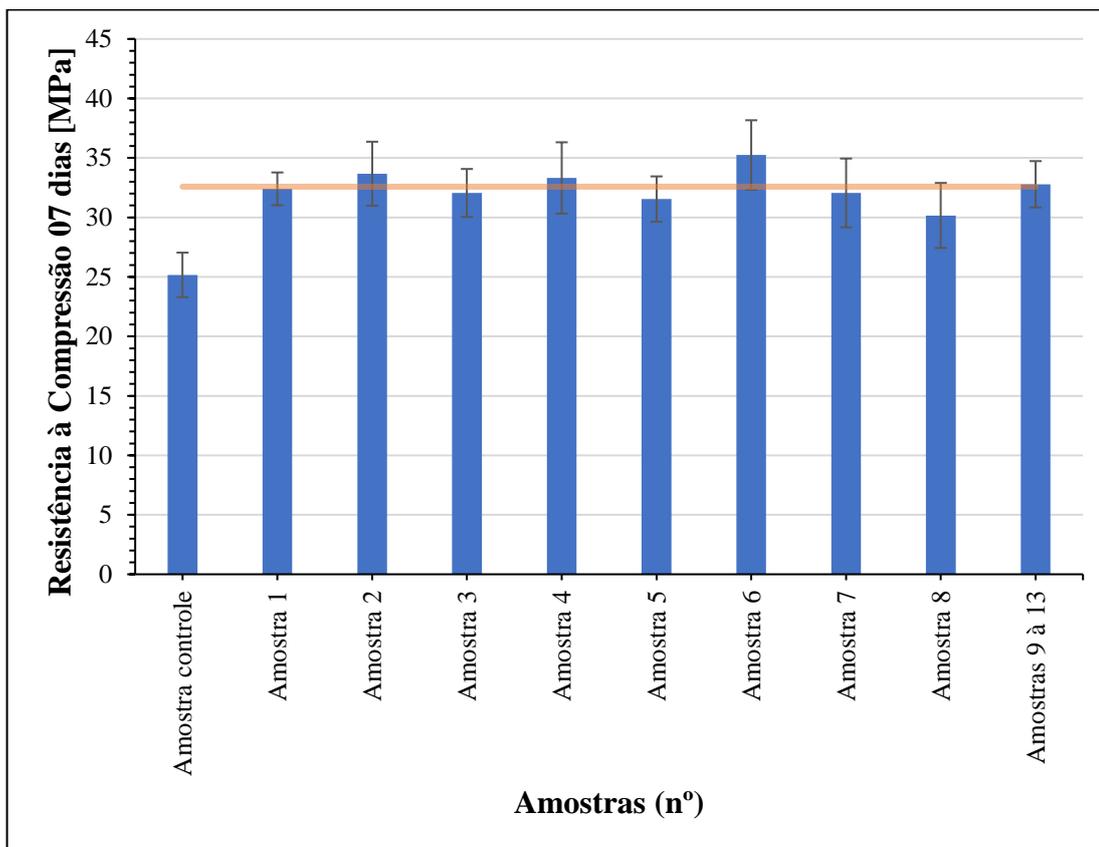
O planejamento dos experimentos foi feito com as dosagens mínimas e máximas, respectivamente, de 0,2% e 0,6% para o aditivo 1 (SP) e de 1,2% e 2,8% para o aditivo 2 (NS). A Figura 50 apresenta a combinação dos teores de SP e NS utilizados.

Observa-se os seguintes pontos:

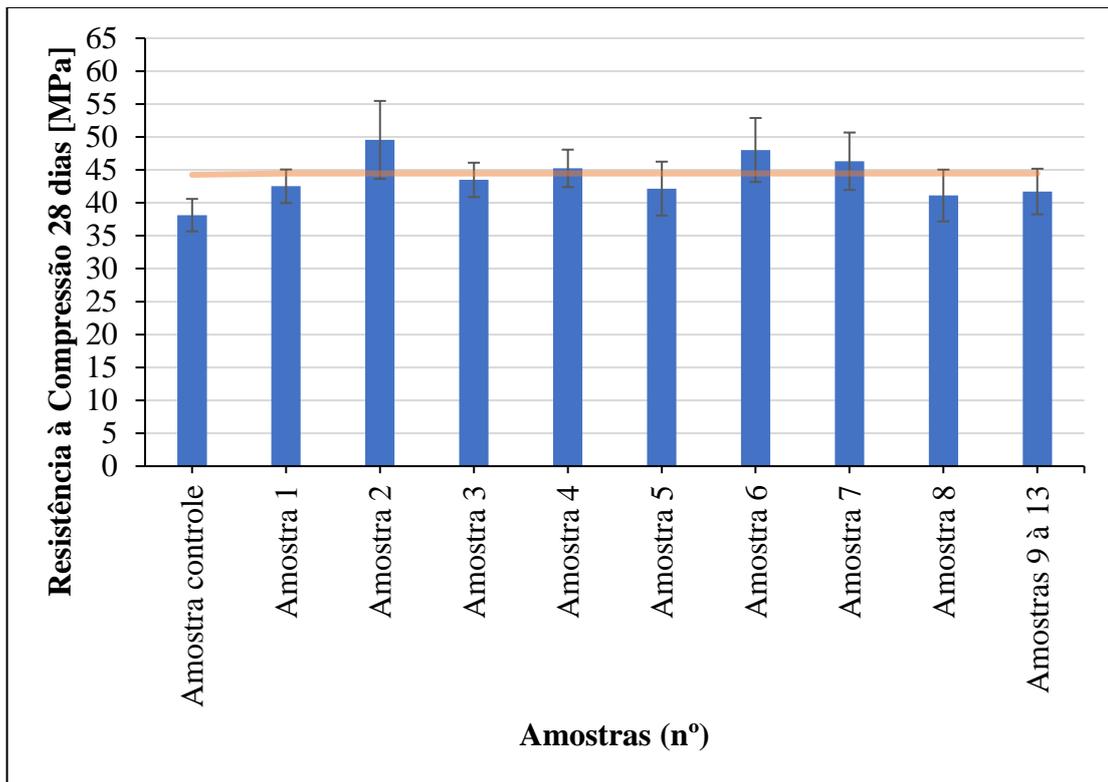
- SO (sudoeste) - dosagem de nível baixo do aditivo 1 e de nível baixo do aditivo 2;
- SE (sudeste) - dosagem de nível alto do aditivo 1 e de nível baixo no aditivo 2;
- NO (noroeste) - dosagem de nível baixo do aditivo 1 e de nível alto do aditivo 2;
- NE (nordeste) - dosagem de nível alto do aditivo 1 e de nível alto do aditivo 2;
- O (oeste) - dosagem de nível mínimo do aditivo 1 e de nível médio do aditivo 2;
- L (Leste) - dosagem de nível máximo do aditivo 1 e de nível médio do aditivo 2;
- S (sul) – dosagem de nível médio do aditivo 1 e de nível mínimo do aditivo 2;
- N (norte) - dosagem de nível médio do aditivo 1 e de nível máximo do aditivo 2;
- CENTRÓIDE (central) – dosagem de nível médio do aditivo 1 e do aditivo 2.

## 4.5. Ensaio de resistência mecânica

A Figura 51 e a Figura 52 apresentam respectivamente, a média dos resultados do ensaio de resistência à compressão de 4 corpos de prova para cada amostra vista na Tabela 25, de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019b) ao final de 07 e 28 dias e o desvio padrão dos resultados em barras de erro:



**Figura 51:** Resistência à Compressão de todas as amostras após 07 dias



**Figura 52:** Resistência à Compressão de todas as amostras após 28 dias

De acordo com os gráficos vistos, a linha com a média da resistência das 13 amostras com aditivos químicos e CCA está contida no interior dos limites do desvio padrão apresentados pelas amostras aditivadas, e apenas a amostra controle (apenas cimento e água) não foi contemplada. Verifica-se, portanto, que os aditivos químicos utilizados não alteraram a resistência das amostras, o que corrobora com o trabalho de Martins (2011). Mas ao se considerar a amostra controle, constata-se que a CCA aumenta a resistência mecânica das amostras. Para garantir que esta conclusão é verdadeira, foi realizado um traço referência (apenas cimento e água) e um traço controle/CCA (90% cimento, 10% CCA e água) com a mesma relação água/cimento = 0,45. Assim, confirmou-se que, de fato, as amostras com CCA apresentam melhores desempenhos mecânicos.

Constata-se que houve um ganho de  $\approx 29,4\%$  na resistência à compressão aos 07 dias e de  $\approx 16,06\%$  devido à substituição de 10% cimento pela CCA. Resultados similares foram encontrados na literatura:

No trabalho de Andrade (2017), as pastas de cimento realizadas com 10% de CCA apresentaram os maiores resultados de resistência à compressão, sendo que, a mistura com 10% de CCA e

3% de nanosílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 7 dias ( $I=134,34$ ), isto é, obteve um ganho de 34,34% em relação ao traço controle. Já aos 28 dias, as misturas com 10% CCA e nanosílica coloidal também apresentaram índice de desempenho maior que 100, sendo que as misturas com 1, 2 e 3% de NS apresentaram respectivamente um ganho de resistência de 7,57%, 18,06% e 31,371% em relação ao traço controle. Este autor observou que as misturas apresentaram aumento de resistência à compressão à medida que se aumentava os teores de substituição de nanosílica coloidal. Já a presente pesquisa não observou comportamento semelhante com a adição de NS. É possível que a concentração de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  da NS empregada nesta pesquisa não esteja bem distribuída em seu meio aquoso. As partículas de nanosílica podem não ter sido bem dispersas na mistura, uma vez que o maior teor de nanosílica foi dispersa por um teor intermediário de aditivo, ou mesmo os teores maiores considerados podem não ter sido suficientes para sua completa dispersão. Além disso, possivelmente se trata de fornecedores diferentes de NS, com provável diferença na qualidade da dispersão aquosa.

Na pesquisa de Alves *et al.* (2018), as argamassas realizadas com 10% de CCA apresentaram os maiores valores de resistência à compressão aos 28 dias, com um ganho de resistência de 13,13% em relação ao traço de argamassa controle.

A pesquisa de Zahedi; Ramezaniapour e Ramezaniapour (2015) constatou um aumento na resistência à compressão de argamassas com 10% e 15% de CCA de  $\approx 2,9\%$  e 13,5%, respectivamente, em relação à referência. Porém, devido à reatividade lenta das partículas de CCA empregada, a melhora na resistência à compressão em relação à mistura de referência, só foi observada aos 90 dias. Os teores 5% e 20% de CCA diminuíram a resistência à compressão das argamassas. A presente pesquisa também observou piora na resistência à compressão com o teor de 5% de CCA (Anexo E).

Pode-se dizer que embora a CCA utilizada nesta pesquisa não possua uma granulometria ideal conforme discutido no Anexo F, conclui-se pela viabilidade técnica de aplicação de CCA em conjunto com os aditivos químicos em substituição parcial ao cimento Portland, já que essas misturas aditivadas alcançaram resistências superiores ao grupo controle.

## 4.6. Ensaio de Funil de Marsh

No ensaio do Funil de Marsh, todas as 14 misturas realizadas foram classificadas como fluxo contínuo, pois todas escoaram de modo uniforme até o fim. Os resultados do tempo de escoamento de cada amostra estão apresentados na Tabela 26:

**Tabela 26:** Tempos de escoamento no Ensaio do Funil de Marsh (s)

<b>Pontos cardiais/colaterais</b>	<b>SP (% p/p)</b>	<b>NS (% p/p)</b>	<b>Tempo de fluxo (s)</b>
Controle	-	-	7,87
SO	0,25858	1,43431	7,86
SE	0,54142	1,43431	5,99
NO	0,25858	2,56569	10,67
NE	0,54142	2,56569	7,48
O	0,2	2	8,55
L	0,6	2	6,39
S	0,4	1,2	6,38
N	0,4	2,8	12,95
Central	0,4	2	7,81
Central	0,4	2	8,33
Central	0,4	2	7,98
Central	0,4	2	8,21
Central	0,4	2	8,26

Observa-se que todas as amostras fluíram muito rapidamente pelo funil, tendo apresentado baixas viscosidades. Verifica-se que a amostra Norte com maior teor de NS apresentou o maior tempo de escoamento (12,95 s), já a amostra Sul com menor teor de NS apresentou o menor tempo de escoamento (6,38 s) dentre as amostras. Isto significa dizer que a NS parece afetar a tensão de escoamento e a viscosidade, já que ao aumentar a NS se aumenta o tempo de escoamento. Em relação à variação de SP, constata-se que conforme se aumenta a dosagem de SP, a viscosidade plástica diminui, e por conseguinte o tempo de escoamento pelo funil.

## 4.7. Ensaio do mini tronco de Kantro

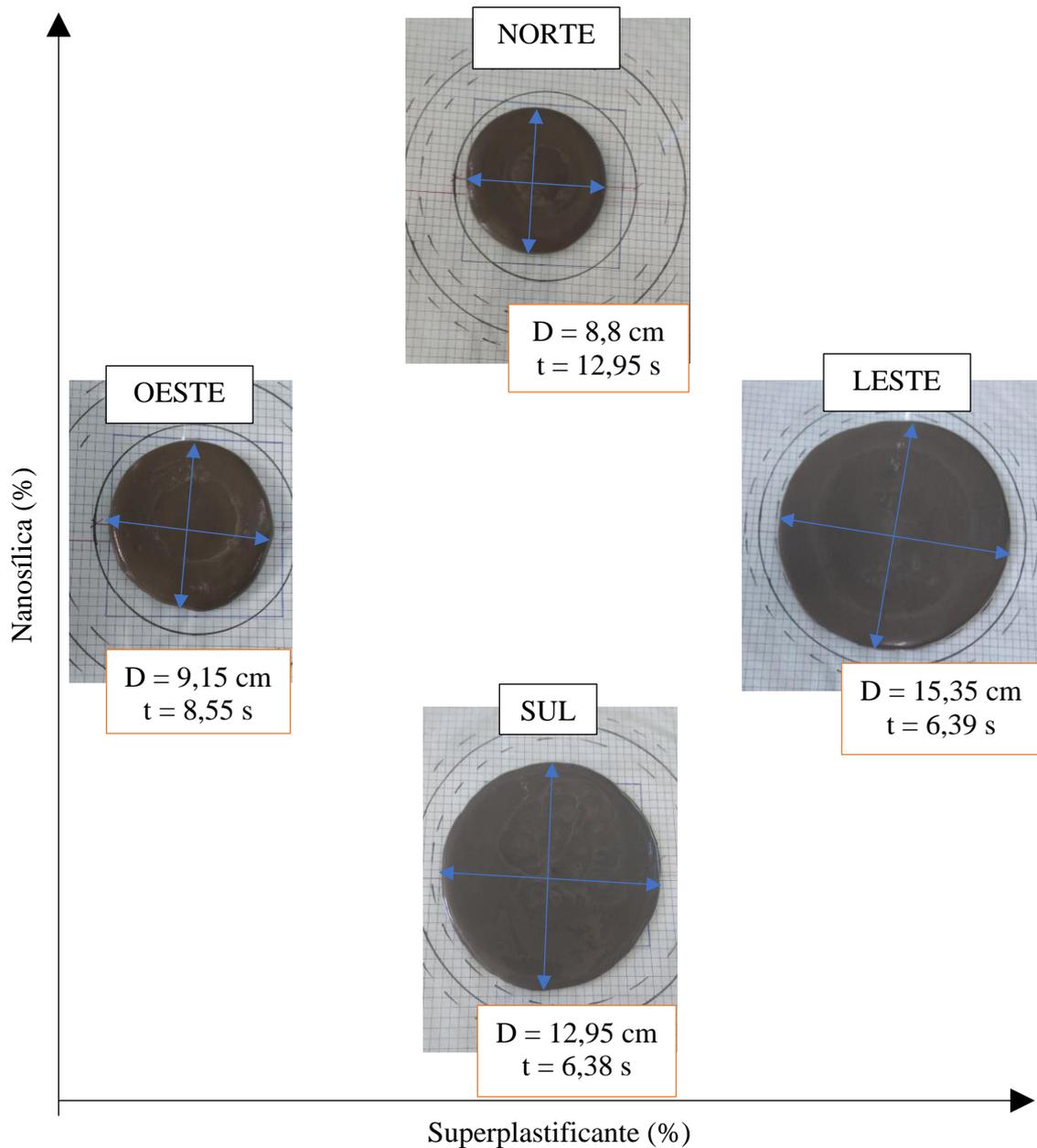
A seguir estão apresentados os resultados dos diâmetros médios de espalhamento obtidos no ensaio do minitronco de Kantro para todas as amostras (Tabela 27).

**Tabela 27:** Diâmetros médios de espalhamento obtidos no Ensaio do Mini Kantro (cm)

<b>Pontos cardeais/colaterais</b>	<b>SP (% p/p)</b>	<b>NS (% p/p)</b>	<b>Diâmetro de espalhamento (mm)</b>
Controle	-	-	112
SO	0,25858	1,43431	98,5
SE	0,54142	1,43431	155
NO	0,25858	2,56569	93
NE	0,54142	2,56569	124,5
O	0,2	2	91,5
L	0,6	2	153,5
S	0,4	1,2	129,5
N	0,4	2,8	88
Central	0,4	2	105,5
Central	0,4	2	104
Central	0,4	2	111
Central	0,4	2	111,5
Central	0,4	2	108

Observa-se que todas as amostras apresentaram fluidez, com diâmetro de espalhamento entre 88 mm a 155 mm, sem nenhuma leitura de abatimento. Verifica-se que a amostra Norte com maior teor de NS apresentou o menor diâmetro de espalhamento = 88 mm com maior consistência, já a amostra Sul com o menor teor de NS apresentou diâmetro de espalhamento = 129,5 mm. Isto significa dizer que a NS parece afetar a tensão de escoamento e a viscosidade, já que ao reduzir a NS se aumenta o diâmetro de espalhamento. Em relação à variação de SP, verifica-se que a amostra Oeste com menor teor de SP apresentou diâmetro de espalhamento = 91,5 mm, já a amostra Leste com maior teor de SP apresentou diâmetro de espalhamento = 153,5 mm (o segundo maior dentre as amostras). Constata-se que conforme se aumenta a dosagem de SP, a viscosidade plástica e a tensão de escoamento diminuem, e por conseguinte ocorre maior espalhamento da pasta de cimento.

A Figura 53 ilustra com os pontos cardeais Norte, Sul, Leste e Oeste, o comportamento reológico, embora rudimentar, das amostras com as informações do diâmetro de espalhamento e tempo de escoamento vistos anteriormente, para facilitar a compreensão de como a combinação dos aditivos químicos afetou essas medidas efetuadas.



**Figura 53:** Diâmetros de espalhamento [D (cm)] e tempos de escoamento pelo Funil de Marsh [t (s)] das amostras Norte, Sul, Leste e Oeste.

A partir da Figura 53, verifica-se que quanto maior o diâmetro de espalhamento, menor o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, conforme o esperado. Observa-se uma tendência de redução do diâmetro de espalhamento conforme se reduz o teor SP e se aumenta o teor de NS.

Já sobre o comportamento dos tempos de escoamento, observa-se uma tendência de redução de tempo conforme se aumenta o teor de SP e se reduz o teor de NS.

Verifica-se, portanto, que a adição de NS altera as propriedades das pastas de cimento em seu estado fresco, sendo que, ao aumentar o teor de NS as misturas apresentaram-se com menor diâmetro de espalhamento e maiores tempo de escoamento. Esse mecanismo de atuação da NS foi relatado por alguns autores como Hou *et al.* (2013) e Khaloo; Mobini; Hosseini (2016), que constataram que a NS exerce forte efeito na trabalhabilidade das misturas, já que quanto maior a quantidade de NS adicionada, menores foram os valores obtidos no espalhamento das argamassas no ensaio da mesa de consistência.

Segundo Khaloo; Mobini; Hosseini (2016) este comportamento pode estar relacionado à elevada área superficial específica das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e a sua tendência de aglomeração, já que tais aglomerados de NS resultam em elevada adsorção e retenção de água de amassamento.

Sobre o emprego de SP, em que se verifica que quanto maior o teor de SP maiores são os diâmetros de espalhamento obtidos e menores os tempos de escoamento pelo Funil, os autores Lowke *et al.* (2010) discutem que o aumento na dosagem de SP leva a uma camada maior de polímero adsorvida e, portanto, há uma redução na força de atração entre as partículas. Isso leva a uma maior dispersão das partículas presentes na pasta de cimento, o que resulta na redução da tensão de escoamento e da viscosidade plástica.

Rêgo (2004) ao estudar a CCA amorfa e cristalina como adição mineral observou que o aumento do teor de substituição de cimento Portland pela cinza da casca de arroz leva a um significativo aumento da consistência das misturas. Resultados com 5, 10 e 15% de CCA dos traços exploratórios estão apresentados no Anexo E e corroboram com a constatação deste autor.

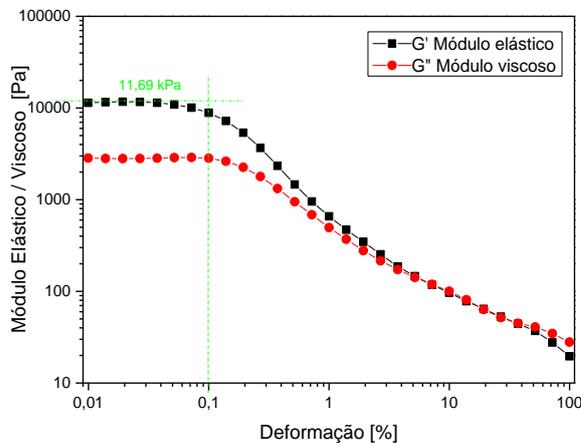
## 4.8. Ensaios de reometria

### 4.8.1. Ensaios de reometria oscilatória

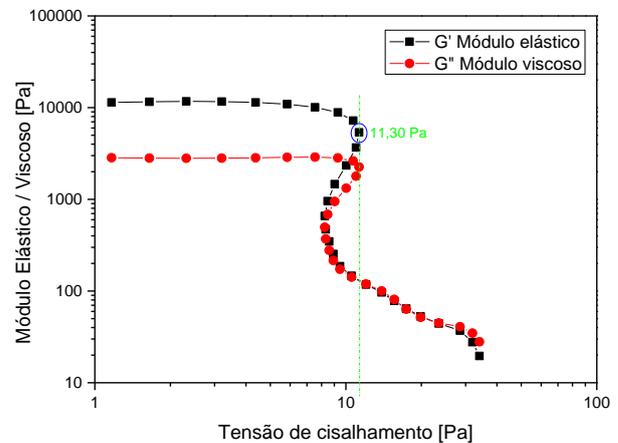
#### 4.8.1.1. Varredura de Amplitude

##### Amostra 0

Os resultados da varredura de amplitude (VA) da amostra referência (sem aditivos químicos e sem CCA) também denominada amostra 0 estão apresentadas nas Figura 54 e Figura 55:



**Figura 54:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 0 (controle).



**Figura 55:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 0 (controle).

Por meio da Figura 54, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é preponderantemente maior que o módulo viscoso ( $G''$ ), e isto significa que o caráter sólido predomina nesta amostra sem adições.

Então, verifica-se que a amostra 0, se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obteve-se valores de  $G' = 11,70$  kPa e  $G'' = 2,80$  kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até aproximadamente 0,1% de deformação.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,006$  J/m<sup>3</sup>:

$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma_{cr} d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 11690 \cdot \left(\frac{0,1}{100}\right)^2$$

$$Ec = 0,006 \frac{J}{m^3}$$

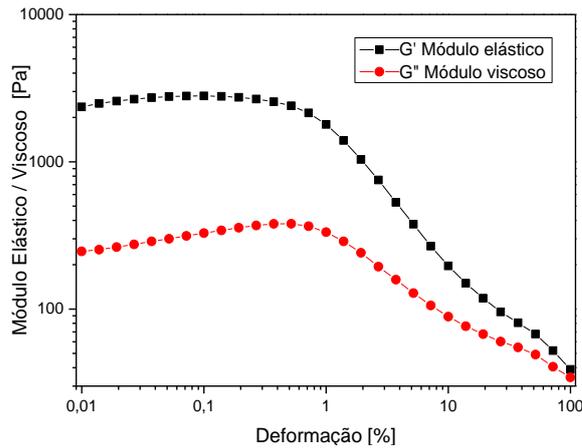
Por meio da Figura 55, obteve-se a tensão de cisalhamento. Ao fim do platô de viscoelasticidade linear, verifica-se uma queda dos módulos, que se deve ao escoamento do fluido. Ao se traçar

uma linha paralela ao eixo y nesta região de queda da viscoelasticidade obtém-se a tensão de escoamento em modo oscilatório.

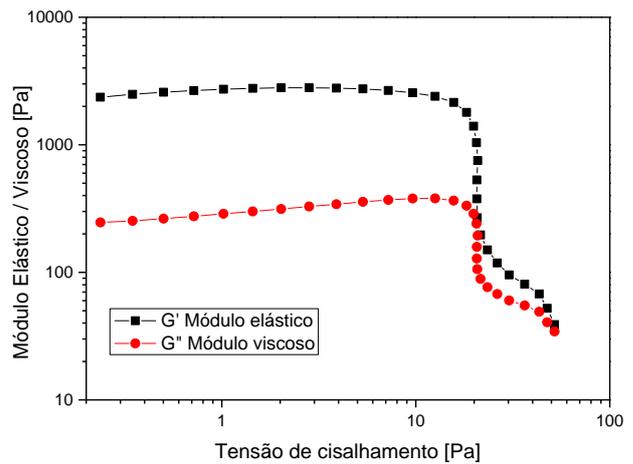
O valor obtido de tensão de escoamento para a amostra 0 (controle) foi de aproximadamente 11,28 Pa.

### Amostra 1

A amostra 1 contém 0,258% do aditivo 1 e 1,434% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto colateral SO - sudoeste. A Figura 56 e a Figura 57 apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 56:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 1.



**Figura 57:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 1.

Por meio da Figura 56, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ) em toda faixa de deformação analisada.

Então, verifica-se que a amostra 1 se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obteve-se valores de  $G' = 2,8$  kPa e  $G'' \approx 300 \pm 50$  Pa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 0,72\%$  de deformação, ligeiramente superior à da amostra controle.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,0726$  J/m<sup>3</sup>:

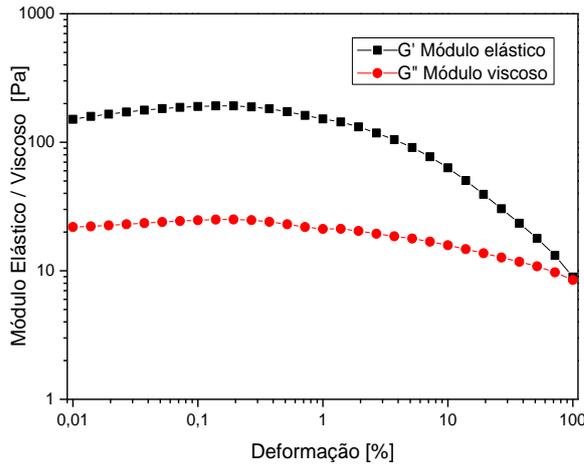
$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 2800 \cdot \left(\frac{0,72}{100}\right)^2$$

$$Ec = 0,0726 \frac{J}{m^3}$$

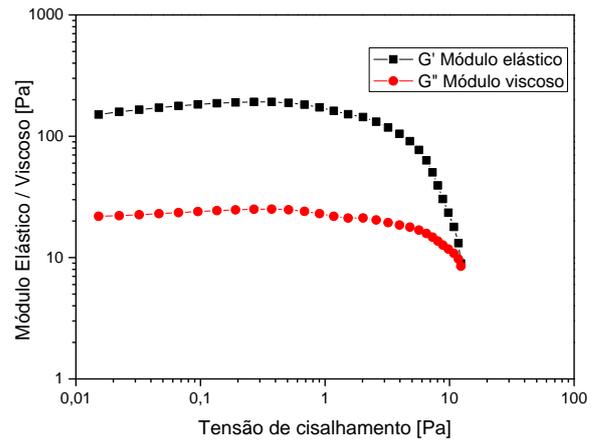
Por meio da Figura 57, obteve-se a tensão de escoamento. Ao fim do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido da tensão de escoamento para a amostra 1 foi de aproximadamente 21 Pa.

## Amostra 2

A amostra 2 contém 0,541% de aditivo 1 e 1,434% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto colateral SE - sudeste. A Figura 58 e a Figura 59 apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 58:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 2.



**Figura 59:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 2.

Por meio da Figura 58, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ) em toda faixa de deformação analisada. Então, verifica-se que a amostra 2 também se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obteve-se valores de  $G' = 0,192$  kPa e  $G'' = 0,023$  kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 2\%$  de deformação. Para encontrar este valor, foi necessário traçar duas retas tangentes, sendo uma sobre a região inicial com maior linearidade e a outra sobre a região de queda dos módulos, e a partir destas assinalar o ponto de interseção entre elas, com a consequente leitura da deformação equivalente, conforme anexo B.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,0384$  J/m<sup>3</sup>:

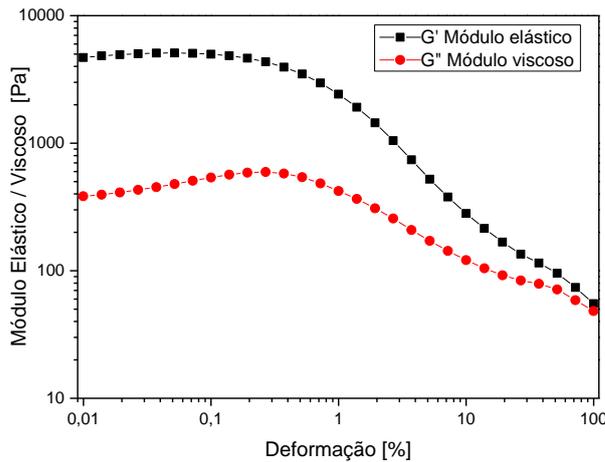
$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma_{cr} d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 192 \cdot \left(\frac{2}{100}\right)^2$$

$$Ec = 0,0384 \frac{J}{m^3}$$

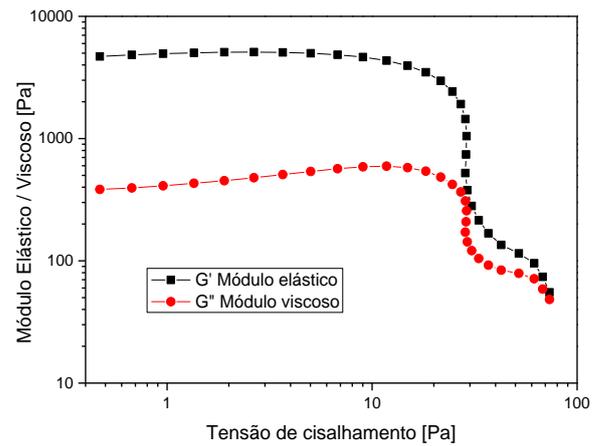
A partir da Figura 59, obteve-se a tensão de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de tensão de escoamento para a amostra 2 foi de  $\approx 4$  Pa. Tal valor foi alcançado por meio do mesmo procedimento supracitado.

### Amostra 3

A amostra 3 foi dosada com 0,258% do aditivo 1 e 2,565% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto colateral NO - noroeste. A Figura 60 e a Figura 61 apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 60:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 3.



**Figura 61:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 3.

Por meio da Figura 60, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ), em toda faixa de deformação analisada. Então, verifica-se que a amostra 3 também se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obteve-se valores de  $G' = 5,1$  kPa e  $G'' = 0,452$  kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 0,5\%$  de deformação.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,0638$  J/m<sup>3</sup>:

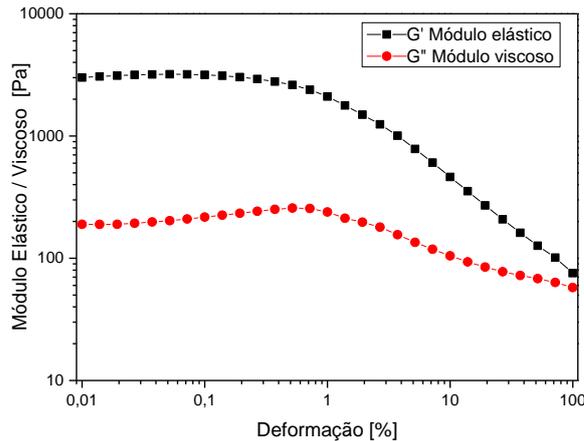
$$E_c = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 5100 \cdot \left(\frac{0,5}{100}\right)^2$$

$$E_c = 0,0638 \frac{J}{m^3}$$

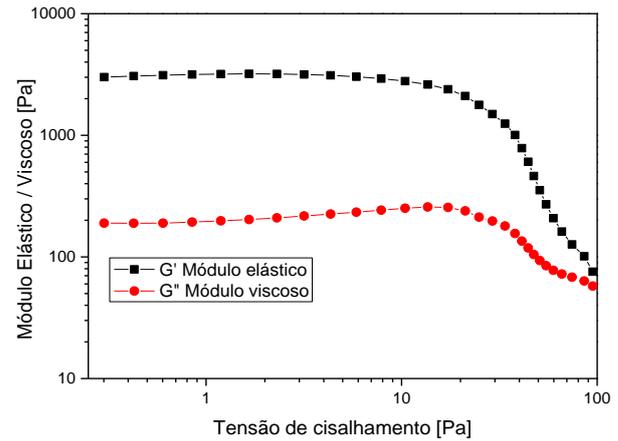
A partir da Figura 61, obteve-se a tensão de escoamento. Ao fim do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido da tensão de escoamento para a amostra 3 foi de  $\approx 29$  Pa. Comparada à amostra 1 que contém a mesma quantidade de aditivo 1 (SP), houve um aumento da tensão de escoamento com o aumento da quantidade de aditivo 2 (NS).

### Amostra 4

A amostra 4 foi dosada com 0,541% do aditivo 1 e 2,565% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto colateral NE - nordeste. A Figura 62 e a Figura 63 apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 62:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 4.



**Figura 63:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 4.

A partir da Figura 62, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ), em toda faixa de deformação analisada. Então, verifica-se que a amostra 4 também se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obteve-se valores de  $G' = 3,20$  kPa e  $G'' = 0,20$  kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 0,85\%$  de deformação.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,1156$  J/m<sup>3</sup>:

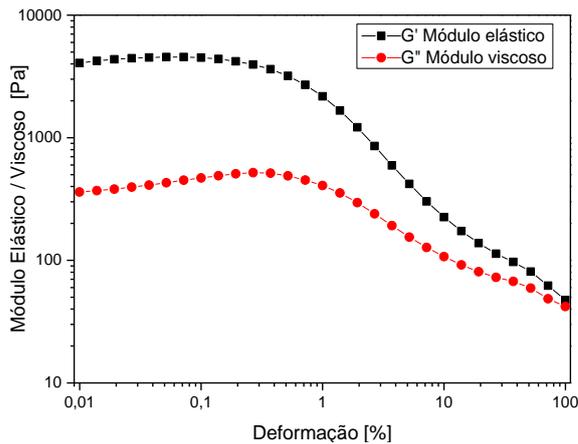
$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 3201 \cdot \left(\frac{0,85}{100}\right)^2$$

$$Ec = 0,1156 \frac{J}{m^3}$$

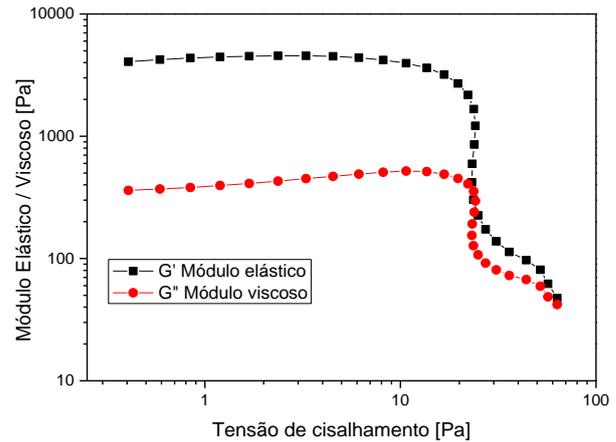
A partir da Figura 63, obteve-se a tensão de escoamento. Ao fim do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido da tensão de escoamento para a amostra 4 foi de  $\approx 30$  Pa – avaliado conforme anexo B. Ao se comparar esta amostra com a amostra 2, que possui mesma quantidade de aditivo 1, observa-se um aumento de tensão de escoamento com o aumento do aditivo 2 (NS).

### Amostra 5

A amostra 5 foi dosada com 0,20% do aditivo 1 e 2% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto cardinal O - oeste. A Figura 64 e a Figura 65 apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 64:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 5.



**Figura 65:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 5.

A partir da Figura 64, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ), em toda faixa de deformação analisada. Então, verifica-se que a amostra 5 também se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obteve-se valores de  $G' = 4,55$  kPa e  $G'' = 0,43$  kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 0,6\%$  de deformação, conforme anexo B.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,0819$  J/m<sup>3</sup>:

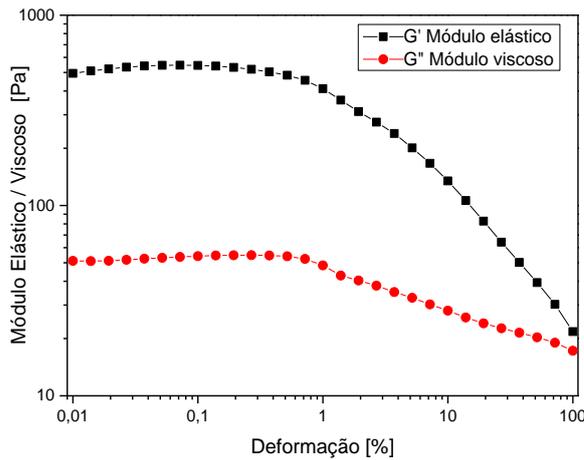
$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 4552 \cdot \left(\frac{0,60}{100}\right)^2$$

$$Ec = 0,0819 \frac{J}{m^3}$$

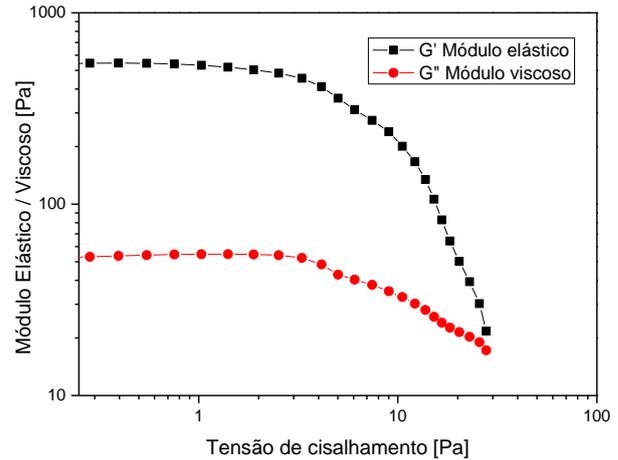
A partir da Figura 65, obteve-se a tensão de escoamento. Ao fim do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de tensão de escoamento para a amostra 5 foi de  $\approx 24$  Pa.

## Amostra 6

A amostra 6 foi dosada com 0,6% do aditivo 1 e 2% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto cardeal L - leste. A Figura 66 e a Figura 67 mostram e apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 66:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 6.



**Figura 67:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 6.

A partir da Figura 66, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ), em toda faixa de deformação analisada. Então, verifica-se que a amostra 6 também se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obteve-se valores de  $G' = 546$  Pa e  $G'' = 54$  Pa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 1,38\%$  de deformação, conforme anexo B.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,052$  J/m<sup>3</sup>:

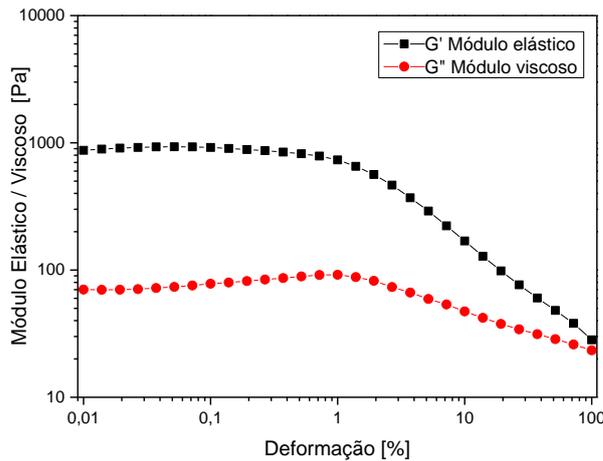
$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma_{cr} d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 546 \cdot \left(\frac{1,38}{100}\right)^2$$

$$Ec = 0,052 \frac{J}{m^3}$$

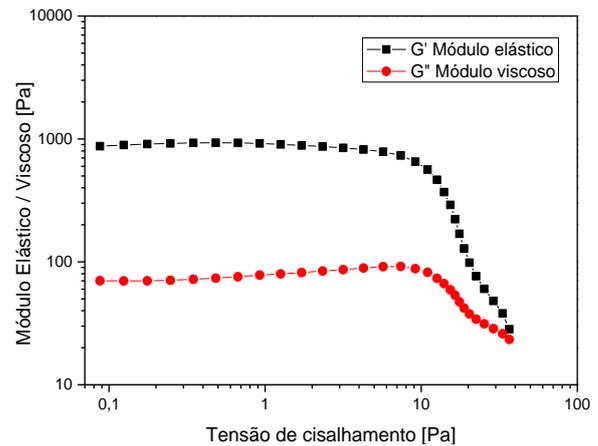
A partir da Figura 67, obteve-se a tensão de escoamento. No final do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de tensão de escoamento para a amostra 6 foi de  $\approx 7,6$  Pa – avaliado conforme anexo B.

### Amostra 7

A amostra 7 foi dosada com 0,40% do aditivo 1 e 1,2% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto cardinal S - sul. A Figura 68 e a Figura 69 apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 68:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 7.



**Figura 69:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 7.

A partir da Figura 68, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ), em quase toda a faixa de deformação. Então, verifica-se que a amostra 7 também se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obtemos valores de  $G' = 930$  Pa e  $G'' = 78$  Pa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 1\%$  de deformação, conforme anexo B.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,0465$  J/m<sup>3</sup>:

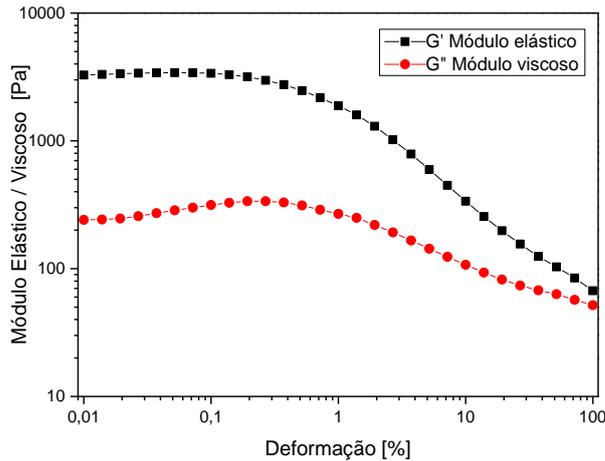
$$E_c = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma_{cr} d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 930 \cdot \left(\frac{1,0}{100}\right)^2$$

$$E_c = 0,0465 \frac{J}{m^3}$$

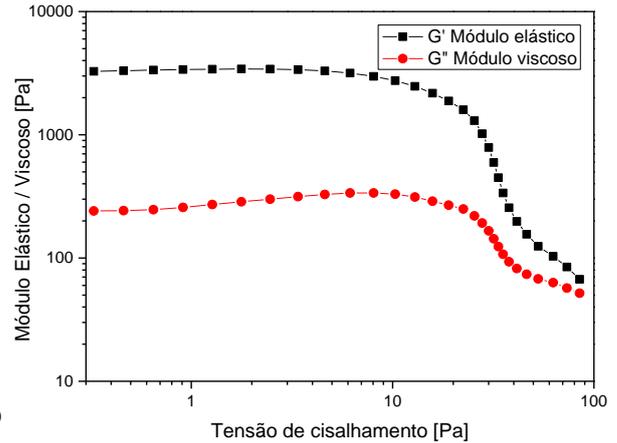
A partir da Figura 69, obteve-se a tensão de escoamento. Ao fim do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de tensão de escoamento para a amostra 7 foi de  $\approx 11$  Pa – avaliado conforme anexo B.

## Amostra 8

A amostra 8 foi dosada com 0,40% do aditivo 1 e 2,8% do aditivo 2, e está identificada na Tabela 8 como ponto cardinal N - norte. A Figura 70 e a Figura 71 apresentam os resultados de uma varredura de amplitude desta amostra:



**Figura 70:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para a amostra 8.



**Figura 71:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para a amostra 8.

A partir da Figura 70, observa-se que o módulo elástico ( $G'$ ) é maior que o módulo viscoso ( $G''$ ), em toda faixa de deformação analisada. Verifica-se que a amostra 8 também se comporta mais como sólida do que como líquida.

Obtemos valores de  $G' = 3,416$  kPa e  $G'' = 0,30$  kPa, na faixa viscoelástica linear que permaneceu até  $\approx 0,70$  % de deformação, conforme anexo B.

O valor da densidade de energia coesiva desta amostra foi de  $0,0837$  J/m<sup>3</sup>:

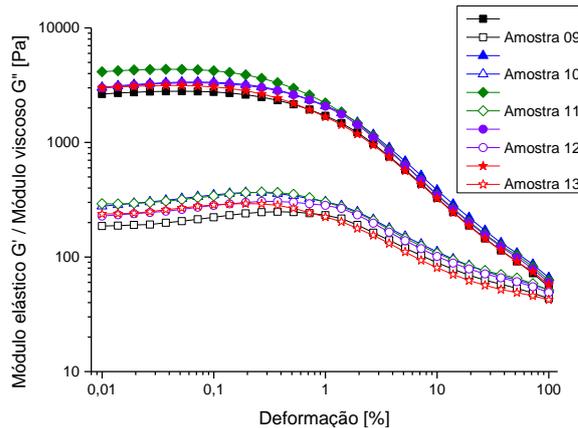
$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma_{cr} d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 = \frac{1}{2} \cdot 3416 \cdot \left(\frac{0,70}{100}\right)^2$$

$$Ec = 0,0837 \frac{J}{m^3}$$

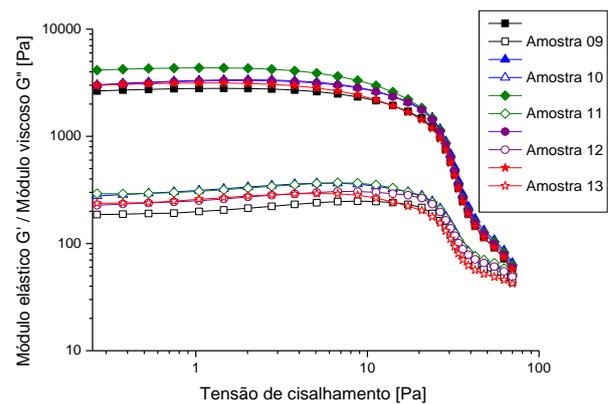
A partir da Figura 71, obteve-se a tensão de escoamento. Ao fim do platô de viscoelasticidade linear, o valor obtido de tensão de escoamento para a amostra 8 é de  $\approx 23$  Pa – avaliado conforme anexo B.

### Amostras 9-13 (Ponto central)

As amostras (réplicas) foram dosadas com 0,40% do aditivo 1 e 2,0% do aditivo. A Figura 72 e a Figura 73 apresentam os resultados das varreduras de amplitude dos pontos centrais:



**Figura 72:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da deformação [%] para as amostras 9 – 13 (quintuplicatas).



**Figura 73:** Curva do módulo elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da tensão de cisalhamento [Pa] para as amostras 9 – 13 (quintuplicatas).

A partir da Figura 72, observa-se que os módulos elásticos ( $G'$ ) são maiores que o módulos viscosos ( $G''$ ) em toda faixa de deformação analisada. Verifica-se que estas amostras se comportam mais como sólidas do que como líquidas.

Os valores obtidos dos módulos elástico e viscoso em uma faixa viscoelástica linear de  $\approx 0,6 - 0,8\%$  de deformação estão representados na Tabela 28, bem como a densidade de energia coesiva de cada amostra. Os valores de tensão de escoamento no final do platô VEL na Figura 73, também estão expressos na Tabela 28.

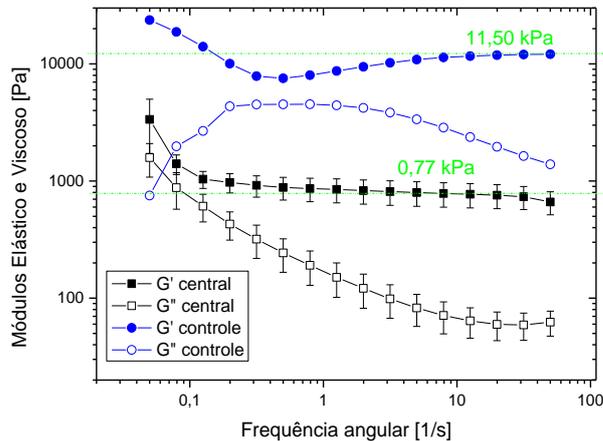
**Tabela 28:** Valores dos módulos elástico e viscoso, deformação crítica, D.E.C e tensão de escoamento das amostras quintuplicatas.

Amostra (n°)	$G'$ (kPa)	$G''$ (kPa)	Deformação crítica (%)	Densidade de energia coesiva – D.E.C ( $J/m^3$ )	Tensão de escoamento (Pa)
09	$\approx 2,80$	$\approx 0,205$	0,8	0,0896	21
10	$\approx 3,366$	$\approx 0,336$	0,7	0,0825	25,30
11	$\approx 4,354$	$\approx 0,329$	0,6	0,0784	25,86
12	$\approx 3,31$	$\approx 0,271$	0,7	0,0858	24,80
13	$\approx 3,144$	$\approx 0,267$	0,65	0,0664	22

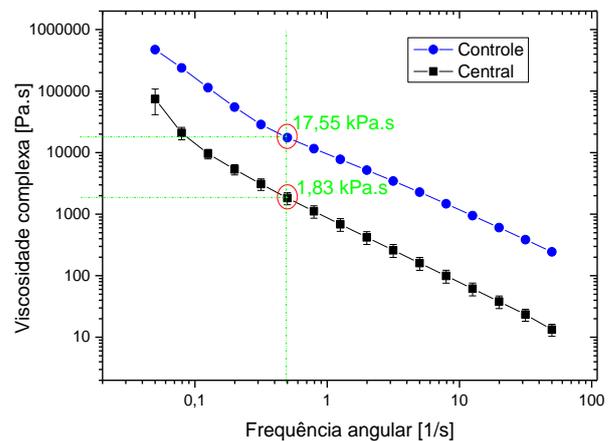
#### 4.8.1.2. Varredura de Frequência

##### Amostra 0 e Amostras do Ponto central (replicatas)

A Figura 74 e a Figura 75 apresentam os resultados de uma varredura de frequência das amostras controle e da média das amostras do ponto central (réplicas). A amostra 0 (controle), sem aditivos químicos e sem CCA - apenas cimento Portland e água, está representada na cor azul. Já as amostras do ponto central (réplicas) foram dosadas com 0,40% do aditivo 1 e 2,0% do aditivo 2, e estão representadas na cor preta, em que os pontos experimentais quadrados são os valores médios e a barra de erro representa o desvio padrão das pastas de cimento.



**Figura 74:** Módulos elástico  $G'$  e viscoso  $G''$  em função da frequência angular [1/s] para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras 9 – 13 do ponto central (quintuplicatas) com as barras de erro (desvio padrão).



**Figura 75:** Viscosidade complexa em função da frequência angular para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras 9 – 13 do ponto central (quintuplicatas) com as barras de erro (desvio padrão).

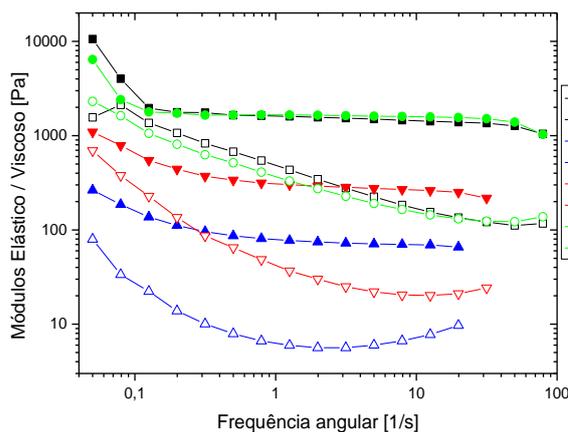
A Figura 74 apresenta o módulo elástico ( $G'$ ) e o módulo viscoso ( $G''$ ), em função da frequência angular, para a amostra controle e para a média de 5 replicatas do ponto central (0,0) vistas na Tabela 8. Observa-se que os módulos elásticos ( $G'$ ) são maiores que o módulos viscosos ( $G''$ ) em toda faixa de frequência analisada. Logo, estas amostras se comportam mais como sólidas do que como líquidas.

Verifica-se que o valor obtido do módulo elástico e viscoso da pasta de cimento controle foi superior à média das pastas de cimento do ponto central. Obteve-se na faixa viscoelástica linear os valores de  $G' = 11,50$  kPa para a amostra controle e  $G' = 0,77$  kPa para a média das amostras do ponto central.

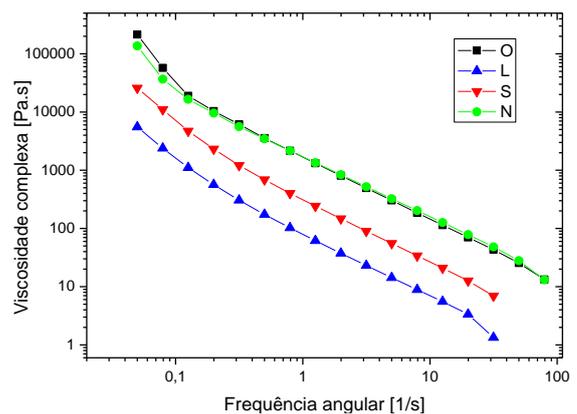
A partir da Figura 75, obteve-se a viscosidade complexa da amostra controle e da média das amostras do ponto central para a frequência angular de  $0,5 \text{ s}^{-1}$ . Constata-se que a viscosidade complexa da pasta de cimento controle foi de  $17.550 \text{ Pa.s}$ , valor quase 10 vezes superior à viscosidade complexa média das pastas de cimento do ponto central, que foi de  $1.830 \text{ Pa.s}$ .

### Amostras dos pontos cardeais e colaterais

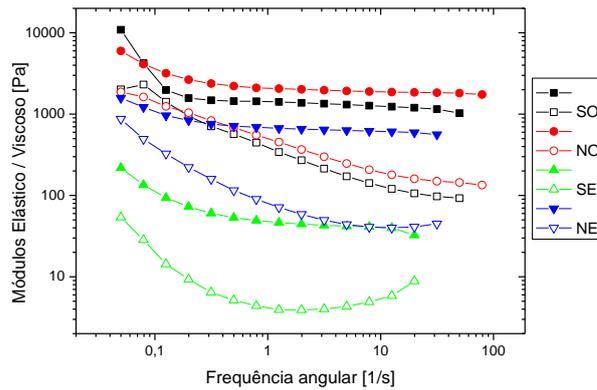
A Figura 76 e a Figura 77 apresentam os resultados de uma varredura de frequência para as pastas de cimento denominadas “tipo de ponto -1” (ou direções cardeais), e a Figura 78 e Figura 79 apresentam as pastas de cimento denominadas “tipo de ponto 1” (direções colaterais), vistas na Tabela 8.



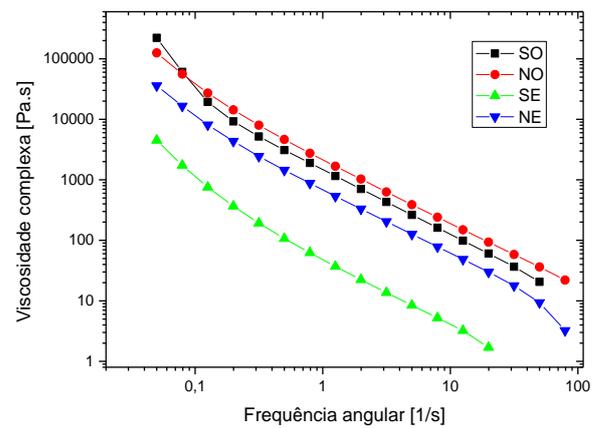
**Figura 76:** Módulos elástico  $G'$  (pontos cheios) e viscoso  $G''$  (pontos abertos) em função da frequência angular  $[1/s]$  para as pastas de cimento “Norte”  $(0, \sqrt{2})$  em verde; “Sul”  $(0, -\sqrt{2})$  em vermelho; “Leste”  $(\sqrt{2}, 0)$  em azul e “Oeste”  $(-\sqrt{2}, 0)$  em preto da Tabela 8.



**Figura 77:** Viscosidade complexa em função da frequência angular para as pastas de cimento “Norte”  $(0, \sqrt{2})$  em verde; “Sul”  $(0, -\sqrt{2})$  em vermelho; “Leste”  $(\sqrt{2}, 0)$  em azul e “Oeste”  $(-\sqrt{2}, 0)$  em preto da Tabela 8.



**Figura 78:** Módulos elástico  $G'$  (pontos cheios) e viscoso  $G''$  (pontos abertos) em função da frequência angular [1/s] para as pastas de cimento “Sudeste” (1, -1) em verde; “Nordeste” (1, 1) em azul; “Sudoeste” (-1, -1) em preto e “Noroeste” (-1,1) em vermelho da Tabela 8.



**Figura 79:** Viscosidade complexa em função da frequência angular para as pastas de cimento “Sudeste” (1, -1) em verde; “Nordeste” (1, 1) em azul; “Sudoeste” (-1, -1) em preto e “Noroeste” (-1,1) em vermelho da Tabela 8.

A Figura 76 apresenta o módulo elástico ( $G'$ ) e o módulo viscoso ( $G''$ ), em função da frequência angular, para as amostras Norte, Sul, Leste e Oeste vistas na Tabela 8. Observa-se que os módulos elásticos ( $G'$ ) são maiores que os módulos viscosos ( $G''$ ) em toda faixa de frequência analisada. Logo, estas amostras se comportam mais como sólidas do que como líquidas.

Verifica-se que os valores obtidos dos módulos elástico e viscoso das pastas de cimento Oeste e Norte foram similares, sendo superiores aos obtidos pelas pastas de cimento Sul e Leste. Obteve-se na faixa viscoelástica linear os valores de  $G' = 1,64$  kPa para a amostra Norte,  $G' = 1,59$  kPa para a amostra Oeste,  $G' = 0,29$  kPa para a amostra Sul e  $G' = 0,074$  kPa para amostra Leste.

Ao analisar a direção Sul até Norte (aumentando apenas NS com quantidade constante de SP), verifica-se um aumento de  $G'$  e da viscosidade complexa. E ao analisar a direção Oeste até Leste (aumentando apenas o SP, com quantidade constante de NS), verifica-se a redução do módulo elástico ( $G'$ ) e da viscosidade complexa.

A partir da Figura 77, obteve-se a viscosidade complexa das amostras dos pontos cardeais - Norte, Sul, Leste e Oeste, que foram respectivamente 3,46 kPa.s; 0,687 kPa.s; 0,173 kPa.s e 3,56 kPa.s para a frequência angular de  $0,5 \text{ s}^{-1}$ . Constata-se que a viscosidade complexa das pastas Norte e Oeste apresentaram valores similares, e isto deve-se possivelmente ao aumento de NS para a amostra N contrabalanceado pelo aumento de SP.

A Figura 78 apresenta o módulo elástico ( $G'$ ) e o módulo viscoso ( $G''$ ), em função da frequência angular, para as amostras Nordeste, Sudeste, Noroeste e Sudoeste vistas na Tabela 8. Observa-se que os módulos elásticos ( $G'$ ) também são maiores que os módulos viscosos ( $G''$ ) em toda

faixa de frequência analisada. Logo, estas amostras também se comportam mais como sólidas do que como líquidas. Obteve-se na faixa viscoelástica linear os valores de  $G' = 1,94$  kPa para a amostra Noroeste,  $G' = 1,3$  kPa para a amostra Sudoeste,  $G' = 0,65$  kPa para a amostra Nordeste e  $G' = 0,046$  kPa para amostra Sudeste.

A partir da Figura 79, obteve-se a viscosidade complexa das amostras dos pontos colaterais - Noroeste, Sudoeste, Nordeste e Sudeste, que foram respectivamente 4,64 kPa.s; 3,11 kPa.s; 1,444 kPa.s e 0,107 kPa.s para a frequência angular de  $0,5 \text{ s}^{-1}$ .

Ao analisar a direção Sudoeste até Noroeste ou Sudeste até Nordeste (aumentando apenas NS com quantidade constante de SP), verifica-se também um aumento de  $G'$  e da viscosidade complexa. E ao analisar a direção Sudoeste até Sudeste ou Noroeste até Nordeste (aumentando apenas o SP, com quantidade constante de NS), verifica-se também a redução do módulo elástico ( $G'$ ) e da viscosidade complexa.

Percebe-se que para baixos teores de SP tanto o módulo elástico, quanto a viscosidade complexa parecem ser pouco afetados pela variação de NS, e para altos teores de SP tanto o módulo elástico, quanto a viscosidade complexa parecem ser muito afetados pela variação de NS.

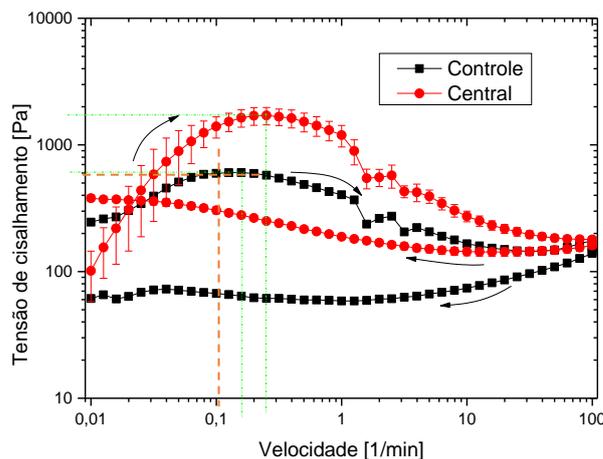
## 4.8.2. Ensaio de reometria rotacional

Após os ensaios em modo oscilatório de varredura de amplitude e varredura de frequência, foram feitas avaliações das propriedades reológicas por reometria em modo rotacional. Obteve-se os resultados de viscosidade e tensão de cisalhamento em função da velocidade angular para uma pasta controle e pastas com 10% de CCA e com diferentes teores de aditivos.

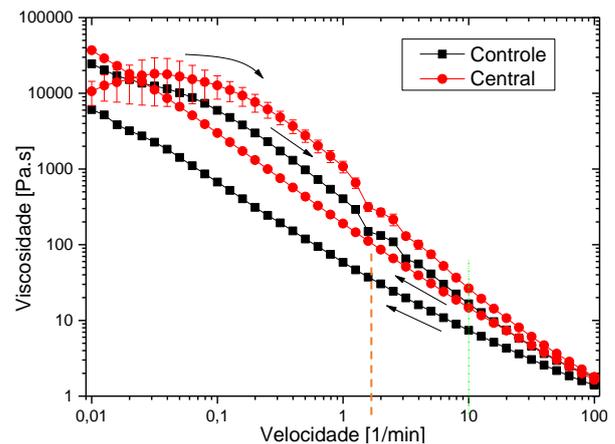
### 4.8.2.1. Curvas de fluxo e curvas de viscosidade

#### Amostra 0 e Amostras do Ponto central (replicatas)

A Figura 80 e a Figura 81 apresentam respectivamente, as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 0 e da média de 4 amostras do ponto central.<sup>7</sup> A amostra 0 foi a amostra controle, sem aditivos químicos e sem CCA, e está representada por pontos experimentais quadrados na cor preta. Já as amostras do ponto central (réplicas) dosadas com 0,40% do aditivo 1 e 2,0% do aditivo 2, estão representadas na cor vermelha, em que os pontos experimentais circulares são os valores médios e a barra de erro representa o desvio padrão das pastas de cimento do ponto central.



**Figura 80:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras do ponto central com as barras de erro (desvio padrão).



**Figura 81:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 0 (controle) e para a média das amostras do ponto central com as barras de erro (desvio padrão).

<sup>7</sup> Foram utilizadas apenas 4 amostras dos pontos centrais para realização da média e desvio padrão, pois uma das 5 amostras apresentou comportamento discrepante em relação às demais, caracterizando-se um outlier.

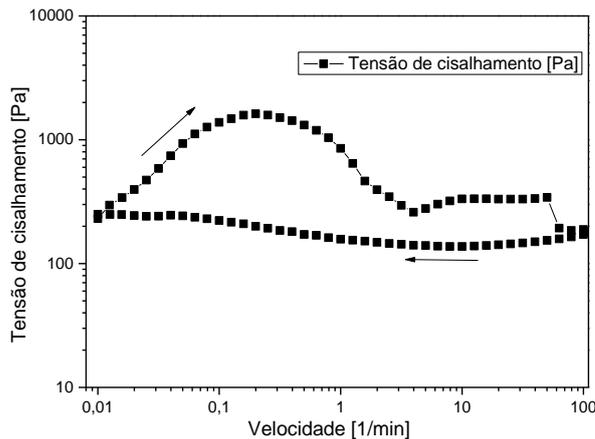
A Figura 80 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou para a amostra controle uma tensão de escoamento mínima  $\tau_{\text{min}} = 61,24$  Pa, uma  $\tau_{\text{esc}} = 604$  Pa e uma área de histerese = 5.834,09 Pa/s, e para a média das amostras do ponto central uma  $\tau_{\text{min}} = 101,41$  Pa, uma  $\tau_{\text{esc}} = 1708$  Pa e uma área de histerese média de aproximadamente 7.057,845 Pa/s. Constata-se pelas curvas de retorno ou de desaceleração, que essas amostras apresentaram comportamento tixotrópico.

Para obtenção da viscosidade plástica das amostras, realizou-se a regressão linear da curva de retorno da Figura 80, em uma faixa de cisalhamento de 50 a  $100 \text{ s}^{-1}$ , conforme exposto no Anexo C. A amostra controle obteve viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,61$  Pa.s e a média da viscosidade plástica das amostras do ponto central foi  $\eta_{\text{plast}} = 0,28$  Pa.s. Os valores das demais amostras estão apresentados na Tabela 30.

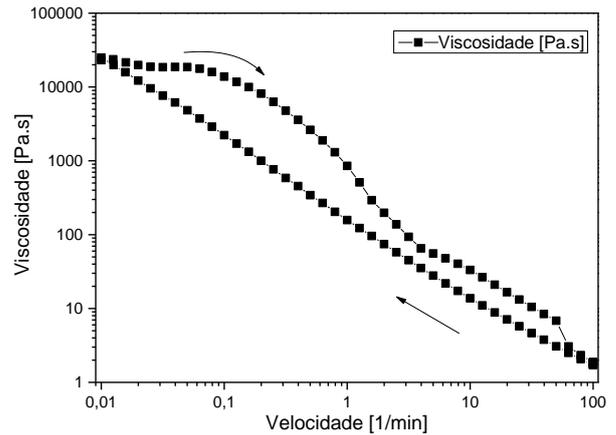
A Figura 81 apresenta a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], sendo que a amostra controle apresentou uma viscosidade  $\eta = 7,39$  Pa.s em 10 rpm (curva de retorno). Já a média das amostras do ponto central apresentou uma viscosidade média de  $\eta = 14,76$  Pa.s em 10 rpm (curva de retorno). Tais amostras exibiram comportamento tixotrópico e pseudoplástico, conforme verificado nas figuras.

## Amostra 1

A amostra 1 (ponto colateral Sudoeste) contém 0,258% do aditivo 1 e 1,434% do aditivo 2. A Figura 82 e a Figura 83 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 1 respectivamente.



**Figura 82:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 1.



**Figura 83:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 1.

A Figura 82 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\min} = 230,62 \text{ Pa}$ , uma  $\tau_{\text{esc}} = 1.621,1 \text{ Pa}$  e uma área de histerese =  $12.634,2 \text{ Pa/s}$ .

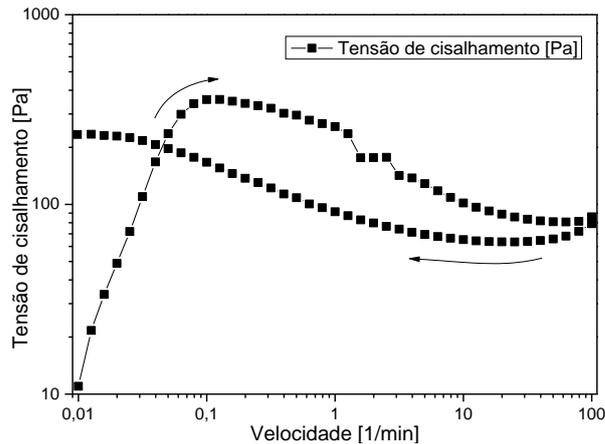
Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

A Figura 83 exibe a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma viscosidade  $\eta = 13,75 \text{ Pa.s}$  em  $\approx 10 \text{ rpm}$ , viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,3588 \text{ Pa.s}$  (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

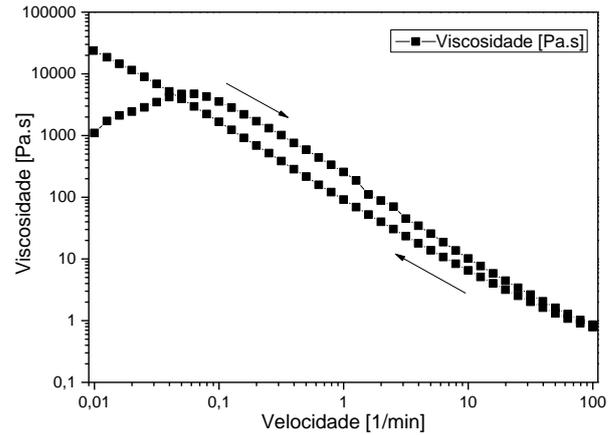
Com relação à amostra controle, verifica-se que houve um aumento da tensão de escoamento, aumento da tixotropia e redução da viscosidade plástica.

## Amostra 2

A amostra 2 (ponto colateral Sudeste) contém 0,541% de aditivo 1 e 1,434% do aditivo 2. A Figura 84 e a Figura 85 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 2 respectivamente.



**Figura 84:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 2.



**Figura 85:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 2.

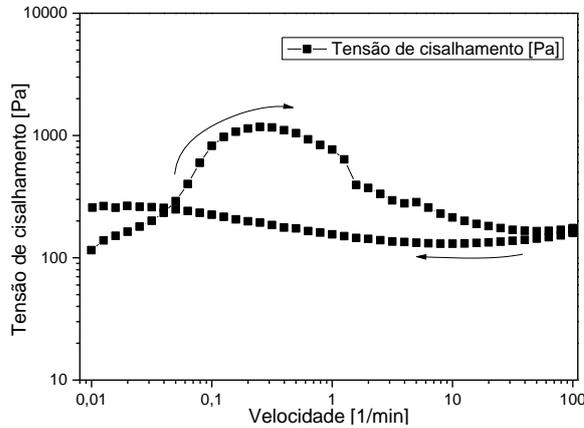
A Figura 84 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\text{min}} = 10,98$  Pa, uma  $\tau_{\text{esc}} = 357,04$  Pa e uma área de histerese = 2.148,82 Pa.s. Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

A Figura 85 exibe a viscosidade [Pa.s] em função da taxa de velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma viscosidade  $\eta = 6,52$  Pa.s em  $\approx 10$  rpm, viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,277$  Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

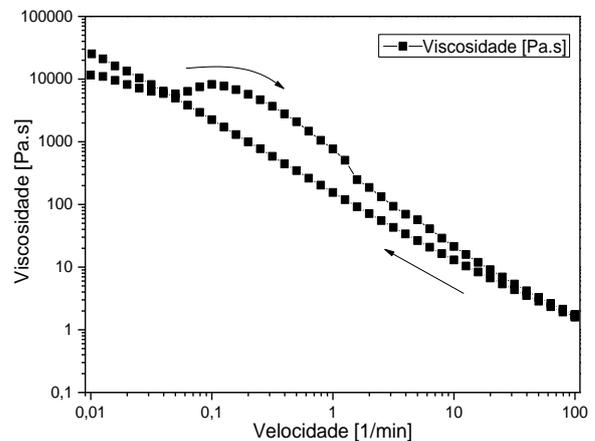
Em relação à amostra anterior, observa-se que ao manter o teor do aditivo 2 e aumentar o teor do aditivo 1, ocorre a redução da tixotropia e da viscosidade. Além disso, é possível verificar que a tensão de escoamento também foi bastante reduzida pelo aditivo 1.

### Amostra 3

A amostra 3 (ponto colateral Noroeste) possui 0,258% aditivo 1 e 2,565% do aditivo 2. A Figura 86 e a Figura 87 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 3 respectivamente.



**Figura 86:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 3.



**Figura 87:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 3.

A Figura 86 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\min} = 115,44 \text{ Pa}$ , uma  $\tau_{\text{esc}} = 1.175,33 \text{ Pa}$  e uma área de histerese =  $4.586,29 \text{ Pa.s}$ . Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

A Figura 87 exibe a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma viscosidade  $\eta = 13,04 \text{ Pa.s}$  em  $\approx 10 \text{ rpm}$ , viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,348 \text{ Pa.s}$  (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

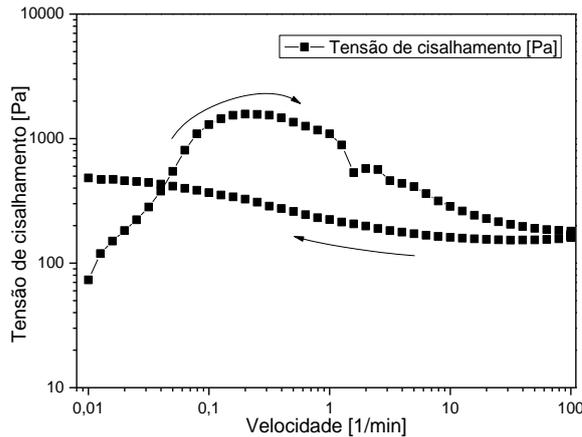
Com relação à amostra controle, verifica-se que houve um aumento da tensão de escoamento, redução da tixotropia e redução da viscosidade plástica.

Já em relação à amostra 1 (Sudoeste), verifica-se que houve um comportamento inesperado de redução da viscosidade plástica, de redução da tensão de escoamento, e de redução da área de histerese.<sup>8</sup>

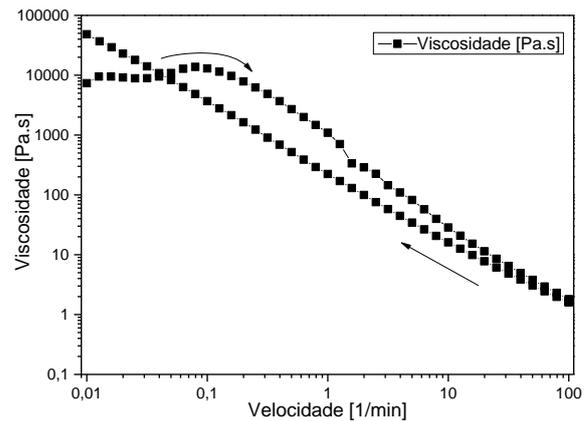
<sup>8</sup> Esta amostra apresentou um comportamento irregular, pois quando se aumenta a quantidade de aditivo 2, espera-se encontrar aumento da tensão de escoamento e um aumento de viscosidade – Trata-se de um outlier, e por isso será feito ajuste numérico para efetuar as análises estatísticas.

### Amostra 4

A amostra 4 (ponto colateral Nordeste) possui 0,541% de aditivo 1 e 2,565% do aditivo 2. A Figura 88 e a Figura 89 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 4 respectivamente.



**Figura 88:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 4.



**Figura 89:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 4.

A Figura 88 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\min} = 73,38$  Pa, uma  $\tau_{\text{esc}} = 1.573,46$  Pa e uma área de histerese = 7.060,21 Pa/s.

Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

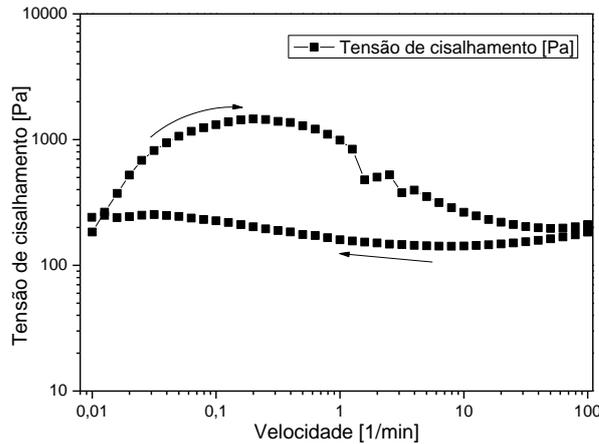
A Figura 89 exibe a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma viscosidade  $\eta = 16,10$  Pa.s em  $\approx 10$  rpm, viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,316$  Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Com relação à amostra controle, verifica-se que houve um aumento da tensão de escoamento, aumento da tixotropia e redução da viscosidade plástica.

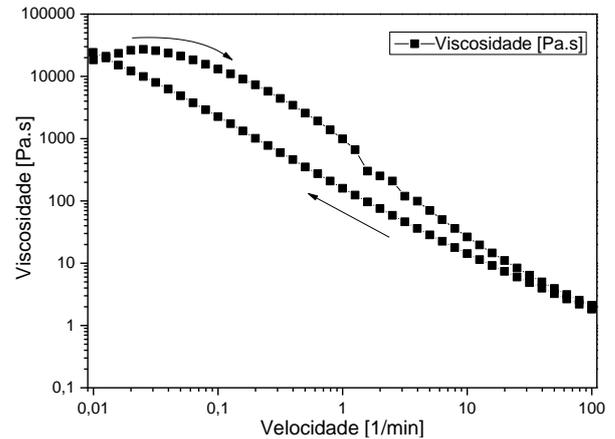
Já em relação à amostra 2 (Sudeste) que possui mesmo teor de aditivo 1 e aproximadamente metade do aditivo 2, verifica-se que houve aumento da tensão de escoamento, aumento da viscosidade e aumento da tixotropia.

## Amostra 5

A amostra 5 (ponto cardeal Oeste) contém 0,20% de aditivo 1 e 2,0% do aditivo 2. A Figura 90 e a Figura 91 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 5 respectivamente.



**Figura 90:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 5.



**Figura 91:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 5.

A Figura 90 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\text{min}} = 184,09$  Pa, uma  $\tau_{\text{esc}} = 1.458,58$  Pa e uma área de histerese = 6.965 Pa/s.

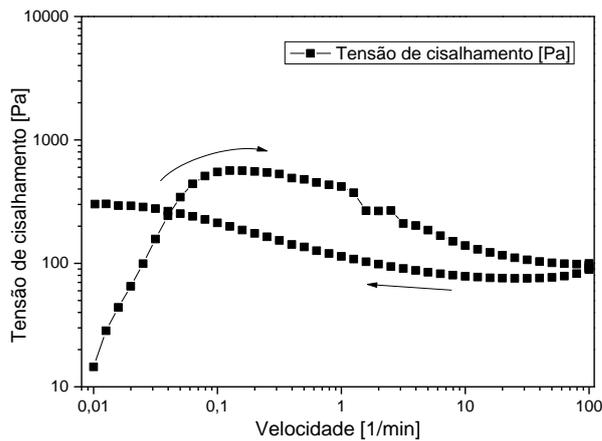
Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

A Figura 91 exibe a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma viscosidade  $\eta = 14,24$  Pa.s em  $\approx 10$  rpm, viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,422$  Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

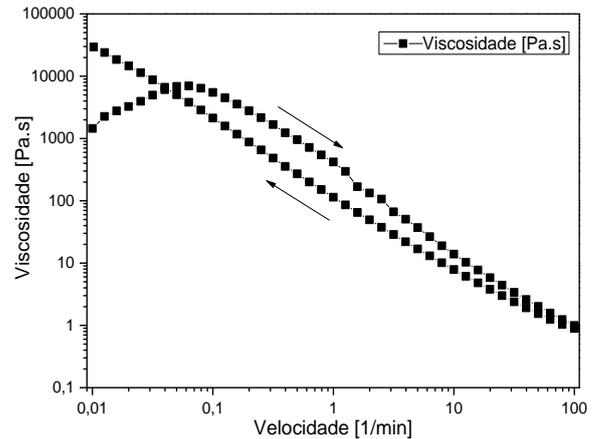
Com relação à amostra controle, verifica-se que houve um aumento da tensão de escoamento, aumento da tixotropia e redução da viscosidade plástica.

## Amostra 6

A amostra 6 (ponto cardeal Leste) possui 0,6% de aditivo 1 e 2,0% do aditivo 2. A Figura 92 e a Figura 93 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 6 respectivamente.



**Figura 92:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 6.



**Figura 93:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 6.

A Figura 92 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\text{min}} = 14,51$  Pa, uma  $\tau_{\text{esc}} = 565,04$  Pa e uma área de histerese = 3.565,50 Pa/s. Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

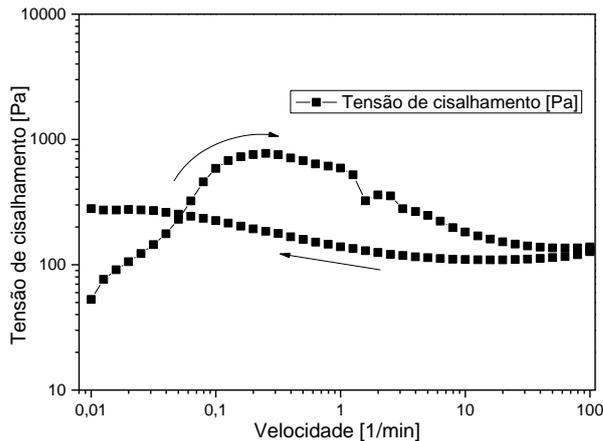
A Figura 93 exibe a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma viscosidade  $\eta = 7,85$  Pa.s em  $\approx 10$  rpm, viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,2428$  Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Com relação à amostra controle, verifica-se que houve pequena redução da tensão de escoamento, redução da tixotropia e redução da viscosidade plástica. Este comportamento deve-se provavelmente à alta dosagem do aditivo 1.

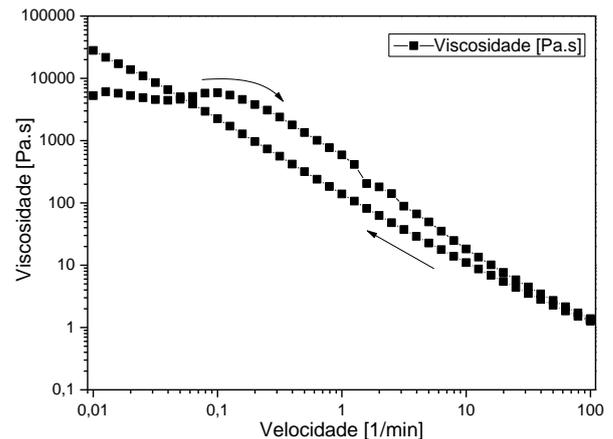
Já em relação à amostra 5 (Oeste), que possui mesmo teor de aditivo 2 e um terço do aditivo 1, verifica-se que houve redução da tensão de escoamento, redução da viscosidade e redução da tixotropia. Logo, tais comportamentos devem-se ao aumento na dosagem do aditivo 1.

### Amostra 7

A amostra 7 (ponto cardeal Sul) é composta por 0,40% de aditivo 1 e 1,20% do aditivo 2. A Figura 94 e a Figura 95 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 7 respectivamente.



**Figura 94:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 7.



**Figura 95:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 7.

A Figura 94 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\min} = 52,82$  Pa e uma  $\tau_{\text{esc}} = 774,64$  Pa. Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

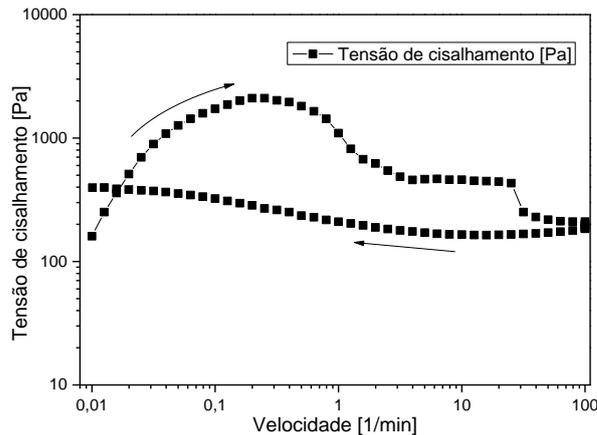
A Figura 95 apresenta a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que possui uma área de histerese = 4.050,27 Pa/s, e apresentou uma viscosidade  $\eta = 10,99$  Pa.s em  $\approx 10$  rpm, viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,283$  Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Com relação à amostra controle, verifica-se que houve um aumento sutil da tensão de escoamento, com redução da tixotropia e redução da viscosidade plástica. Observa-se que esta dosagem de 0,4% do aditivo 1 predominou na amostra, sendo ocultado o efeito do aditivo 2, não conseguindo elevar de forma significativa a tensão de escoamento.

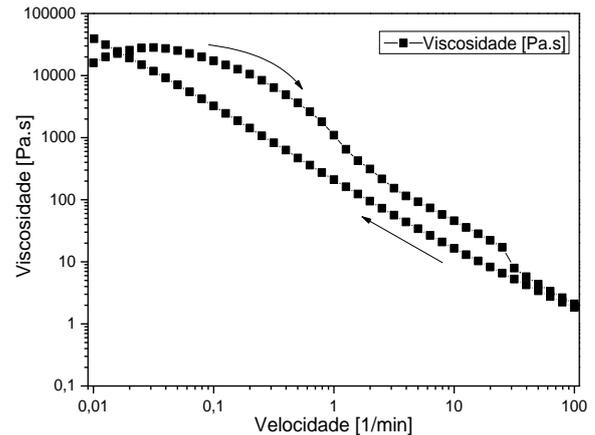
Em relação à média dos pontos centrais, que possuem mesmo teor de aditivo 1 e com aproximadamente 67% de aditivo 2 a mais, constata-se que ao reduzir o teor de aditivo 2, ocorre a redução da tensão escoamento, da tixotropia e da viscosidade plástica.

## Amostra 8

A amostra 8 (ponto cardeal Norte) contém 0,40% de aditivo 1 e 2,80% do aditivo 2. A Figura 96 e a Figura 97 apresentam as curvas de fluxo e de viscosidade da amostra 8 respectivamente.



**Figura 96:** Curva da tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [1/min] para a amostra 8.



**Figura 97:** Curva da viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [1/min] para a amostra 8.

A Figura 96 exibe a tensão de cisalhamento [Pa] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma  $\tau_{\text{min}} = 160,21$  Pa, uma  $\tau_{\text{esc}} = 2.103,87$  Pa e uma área de histerese = 12.629,39 Pa/s. Na curva de retorno ou de desaceleração, a amostra apresentou comportamento tixotrópico.

A Figura 97 exibe a viscosidade [Pa.s] em função da velocidade [ $\text{min}^{-1}$ ], que apresentou uma viscosidade  $\eta = 16,49$  Pa.s em  $\approx 10$  rpm, viscosidade plástica  $\eta_{\text{plast}} = 0,284$  Pa.s (curva de retorno), comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

Com relação à amostra controle, verifica-se que houve aumento da tensão de escoamento, aumento da tixotropia e redução da viscosidade plástica.

Já em relação à amostra 7 (Sul), que possui mesmo teor de aditivo 1 e aproximadamente 43% do aditivo 2, verifica-se que houve aumento da tensão de escoamento, aumento da tixotropia, ao passo que a viscosidade plástica se manteve equivalente. Logo, pode-se afirmar que a viscosidade plástica não é afetada pela nanosílica (aditivo 2).

Vale destacar que a área de histerese encontrada foi similar à da amostra 1 (Sudoeste), que possui 0,258% de SP e 1,434% de NS.

#### 4.8.2.2. Tixotropia

Foi realizado um teste de três intervalos de tempo para avaliar a tixotropia das diferentes formulações de pastas de cimento.

No primeiro intervalo deste ensaio de tixotropia, utilizou-se uma taxa de cisalhamento baixa e constante de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  durante 60 segundos para cisalhar a amostra, e assim obter a viscosidade, que foi usada como referência. No segundo intervalo de tempo, a taxa de cisalhamento foi subitamente aumentada para  $100 \text{ s}^{-1}$  e foi mantida constante por um tempo de 50 s. Esta alta taxa de cisalhamento visa quebrar toda a estrutura interna da amostra. Já no terceiro intervalo, que ocorreu imediatamente após o segundo, a taxa de cisalhamento passou a ser a mesma utilizada no primeiro intervalo -  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Neste último intervalo, a viscosidade foi monitorada por 250 s e seus valores foram registrados a cada 0,5 s para verificar quanto da viscosidade inicial foi recuperada e quanto tempo levou para atingir essa recuperação. A Figura 98 mostra a curva da pasta de cimento controle obtida no teste de tixotropia:

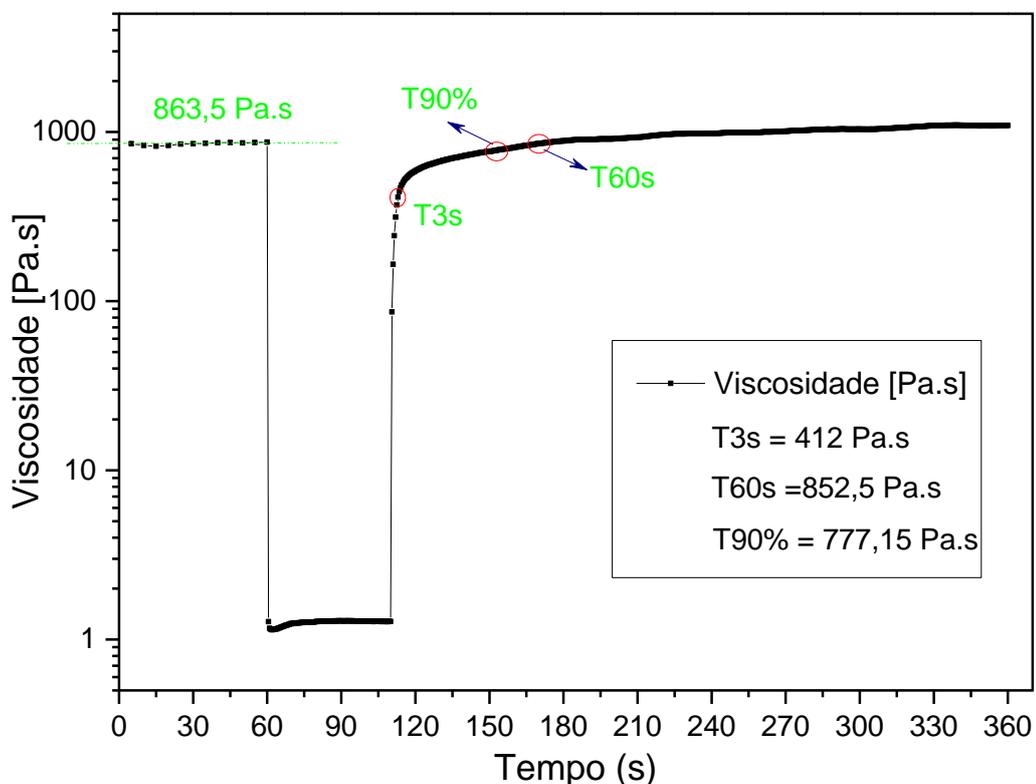


Figura 98: Ensaio de tixotropia de 3 intervalos (Viscosidade X Tempo) – Amostra Controle

A partir da Figura 98, obteve-se no primeiro intervalo deste ensaio, a viscosidade referência de 863,5 Pa.s, sob baixa taxa de cisalhamento. No 60º segundo foi aplicada alta taxa de cisalhamento, que permaneceu constante até a reaplicação da taxa de cisalhamento inicial no 110º segundo. A partir daí, é possível observar a recuperação tixotrópica da pasta de cimento. No 113º segundo, isto é, após 3 s com baixa taxa de cisalhamento, a amostra alcançou uma viscosidade de 412 Pa.s, o que corresponde a uma recuperação tixotrópica de 47,7%. No 170º segundo (após 60 segundos com baixa taxa de cisalhamento), obteve-se uma viscosidade de 852,5 Pa.s, o que corresponde 98,72% de recuperação tixotrópica, o que significa que a amostra quase se recuperou completamente. Esta amostra apresentou 90% de recuperação tixotrópica aos 43 s, o que corresponde à viscosidade de 777,15 Pa.s.

Para a obtenção do tempo relativo à 90% de recuperação tixotrópica de cada amostra, realizou-se a multiplicação da viscosidade referência por 90%, e depois bastou extrair do gráfico o tempo correspondente a este valor de viscosidade. Já para a obtenção da recuperação tixotrópica aos 3 e 60 s das amostras, utilizou-se as seguintes fórmulas:

$$T_{3s}(\%) = \frac{\eta_{t=113s}}{\eta_{referência}} = \frac{412 \text{ Pa.s}}{863,5 \text{ Pa.s}} = 47,7 \%$$

$$T_{60s}(\%) = \frac{\eta_{t=170s}}{\eta_{referência}} = \frac{852,5 \text{ Pa.s}}{863,5 \text{ Pa.s}} = 98,72\%$$

Os valores foram extraídos das curvas de Tixotropia da mesma maneira para as demais amostras, e suas informações encontram-se reunidas na Tabela 29:

**Tabela 29:** Valores da viscosidade referência, recuperação tixotrópica das amostras após 3 e 60 segundos e tempo relativo à 90% de recuperação tixotrópica das amostras

Amostra	Viscosidade referência (Pa.s)	T3 (%)	T60 (%)	T90%(s)
01 – (SO)	3088,95	34,6	82,8	86
02 – (SE)	2503,72	10,76	66,3	176
03 – (NO)	3508,26	30	71,9	137
04 – (NE)	5400,84	20	64,8	
05 – (O)	3102,72	37,9	86,15	72
06 – (L)	3201,63	10,53	62	
07 – (S)	3248,46	21,7	72,5	165
08 – (N)	4815,73	24,58	67,76	220
Central	4168,92	21,3	66	
Central	3969,86	22,95	69,14	226,5
Central	4664,36	25,8	73,3	229
Central	4807,57	23,81	70,86	226
Central	4300,73	15,9	71	247,5

Verifica-se dentre essas amostras, que o ponto Oeste com menor teor de SP (0,2% de SP e 2% de NS), apresentou a maior recuperação tixotrópica, sendo 37,9% de recuperação após 3 s e 86,15% de recuperação após 60 s, atingindo 90% de recuperação após 72 s sob baixa taxa de cisalhamento. Já o ponto Leste com maior teor de SP (0,6% de SP e 2% de NS), apresentou a menor recuperação tixotrópica, sendo 10,53% de recuperação após 3 s e 62% de recuperação após 60 s, e sequer atingiu 90% de recuperação no período observado.

Constata-se que o ponto Sul com menor teor de NS (0,4% de SP e 1,2% de NS), apresentou 21,7% de recuperação após 3 s e 72,5% de recuperação após 60 s, atingindo 90% de recuperação após 165 s. Já o ponto Norte com maior teor de NS (0,4% de SP e 2,8% de NS), apresentou 24,58% de recuperação após 3 s e 67,76% de recuperação após 60 s, atingindo 90% de recuperação após 220 s.

Com base nas informações vistas, verifica-se que o SP afeta muito as respostas de recuperação tixotrópica, pois ao passar do ponto Oeste para o Leste, em que há aumento de SP, ocorreu redução significativa da recuperação tixotrópica. Ao passo que a NS utilizada parece não afetar os resultados, já que os pontos Norte e Sul apresentaram valores similares de recuperação tixotrópica.

Esses resultados serão melhor discutidos adiante, na seção da análise estatística da superfície de respostas gerada.

## 4.9. Metodologia de superfície de resposta

Após a realização de todos os ensaios, os resultados foram colocados na planilha do programa *Minitab*, à fim de se analisar as respostas obtidas (Tabela 30). Por meio deste programa, foi possível avaliar o efeito dos aditivos sobre as 13 pastas de cimento com CCA para cada dado-resposta.

Das respostas obtidas para as treze pastas estudadas, alguns dos dados de resposta do reômetro (em modo oscilatório e rotacional), o tempo de escoamento no funil de Marsh e o diâmetro de espalhamento obtido no ensaio do mini Kantro foram avaliadas pela MSR.

Do reômetro, em modo oscilatório, por meio da varredura de amplitude (VA) e varredura de frequência (VF), foi possível medir:

- a) o módulo elástico - VA;
- b) o módulo elástico - VF;
- c) a tensão de escoamento oscilatória;
- d) a densidade de energia coesiva (D.E.C.);
- e) a viscosidade complexa na frequência angular de  $0,5 \text{ s}^{-1}$ .

Em modo rotacional, por meio das curvas de fluxo e dos ensaios de tixotropia – testes de três intervalos, obteve-se:

- f) a área de histerese (entre as curvas de aceleração e desaceleração);
- g) a viscosidade plástica (coeficiente angular na região linear de  $50 - 100 \text{ s}^{-1}$ , da curva de retorno/ desaceleração);
- h) a tensão de escoamento rotacional (adotado como o primeiro ponto de máximo da curva de torque, em rotação crescente);
- i) a recuperação tixotrópica após 3 e 60 segundos no terceiro intervalo;

j) o tempo para 90% de recuperação tixotrópica.

Já dos ensaios do funil de Marsh, ensaio do mini-*slump* e de resistência mecânica obteve-se:

k) o tempo de escoamento (funil de Marsh);

l) o diâmetro de espalhamento (mini-*slump*);

m) o valor da resistência à compressão axial após 28 dias de cura úmida.

A Tabela 30 resume os valores das quatorze respostas obtidas, com os valores sem ajuste sugeridos pelo Minitab.

(Espaço intencionalmente deixado em branco)

**Tabela 30:** Pastas de cimento controle e com aditivos químicos - Respostas do reômetro (oscilatório e rotacional), funil de Marsh, espalhamento e resistência à compressão aos 28 dias.

Amostras		Modo oscilatório					Modo rotacional						Tempo Funil Marsh [s]	Diâmetro espalhamento [mm]	R28 [MPa]
SP [% p/p]	NS [% p/p]	Módulo elástico G'/VA [Pa]	Tensão escoamento [Pa]	D.E.C [J/m <sup>3</sup> ]	Módulo elástico G'/VF [Pa]	Viscosidade complexa [Pa.s]	Área histerese [Pa/s]	Viscosidade plástica [Pa.s]	Tensão escoamento [Pa]	T3s [%]	T60s [%]	T90% [s]			
-	-	11690	11,28	0,006	11500	17554,5	5834,09	0,610	604,0	47,7	98,78	43	7,87	112	38,1
0,2586	1,4343	2800	20,87	0,073	1300	3107,9	12634,2	0,358	1621,1	34,6	82,8	86	7,86	98,5	42,5
0,5414	1,4343	192	3,97	0,038	46,5	107,1	2148,82	0,277*	357,0	10,8	66,3	176	5,99	155	49,6
0,2586	2,5657	5100	28,91	0,064	1944,5	4636,9	4586,29	0,348	1175,3	30	71,9*	137	10,67	93	43,5
0,5414	2,5657	3201*	30,11*	0,116	652	1444,3	7060,21	0,135*	1575,3	20	64,8		7,48*	124,5	45,2
0,2	2	4552	24,16	0,082	1594,5	3564,8	6964,99	0,422	1458,6	37,9	86,15	72	8,55	91,5	42,2
0,6	2	546	7,62	0,052	74,5	173,8	3565,5	0,243	565,0	10,5	62		6,39	153,5	48,0
0,4	1,2	930	10,99	0,047	287,5	687,5	4050,27	0,283	774,6	21,7	72,5	165	6,38	129,5	46,3
0,4	2,8	3416*	23,07*	0,084	1641,5	3464,4	12629,4	0,285	2103,9	24,6	67,76	220	12,95*	88*	41,1
0,4	2	2800	20,75	0,09	1000	2194,0	17177,4	0,236	1627,0	21,3	66		7,81	105,5	41,2
0,4	2	3366	25,43	0,082	877,5	1924,4	1981,63	0,280	2084,6	18,1		25	8,33	104	42,8
0,4	2		25,86	0,078	754	1661,1	5190,83	0,269	1427,6	25,8	73,3	229	7,7	111	42,2
0,4	2	3310	24,79	0,086	992,4	2166,0	8034,42	0,279	1970,7	23,8	70,86	226	8,21	111,5	41,6
0,4	2	3144	22,15	0,066	355	830,6	8776,73	0,326*	1754,5	15,9	71	248	8,26	108	39,8
0,4	2		22,33	0,145	551,5	1210,3	6229,4	0,281	1302,5	23	69,14	227	7,98	108,5	42,6

\* Valores indicados foram alterados conforme sugerido pelo software *Minitab*.

Nesta seção estão apresentadas as análises de regressão múltipla linear, com os seguintes modelos: linear; linear + interações; linear + quadrático e quadrático completo. Das respostas acima serão detalhadas 6 respostas dos ensaios realizados: 4 respostas obtidas no reômetro e as respostas do ensaio do Funil de Marsh e do ensaio do mini-*slump* de Kantro.

Há que se destacar que para uma análise mais robusta deveriam ser colhidas mais respostas, isto é, deveriam ser realizadas réplicas não só do ponto central. A autora preferiu realizar 6 pontos centrais, ao invés do mínimo que é 5, para que ao realizar a análise RSM, se algum dos pontos centrais destoasse muito dos demais (com resíduo grande), pudesse ser descartado. Apesar de serem poucos dados, a análise realizada orienta na escolha da dosagem dos aditivos com base na aplicação exigida, seja uma pasta mais fluida (comportamento autoadensável) ou seja uma pasta mais plástica e tixotrópica (comportamento de alta aderência). Algumas das respostas apresentadas na Tabela 30 sofreram ajustes, seguindo-se as sugestões feitas pelo *Minitab*, e com isso foi possível encontrar um modelo que descreve razoavelmente bem os dados experimentais. As amostras que apresentaram desajuste e seus respectivos valores alterados foram:

Amostra 2: (Modo rotacional) resposta viscosidade plástica, valor desajustado = 0,277 Pa.s, valor alterado = 0,2466 Pa.s.

Amostra 3: (Modo rotacional) resposta recuperação tixotrópica após 1 minuto: valor desajustado = 71,9%, valor alterado = 76,37%.

Amostra 4: (Modo rotacional) resposta viscosidade plástica: valor desajustado = 0,135 Pa.s, valor alterado = 0,2403 Pa.s. (Modo oscilatório) resposta módulo elástico (varredura de amplitude): valor desajustado = 3201 Pa, valor alterado = 2601 Pa; resposta tensão de escoamento: valor desajustado = 30,11 Pa, valor alterado = 24,67 Pa. Tempo escoamento funil de Marsh: valor desajustado = 7,48 s, valor alterado = 8,638 s.

Amostra 8: (Modo oscilatório) resposta módulo elástico (VA): valor desajustado = 3416 Pa, valor alterado = 3964 Pa; resposta tensão de escoamento, valor desajustado = 23,07 Pa, valor alterado = 28,27 Pa. Tempo escoamento funil de Marsh: valor desajustado = 12,95 s, valor alterado = 11,784 s. Diâmetro de espalhamento (mini-*slump*): valor desajustado = 88 mm, valor alterado = 93,07 mm.

Amostra 13: (modo rotacional) resposta viscosidade plástica: valor desajustado = 0,326 Pa.s, valor alterado = 0,2838 Pa.s.

É importante destacar que esses valores alterados são valores sugeridos pelo modelo de regressão utilizado. Constata-se que a maioria dos valores que apresentaram falta de ajuste em relação ao modelo teórico são aqueles com mais altos teores de NS. Tais pontos com dosagens próximas à máxima podem gerar desequilíbrio na análise. Para que isso não ocorra deve-se fazer o deslocamento para a região ideal e, assim, realizar a modelagem.

(Espaço intencionalmente deixado em branco).

#### 4.9.1. Módulo elástico (Varredura de Amplitude)

Na primeira tentativa de ajustes da resposta módulo elástico (VA), com o modelo quadrático completo, o gráfico de Pareto acusou que o único termo não significativo foi a interação entre o aditivo 1 (SP) e o aditivo 2 (NS). Por este motivo, foi realizada a regressão linear + quadrático do fator 1 (SP) e do fator 2 (NS), eliminando-se a interação da regressão<sup>9</sup>.

A Tabela 31 e Tabela 32 resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste e da análise de variância ANOVA para a resposta em estudo.

**Tabela 31:** Coeficientes de regressão estimados para o módulo elástico, empregando variáveis codificadas

Termo	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante ( $\beta_0$ )	3155	107	29,52	0,000
SP ( $\beta_1$ )	-1904	107	-17,82	0,000
NS ( $\beta_2$ )	1591	107	14,88	0,000
SP*SP ( $\beta_{11}$ )	-518	169	-3,07	0,018
NS*NS ( $\beta_{22}$ )	-620	169	-3,67	0,008

$$S = 213,784; R^2 = 98,76\%; R^2 (\text{ajuste}) = 98,05\% \text{ e } R^2 (\text{previsto}) = 96,34\%$$

**Tabela 32:** Análise da variância para o módulo elástico das 13 misturas aditivadas

Fonte	Graus de Liberdade	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	25504696	6376174	139,51	0,000
Linear	2	24629791	12314896	269,45	0,000
SP	1	14505412	14505412	317,38	0,000
NS	1	10124379	10124379	221,52	0,000
Quadrado	2	874905	437453	9,57	0,010
SP*SP	1	429940	429940	9,41	0,018
NS*NS	1	615784	615784	13,47	0,008
Erro	7	319925	45704		
Falta de ajuste	4	125233	31308	0,48	0,753
Erro puro	3	194692	64897	*	*
Total	11	25824621			

<sup>9</sup> Na tentativa de ajuste com o termo de interação, o valor P ficou alto, muito superior a 0,05. Por isso, este termo não faz parte do modelo ajustado.

Ao analisar a Tabela 31, verifica-se que cada coeficiente do modelo apresentou significância ao nível de 5%. Os valores de  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), tanto  $R^2$  ajuste, quanto  $R^2$  previsto indicam o quanto o modelo explica a variação da resposta e, por estarem próximos de 1 (100%) significa que o modelo está muito bem ajustado.

Ao considerar a Tabela 32, para testar a significância da regressão, o valor P para regressão (linear + quadrático) também ficou abaixo de 0,05, o que significa que o modelo é válido a 95% de confiança. Em relação à falta de ajuste, o valor P foi muito superior a 0,05, o que significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, o modelo se ajustou bem aos dados.

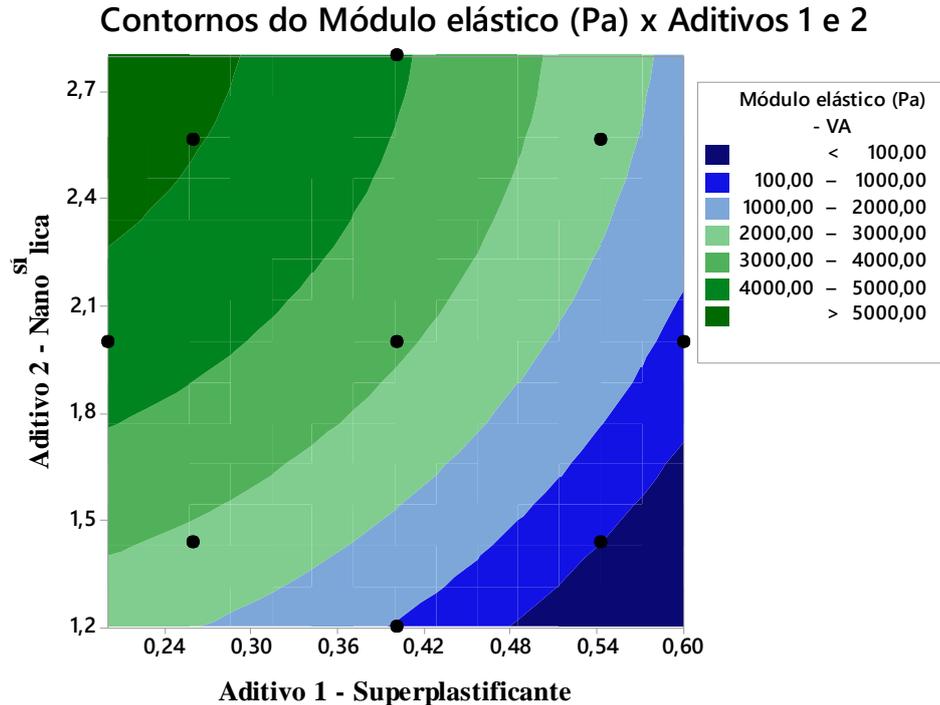
Então, o modelo que ajusta e descreve a resposta módulo elástico pode ser descrito pela Equação 24:

$$resposta = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{11} \cdot (x_1)^2 + \beta_{22} \cdot (x_2)^2$$

$$G' = 3155_{(\pm 107)} - 1904_{(\pm 107)} \cdot SP + 1591_{(\pm 107)} \cdot NS - 518_{(\pm 169)} \cdot SP^2 - 620_{(\pm 169)} \cdot NS^2 \quad (\text{Equação 24})$$

Onde os valores  $\beta$  são os coeficientes de regressão estimados para a resposta:  $\beta_0$  é a constante da regressão;  $\beta_1$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP),  $\beta_{11}$  é o coeficiente do aditivo 1 ao quadrado e  $x_1$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 1, enquanto  $\beta_{22}$  é o coeficiente do aditivo 2 ao quadrado e  $x_2$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 2.

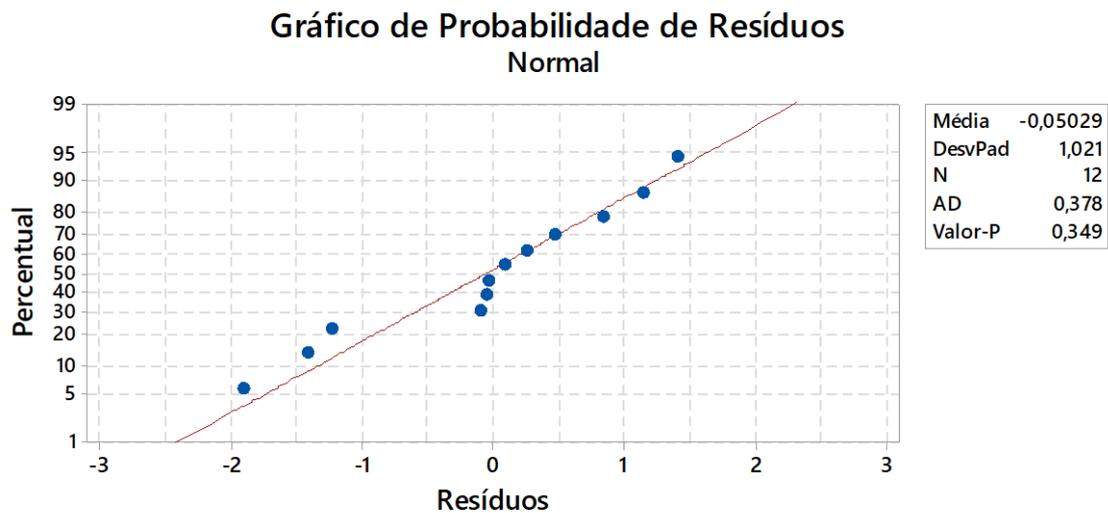
Neste modelo foi possível gerar uma superfície de resposta. Na Figura 99 a seguir está apresentado o gráfico de contornos com os pontos experimentais cardeais, colaterais e centroide, com as curvas de nível exibidas para cada delimitação do módulo elástico conforme legenda:



**Figura 99:** Contornos do módulo elástico (VA), em função dos teores de aditivos 1 e 2

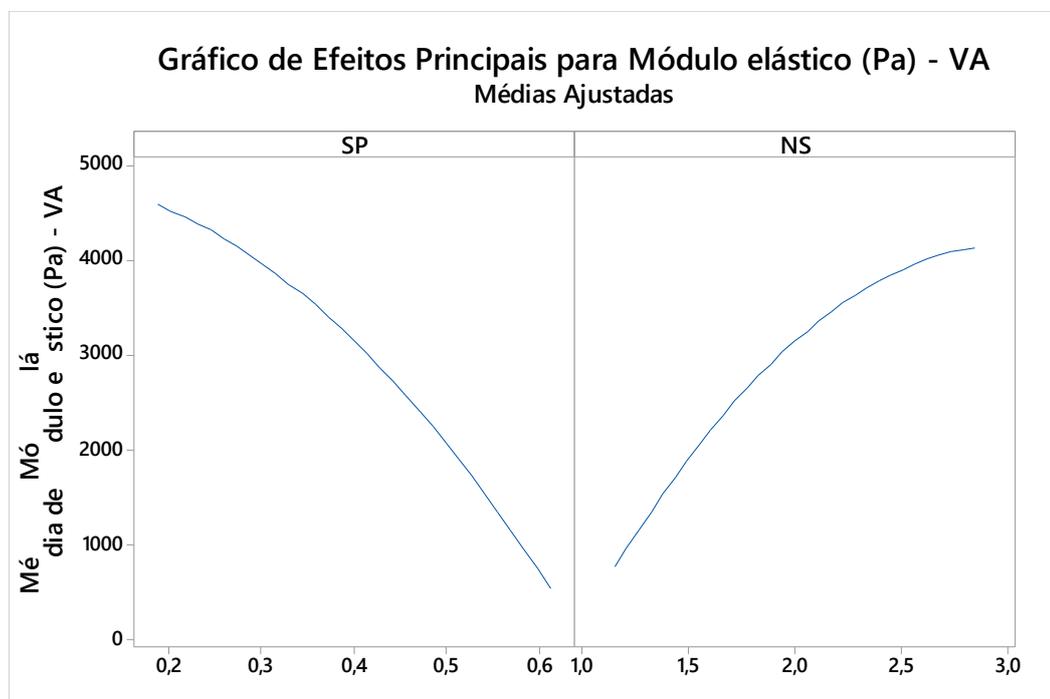
Verifica-se que ao reduzir o teor do aditivo 1 (SP) e aumentar o teor do aditivo 2 (NS), obtêm-se maiores valores do módulo elástico ( $G'$ ). E ao caminhar para as regiões com maior teor de SP e menor teor de NS se obtém menores valores de  $G'$ . Este gráfico está em conformidade com a Figura 53 vista na página 134, pois ao se dirigir para o canto superior-esquerdo do gráfico de contornos, se obtém misturas mais coesas, mais plásticas e com maior viscosidade. Observa-se também na Figura 99 que é possível encontrar traços com  $G'$  similares ao se aumentar o teor de SP, em função da NS, seguindo-se a disposição quadrática dos contornos mostrados.

O gráfico de probabilidade normal de resíduos apresentado na Figura 103 ilustra o erro no ajuste do modelo. Verifica-se que há adequação do modelo ajustado, pois a normalidade está apontada pela tendência dos dados de se distribuir formando uma reta. O teste de normalidade de Anderson-Darling mostrou evidências para a não rejeição da hipótese nula, como verificado pelo valor P que foi  $> 0,05$ .



**Figura 100:** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o módulo elástico (VA)

O gráfico de Efeitos Principais para o Módulo Elástico (VA) apresentado na Figura 101 ilustra o comportamento desta resposta perante à variação de SP e NS.



**Figura 101:** Gráfico de Efeitos Principais para Módulo Elástico (VA)

Neste gráfico é possível avaliar a influência isolada dos aditivos químicos, e observa-se que ambos impactam o módulo elástico de forma antagônica. Verifica-se que o módulo elástico  $G'$

é reduzido com o aumento do teor de SP. Por outro lado, este módulo cresce com o aumento do teor de NS. Estes efeitos são esperados, pois ao se aumentar a quantidade de NS, as misturas cimentícias tendem a apresentar maior coesão, já o aumento de SP afasta cada vez mais as partículas entre si pelo mecanismo de repulsão eletrostática das cadeias poliméricas, o que produz uma pasta com comportamento mais líquido ( $G'$  menores).

#### 4.9.2. Tensão de escoamento (Varredura de Amplitude)

Na primeira tentativa de ajustes da resposta tensão de escoamento (VA), com o modelo quadrático completo, o gráfico de Pareto acusou que todos os termos foram significativos, inclusive a interação entre o aditivo 1 (SP) e o aditivo 2 (NS). Neste caso, fica evidente que há alguma interação entre os aditivos químicos na resposta tensão de escoamento (modo oscilatório).

A Tabela 33 e a Tabela 34 resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste e da análise de variância ANOVA para a resposta em estudo.

**Tabela 33:** Coeficientes de regressão estimados para a tensão de escoamento, empregando variáveis codificadas

Termo	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante ( $\beta_0$ )	23,560	0,685	34,41	0,000
SP ( $\beta_1$ )	-6,187	0,593	-10,44	0,000
NS ( $\beta_2$ )	6,025	0,593	10,16	0,000
SP*SP ( $\beta_{11}$ )	-3,684	0,617	-5,97	0,000
NS*NS ( $\beta_{22}$ )	-1,807	0,617	-2,93	0,019
SP*NS ( $\beta_{12}$ )	1,945	0,839	2,32	0,049

$S = 1,67704$ ;  $R^2 = 97,01\%$ ;  $R^2$  (ajuste) = 95,14% e  $R^2$  (previsto) = 94,4%.

(Espaço intencionalmente deixado em branco)

**Tabela 34:** Análise da variância para a tensão de escoamento das 13 misturas aditivadas

Fonte	Graus de Liberdade	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	729,337	145,867	51,86	0,000
Linear	2	596,720	298,360	106,09	0,000
SP	1	306,274	306,274	108,90	0,000
NS	1	290,447	290,447	103,27	0,000
Quadrado	2	117,485	58,742	20,89	0,001
SP*SP	1	100,243	100,243	35,64	0,000
NS*NS	1	24,109	24,109	8,57	0,019
Interação com 2 Fatores	1	15,132	15,132	5,38	0,049
SP*NS	1	15,132	15,132	5,38	0,049
Erro	8	22,500	2,812		
Falta de ajuste	4	3,617	0,904	0,19	0,931
Erro puro	4	18,883	4,721	*	*
Total	13	751,837			

Ao analisar a Tabela 33, verifica-se que se cada coeficiente do modelo apresentou significância ao nível de 5%. Os valores de R<sup>2</sup> vistos indicam o quanto modelo explica a variação da resposta e, por estarem próximos de 1 (100%) significa que o modelo está muito bem ajustado.

Ao considerar a Tabela 34, para testar a significância da regressão, o valor P para regressão (linear + quadrático + interação) ficou abaixo de 0,05, o que significa que o modelo é válido a 95% de confiança. Em relação à falta de ajuste, o valor P foi muito superior a 0,05, o que significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, o modelo se ajustou bem aos dados.

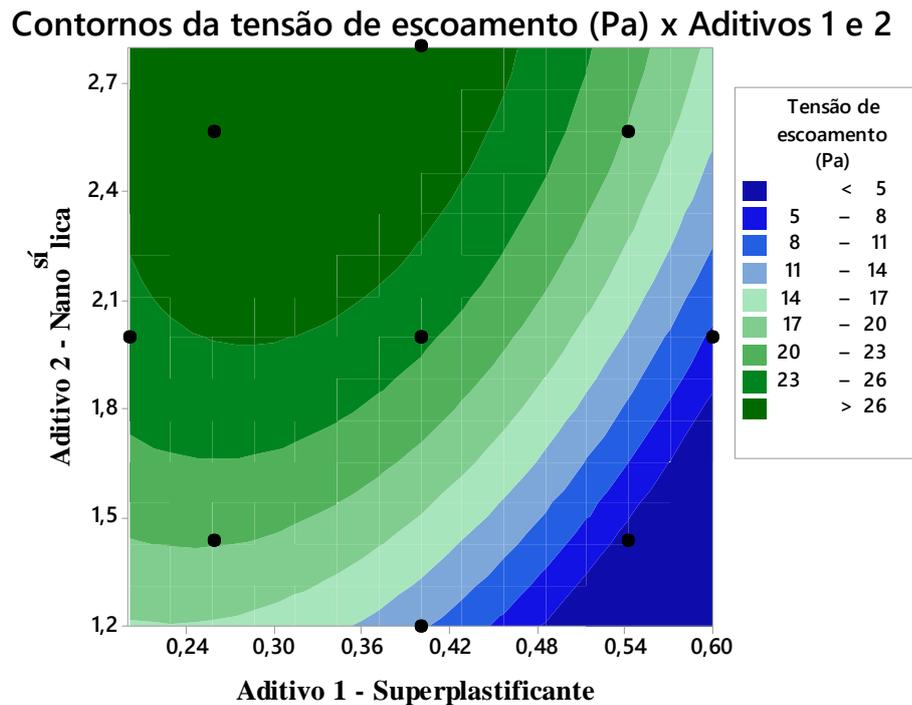
Então, o modelo que ajusta e descreve a resposta tensão de escoamento pode ser descrito pela Equação 25:

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

$$\sigma_{esc} = 23,56_{(\pm 0,685)} - 6,187_{(\pm 0,593)} \cdot SP + 6,025_{(\pm 0,593)} \cdot NS - 3,684_{(\pm 0,617)} \cdot SP^2 - 1,807_{(\pm 0,617)} \cdot NS^2 + 1,945_{(\pm 0,839)} \cdot SP \cdot NS \quad (\text{Equação 25})$$

Onde  $\beta_0$  é a constante da regressão;  $\beta_1$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP);  $\beta_{11}$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP) ao quadrado e  $x_1$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 1;  $\beta_{22}$  é o coeficiente do aditivo 2 (NS) ao quadrado e  $x_2$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 2; enquanto  $\beta_{12}$  é o coeficiente da interação dos aditivos químicos empregados.

Neste modelo também foi possível gerar uma superfície de resposta. Na Figura 102 a seguir está apresentado o gráfico de contornos com os pontos experimentais cardeais, colaterais e centroide, com as curvas de nível exibidas para cada delimitação da tensão de escoamento conforme legenda:



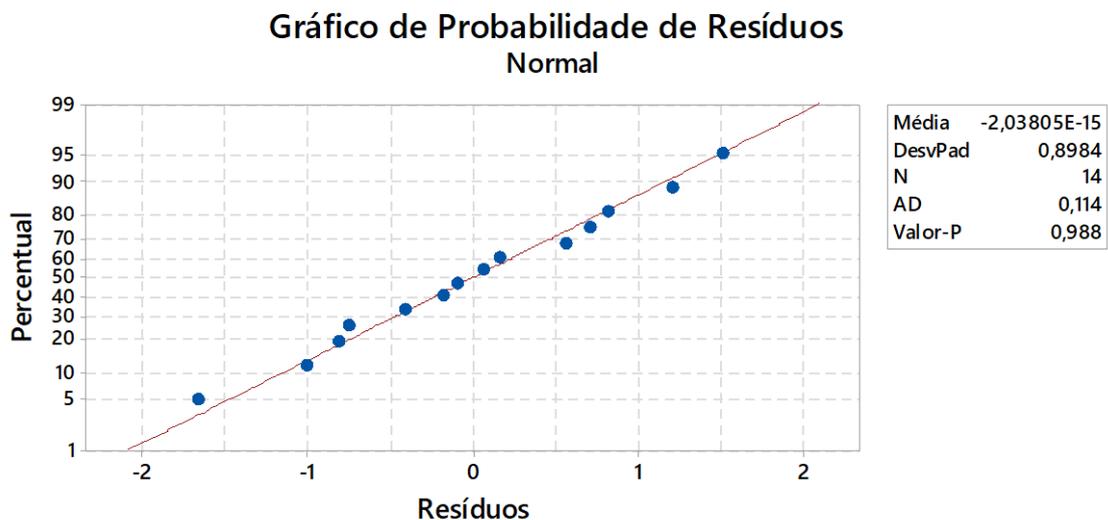
**Figura 102:** Contornos da tensão de escoamento (VA), em função dos teores de aditivos 1 e 2

Verifica-se na Figura 102 um comportamento semelhante ao visto nos Contornos do módulo elástico, já que ao reduzir o teor do aditivo 1 (SP) e aumentar o teor do aditivo 2 (NS), obtêm-se maiores valores da tensão de escoamento. Por outro lado, ao caminhar para as regiões com maior teores de SP e menor teores de NS, obtêm-se menores valores de tensão de escoamento. Este gráfico também apresenta semelhança com o comportamento das misturas vistos na Figura 53 - página 134, pois ao se dirigir para o canto superior-esquerdo dos contornos, observa-se misturas mais coesas, com maiores tensões de escoamento, mais plásticas e com maiores viscosidades.

Por meio desta modelagem, aufere-se uma orientação sobre qual direção da superfície o deslocamento deve ser realizado, de acordo com o comportamento reológico da aplicação desejada, seja de tensões de escoamento mais altas, seja de tensões de escoamento mais baixas. Se, por exemplo, fosse almejada uma pasta para ser aplicada em concretos autoadensáveis,

dever-se-ia explorar a região em azul escuro (região sudeste), onde a tensão de escoamento é baixa, logo prevalece um comportamento mais líquido, de baixa viscosidade. Se, por outro lado, fosse almejada uma pasta para ser aplicada em argamassas ou concretos projetados como no caso de túneis, dever-se-ia explorar a região em verde (centroide para noroeste), onde a tensão de escoamento é suficientemente alta para aderir ao substrato e com certa trabalhabilidade, de modo que possui uma viscosidade passível de ser bombeada, logo prevalece o comportamento mais pastoso, de viscosidade moderada a alta.

O gráfico de probabilidade normal de resíduos apresentado na Figura 103 ilustra o erro no ajuste do modelo. Verifica-se que para esta resposta também há adequação do modelo ajustado, pois a normalidade está apontada pela tendência dos dados a se distribuir formando uma reta. O teste de normalidade de Anderson-Darling mostrou evidências para a não rejeição da hipótese nula, como verificado pelo valor P que foi  $> 0,05$ .



**Figura 103:** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a tensão de escoamento (VA)

### 4.9.3. Viscosidade plástica (curva de fluxo de retorno)

Na primeira tentativa de ajustes da resposta viscosidade plástica, com o modelo quadrático completo, o gráfico de Pareto acusou que o único termo significativo foi o aditivo 1 (SP) e o seu termo quadrático. Por este motivo, foi realizada a regressão linear + quadrático do fator 1 (SP), eliminando-se o fator 2 (aditivo 2 ou NS) da regressão.

Na análise de “Curvas de fluxo e curvas de viscosidade” na página 160, foi discutido que a NS parecia não afetar a viscosidade plástica. Fica confirmado, portanto, nesta análise de regressão. Este aditivo químico parece atuar mais sobre a tensão de escoamento e tixotropia da pasta de cimento, o que corrobora com o que foi observado por Martins (2011), já que conforme se aumenta a quantidade de partículas finas na mistura, ocorre maior atrito interno entre partículas, o que dificulta o escoamento.

A Tabela 35 e a Tabela 36 resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste e da análise de variância ANOVA para a resposta em estudo.

**Tabela 35:** Coeficientes de regressão estimados para viscosidade plástica, empregando variáveis codificadas

Termo	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante ( $\beta_0$ )	0,27893	0,00261	106,74	0,000
SP ( $\beta_1$ )	-0,05919	0,00256	-23,14	0,000
SP*SP ( $\beta_{11}$ )	0,02434	0,00272	8,95	0,000

S = 0,0072356;  $R^2 = 98,40\%$ ;  $R^2$  (ajuste) = 98,08% e  $R^2$  (previsto) 95,93%

**Tabela 36:** Análise da variância para a viscosidade plástica das 13 misturas aditivadas

Fonte	Graus de Liberdade	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	2	0,032219	0,016109	307,70	0,000
Linear	1	0,028025	0,028025	535,30	0,000
SP	1	0,028025	0,028025	535,30	0,000
Quadrado	1	0,004194	0,004194	80,10	0,000
SP*SP	1	0,004194	0,004194	80,10	0,000
Erro	10	0,000524	0,000052		
Falta de ajuste	7	0,000413	0,000059	1,60	0,380
Erro puro	3	0,000111	0,000037	*	*
Total	12	0,032742			

Ao analisar a Tabela 35, verifica-se que cada coeficiente do modelo apresentou significância ao nível de 5%. Os valores de  $R^2$  indicam o quanto o modelo explica a variação dos dados e, por estar próximo de 1 (100%) significa que o modelo está muito bem ajustado.

Ao considerar a Tabela 36, para testar a significância da regressão, o valor P para regressão (linear + quadrático) também ficou abaixo de 0,05, o que significa que o modelo é válido a 95% de confiança. Em relação à falta de ajuste, o valor P foi muito superior a 0,05, o que significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, o modelo se ajustou bem aos dados.

Então, o modelo que ajusta e descreve a resposta viscosidade plástica, pode ser descrito pela Equação 26:

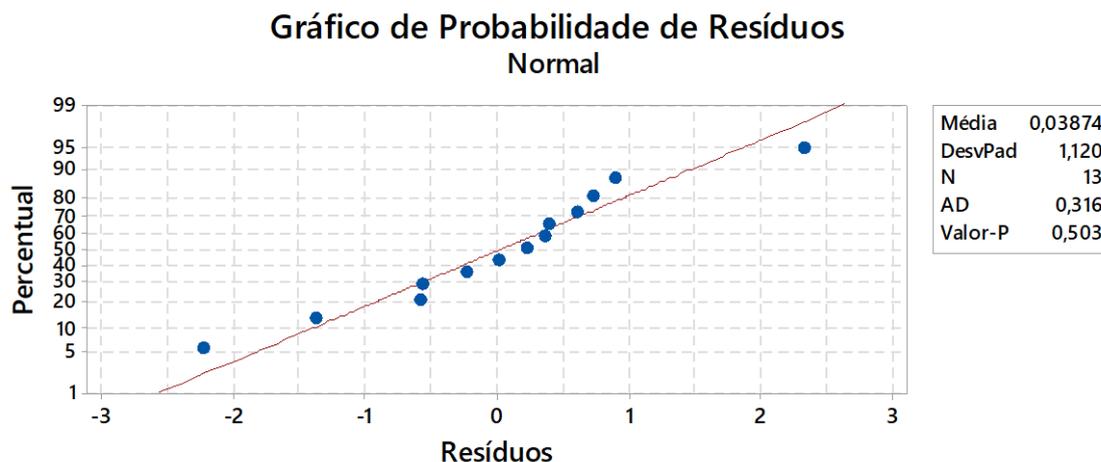
$$resposta = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_{11} \cdot (x_1)^2$$

$$\eta_{plástica} = 0,277_{(\pm 0,0035)} - 0,0613_{(\pm 0,00342)} \cdot SP + 0,02427_{(\pm 0,00364)} \cdot SP^2 \quad (\text{Equação 26})$$

Onde  $\beta_0$  é o coeficiente constante da regressão;  $\beta_1$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP);  $\beta_{11}$  é o coeficiente do aditivo 1 ao quadrado e  $x_1$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 1.

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

O gráfico de probabilidade normal de resíduos apresentado na Figura 104 ilustra o erro no ajuste do modelo. Verifica-se que para esta resposta também há adequação do modelo ajustado, pois a normalidade está apontada pela tendência dos dados se distribuírem formando uma reta. O teste de normalidade de Anderson-Darling mostrou evidências para a não rejeição da hipótese nula, como verificado pelo valor P que foi  $> 0,05$ .



**Figura 104:** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a viscosidade plástica

#### 4.9.4. Recuperação tixotrópica após 1 minuto – T60 (Tixotropia)

Na primeira tentativa de ajustes da resposta recuperação tixotrópica após 1 minuto, com o modelo quadrático completo, o gráfico de Pareto acusou que os termos significativos foram apenas o aditivo 1 (SP) e o aditivo 2 (NS). Por este motivo, foi realizada a regressão linear apenas, sendo este modelo suficiente para explicar os resultados desta resposta. Portanto, pode-se dizer que ambos aditivos químicos afetam a tixotropia.

A Tabela 37 e a Tabela 38 resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste e da análise de variância ANOVA para a resposta em estudo.

**Tabela 37:** Coeficientes de regressão estimados para recuperação tixotrópica após 1 min, empregando variáveis codificadas

Termo	Coeficientes	Erro padrão do coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante ( $\beta_0$ )	71,915	0,608	118,37	0,000
SP ( $\beta_1$ )	-7,778	0,744	-10,45	0,000
NS ( $\beta_2$ )	-1,829	0,744	-2,46	0,036

$S = 2,10465$ ;  $R^2 = 92,76\%$ ;  $R^2$  (ajuste) = 91,15% e  $R^2$  (previsto) = 85,94%

**Tabela 38:** Análise da variância para a recuperação tixotrópica após 1 min das 13 misturas aditivadas

Fonte	Graus de Liberdade	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	2	510,734	255,367	57,65	0,000
Linear	2	510,734	255,367	57,65	0,000
SP	1	483,967	483,967	109,26	0,000
NS	1	26,767	26,767	6,04	0,036

Erro	9	39,866	4,430		
Falta de ajuste	7	36,111	5,159	2,75	0,293
Erro puro	2	3,754	1,877	*	*
Total	11	550,600			

Ao analisar a Tabela 37, verifica-se que cada coeficiente do modelo apresentou significância ao nível de 5%. Os valores de  $R^2$  (ajuste e previsível) são aceitáveis por estarem acima de 85%, o que significa que o modelo está com bom ajuste.

Ao considerar a Tabela 38, para testar a significância da regressão, o valor P para regressão linear também ficou abaixo de 0,05, o que significa que o modelo é válido a 95% de confiança. Em relação à falta de ajuste, o valor P foi muito superior a 0,05, o que significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, o modelo se ajustou bem aos dados.

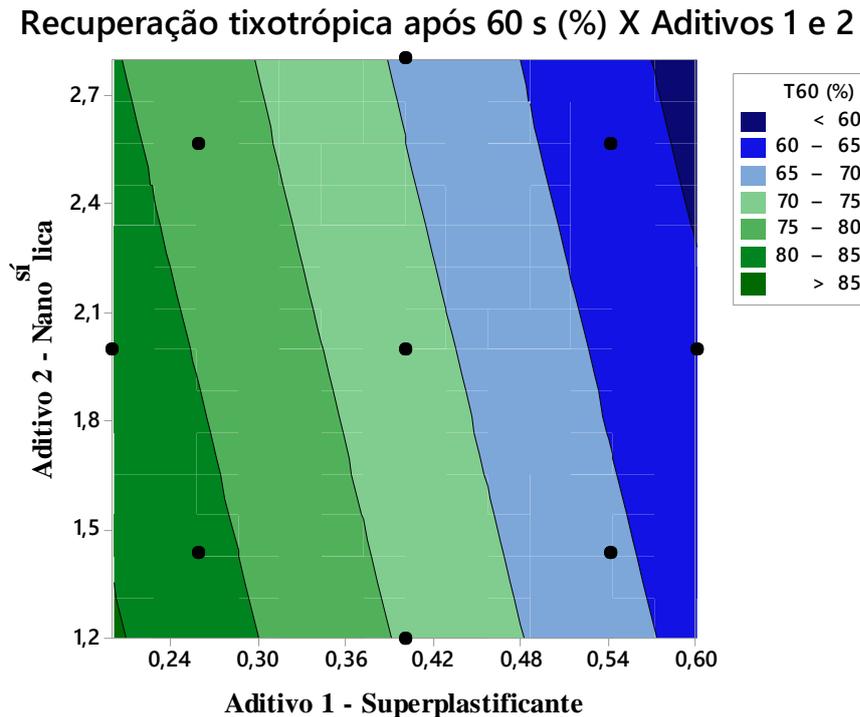
Então, o modelo que ajusta e descreve a resposta recuperação tixotrópica após 60 segundos ( $T_{60}$ ), pode ser descrito pela Equação 27:

$$resposta = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2$$

$$T_{60} = 71,915_{(\pm 0,608)} - 7,778_{(\pm 0,774)} \cdot SP - 1,829_{(\pm 0,744)} \cdot NS \quad (\text{Equação 27})$$

Onde  $\beta_0$  é o coeficiente constante da regressão;  $\beta_1$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP) e  $x_1$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 1;  $\beta_2$  é o coeficiente do aditivo 2 e  $x_2$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 2.

Com este modelo foi possível gerar uma superfície de resposta. Na Figura 105 a seguir está apresentado o gráfico de contornos com os pontos experimentais cardeais, colaterais e centróide, com as curvas de nível exibidas para cada delimitação da recuperação tixotrópica, conforme legenda:



**Figura 105:** Contornos da resposta recuperação tixotrópica após 60 s, em função dos aditivos 1 e 2.

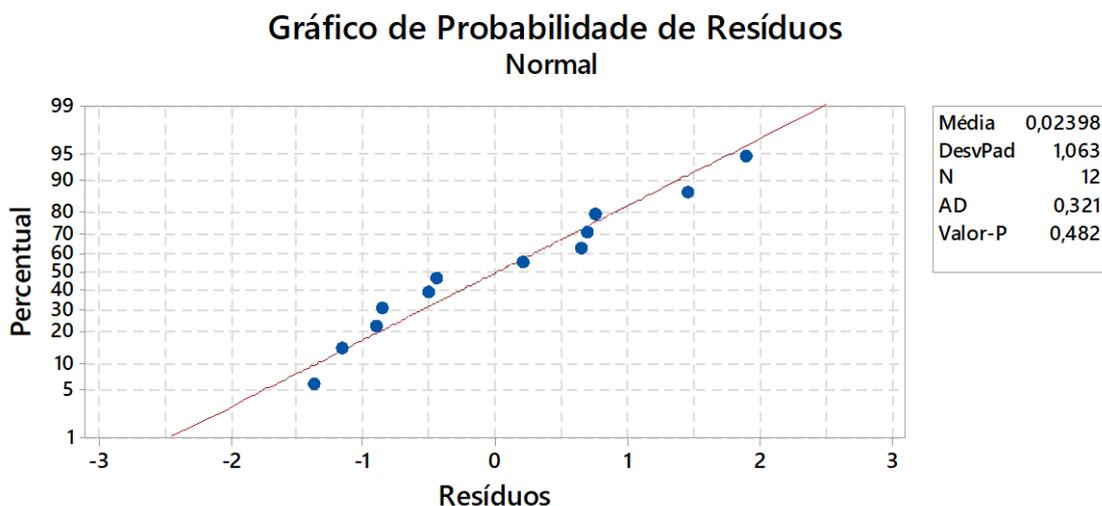
O American Concrete Institute - ACI (2014) aponta que altos valores de aditivos SP geralmente levam a uma redução na aglomeração das partículas cimentícias, o que pode reduzir a capacidade tixotrópica. Isto pode ser observado na Figura 105, em que a região azul apresenta os maiores teores de SP, com menores valores de recuperação tixotrópica após 1 minuto. Verifica-se também que o SP afeta mais a tixotropia, do que a NS, pois ao se fixar um valor de NS e variar o teor SP, há uma grande variação desta resposta, já ao se fixar um valor de SP e variar o teor de NS há pouca variação da resposta. Ao se reduzir o teor de SP, obtém-se maiores valores de recuperação tixotrópica após um minuto. Constata-se, portanto, que a dosagem de superplastificante deve ser avaliada de forma criteriosa para não haver grande perda da capacidade tixotrópica das misturas cimentícias.

A recuperação tixotrópica é importante em aplicações da construção civil, pois está relacionada com a capacidade de argamassas e concretos recuperarem sua viscosidade inicial após um processo de mistura e transporte, bombeamento e lançamento. Esta avaliação da tixotropia é relevante quando a tensão de escoamento crítica necessária para se ter boa fluidez e a tensão de escoamento mínima para evitar a segregação são muito próximas, como no caso de concreto autoadensáveis. As pastas de cimento devem apresentar resistência à segregação, isto é, possuir

suficientes tensões de escoamento e viscosidade para evitar a segregação dos agregados que estão envolvendo e tais propriedades estão atreladas à tixotropia. Além disso, devem apresentar boa aderência às barras de aço e à parede/fôrma (caso de argamassas projetadas ou concretos projetados - túneis), pois caso escorram poderão surgir cavidades sem concretagem, que desencadearão patologias estruturais e/ou estéticas.

Uma aplicação cujo comportamento tixotrópico é muito importante é a impressão 3D em concreto, em que se dispõe camadas de concreto, que gradualmente constroem paredes de uma casa, por exemplo, necessitando de operação remota via tablet. Reiter *et al.* (2018) discute a importância de conhecer e controlar a tensão de escoamento em impressão 3D ao longo do tempo, já que ao se depositar a primeira camada de concreto, a tensão de escoamento deve ser alta o suficiente para evitar que escorra pela ação do peso próprio do material. E no momento em que se deposita a segunda camada, a primeira camada deve ter uma tensão de escoamento maior que antes para que sustente a nova camada e as sucessivas camadas depositadas. Destaca-se, portanto, a necessidade de dominar formulações capazes de adequar o comportamento tixotrópico do material, conforme a aplicação requerida.

O gráfico de probabilidade normal de resíduos apresentado na Figura 106 descreve o erro no ajuste do modelo. Verifica-se que esta resposta também apresenta adequação ao modelo ajustado, sendo que a normalidade está apontada pela tendência dos dados de se distribuir formando uma reta. O teste de normalidade de Anderson-Darling mostrou evidências para a não rejeição da hipótese nula, como verificado pelo valor P que foi  $> 0,05$ .



**Figura 106:** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a recuperação tixotrópica após 1 min

#### 4.9.5. Diâmetro de espalhamento (mini-slump de Kantro)

Na primeira tentativa de ajustes da resposta diâmetro de espalhamento, com o modelo quadrático completo, o gráfico de Pareto acusou que apenas o termo quadrático do aditivo 2 (NS) não era significativo. Por este motivo, foi realizada a regressão quadrática, com exceção deste termo.

A Tabela 39 e a Tabela 40 resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste e da análise de variância ANOVA para a resposta em estudo.

**Tabela 39:** Coeficientes de regressão estimados para o diâmetro de espalhamento, empregando variáveis codificadas

Termo	Coeficientes	Erro padrão do coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante ( $\beta_0$ )	109,20	1,13	96,62	0,000
SP ( $\beta_1$ )	21,96	1,18	18,67	0,000
NS ( $\beta_2$ )	-10,94	1,18	-9,30	0,000
SP*SP ( $\beta_{11}$ )	7,28	1,22	5,97	0,000
SP*NS ( $\beta_{12}$ )	-6,25	1,66	-3,76	0,005

S = 3,32719; R<sup>2</sup> = 98,18%; R<sup>2</sup> (ajuste) = 97,37% e R<sup>2</sup> (previsto) = 94,95%

**Tabela 40:** Análise da variância para o diâmetro de espalhamento das 13 misturas aditivadas

Fonte	Graus de Liberdade	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	5365,74	1341,43	121,18	0,000
Linear	2	4815,45	2407,73	217,50	0,000
SP	1	3857,99	3857,99	348,50	0,000
NS	1	957,46	957,46	86,49	0,000
Quadrado	1	394,04	394,04	35,59	0,000
SP*SP	1	394,04	394,04	35,59	0,000
Interação com 2 Fatores	1	156,25	156,25	14,11	0,005
SP*NS	1	156,25	156,25	14,11	0,005
Erro	9	99,63	11,07		
Falta de ajuste	5	56,13	11,23	1,03	0,502
Erro puro	4	43,50	10,88	*	*
Total	13	5465,37			

Ao analisar a Tabela 39, verifica-se que cada coeficiente do modelo apresentou significância ao nível de 5%. Os valores de R<sup>2</sup> (ajuste e previsível) indicam o quanto o modelo explica a

variação da resposta e, por estarem próximos de 1 (100%) significa que o modelo está muito bem ajustado.

Ao considerar a Tabela 40, para testar a significância da regressão, o valor P para regressão (linear+quadrático+interação) também ficou abaixo de 0,05, o que significa que o modelo é válido a 95% de confiança. Em relação à falta de ajuste, o valor P foi muito superior a 0,05, o que significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, o modelo se ajustou bem aos dados.

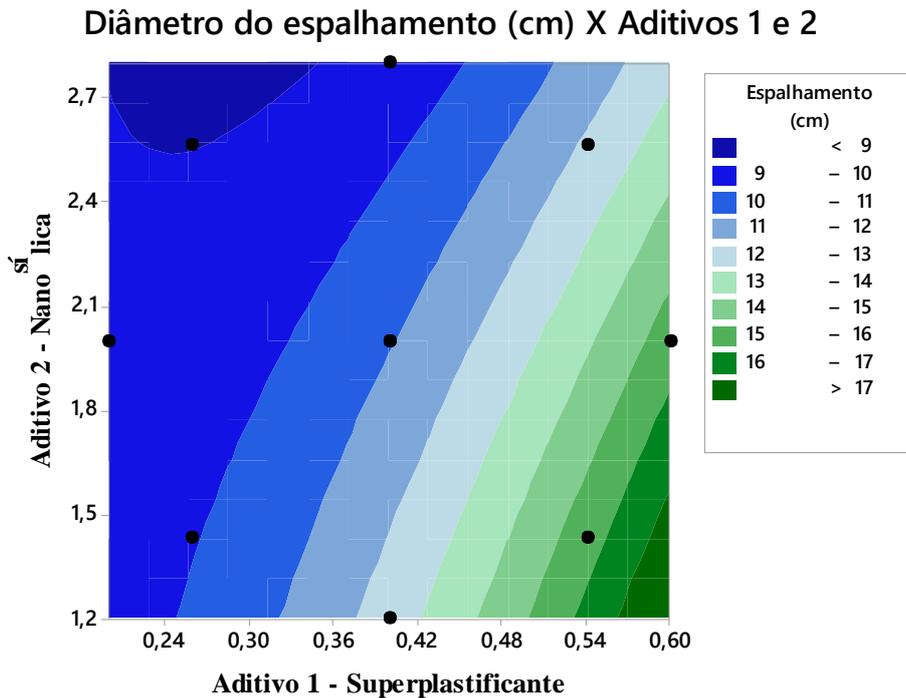
Então, o modelo que ajusta e descreve a resposta diâmetro de espalhamento pode ser descrito pela Equação 28:

$$resposta = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{11} \cdot (x_1)^2 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$$

$$\begin{aligned} \text{Diâmetro de espalhamento} = & 109,2_{(\pm 1,13)} + 21,96_{(\pm 1,18)} \cdot \text{SP} - \\ & 10,94_{(\pm 1,18)} \cdot \text{NS} + 7,28_{(\pm 1,22)} \cdot \text{SP}^2 - 6,25_{(\pm 1,66)} \cdot \text{SP} \cdot \text{NS} \end{aligned} \quad (\text{Equação 28})$$

Onde  $\beta_0$  é o coeficiente constante da regressão;  $\beta_1$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP) e  $x_1$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 1;  $\beta_2$  é o coeficiente do aditivo 2 (NS) e  $x_2$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 2;  $\beta_{11}$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP) ao quadrado; enquanto  $\beta_{12}$  é o coeficiente da interação dos aditivos químicos empregados.

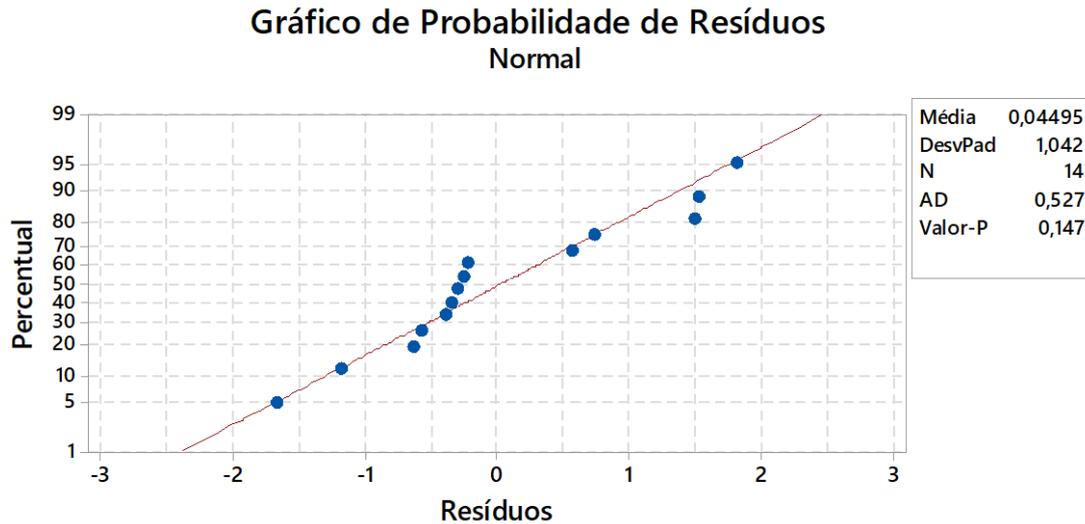
Neste modelo também foi possível gerar uma superfície de resposta. Na Figura 107 a seguir está apresentado o gráfico de contornos com os pontos experimentais cardeais, colaterais e centroide, com as curvas de nível exibidas para cada delimitação do diâmetro de espalhamento, conforme legenda:



**Figura 107:** Contornos da resposta diâmetro de espalhamento, em função dos aditivos 1 e 2.

A partir da Figura 107, observa-se que ao aumentar o teor de SP e reduzir o teor de NS, obtém-se diâmetros de espalhamento maiores. Ao passo que ao reduzir o teor de SP e aumentar o teor de NS, obtém-se menores diâmetros de espalhamento. Isso também foi constatado na Figura 53. Também é possível observar que para baixos teores de SP, o diâmetro de espalhamento é pouco afetado, enquanto que ao se analisar as faixas centroe até sudeste, nota-se que exibem certa linearidade. Isso significa dizer que é possível obter um mesmo diâmetro de espalhamento, se for efetuado o aumento de SP concomitante ao aumento de NS, seguindo-se a direção dos contornos, pois esse último aditivo químico parece minimizar o efeito de alta liquidez e perda de consistência causada pelo emprego de SP, e assim equilibrar uma possível superdosagem de SP, por exemplo.

O gráfico de probabilidade normal de resíduos apresentado na Figura 108 descreve o erro no ajuste do modelo. Verifica-se que também há nesta resposta boa adequação do modelo ajustado, pois a normalidade está apontada pela tendência dos dados de se distribuir formando uma reta. O teste de normalidade de Anderson-Darling mostrou evidências para a não rejeição da hipótese nula, como verificado pelo valor P que foi  $> 0,05$ .



**Figura 108:** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o diâmetro de espalhamento (Ensaio do mini-slump)

#### 4.9.6. Tempo de escoamento pelo Funil de Marsh

Na primeira tentativa de ajustes da resposta tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, com o modelo quadrático completo, o gráfico de Pareto acusou que o termo quadrático do aditivo 1 (SP) e o termo da interação entre o aditivo 1 (SP) e o aditivo 2 (NS) não eram significativos. Por este motivo, foi realizada a regressão linear + quadrático do fator 2 (NS), eliminando-se a interação da regressão e o termo quadrático do fator 1 (SP).

A Tabela 41 e a Tabela 42 resumem, respectivamente, os coeficientes do modelo de ajuste e da análise de variância ANOVA para a resposta em estudo.

**Tabela 41:** Coeficientes de regressão estimados para o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, empregando variáveis codificadas

Termo	Coefficientes	Erro padrão do coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante ( $\beta_0$ )	7,872	0,137	57,42	0,000
SP ( $\beta_1$ )	-0,870	0,143	-6,09	0,000
NS ( $\beta_2$ )	1,638	0,143	11,47	0,000
NS*NS ( $\beta_{22}$ )	0,542	0,148	3,66	0,004

$S = 0,403653$ ;  $R^2 = 94,8 \%$ ;  $R^2$  (ajuste) = 93,24% e  $R^2$  (previsto) = 85,43%

**Tabela 42:** Análise da variância para o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh das 13 misturas aditivadas

Fonte	Graus de Liberdade	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	3	29,6859	9,8953	60,73	0,000
Linear	2	27,5021	13,7510	84,40	0,000
SP	1	6,0495	6,0495	37,13	0,000
NS	1	21,4526	21,4526	131,66	0,000
Quadrado	1	2,1838	2,1838	13,40	0,004
NS*NS	1	2,1838	2,1838	13,40	0,004
Erro	10	1,6294	0,1629		
Falta de ajuste	6	1,3019	0,2170	2,65	0,182
Erro puro	4	0,3275	0,0819	*	*
Total	13	31,3152			

Ao analisar a Tabela 41, verifica-se que cada coeficiente do modelo apresentou significância ao nível de 5%. Os valores de  $R^2$  (ajuste e previsível) são aceitáveis por estarem acima de 85%, o que significa que o modelo está com bom ajuste.

Ao considerar a Tabela 42, para testar a significância da regressão, o valor P para regressão (linear + quadrático) também ficou abaixo de 0,05, o que significa que o modelo é válido a 95% de confiança. Em relação à falta de ajuste, o valor P foi muito superior a 0,05, o que significa que o modelo não tem falta de ajuste, ou seja, o modelo se ajustou bem aos dados.

Então, o modelo que ajusta e descreve a resposta tempo de escoamento pelo Funil de Marsh pode ser descrito pela Equação 29:

$$resposta = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{22} \cdot (x_2)^2$$

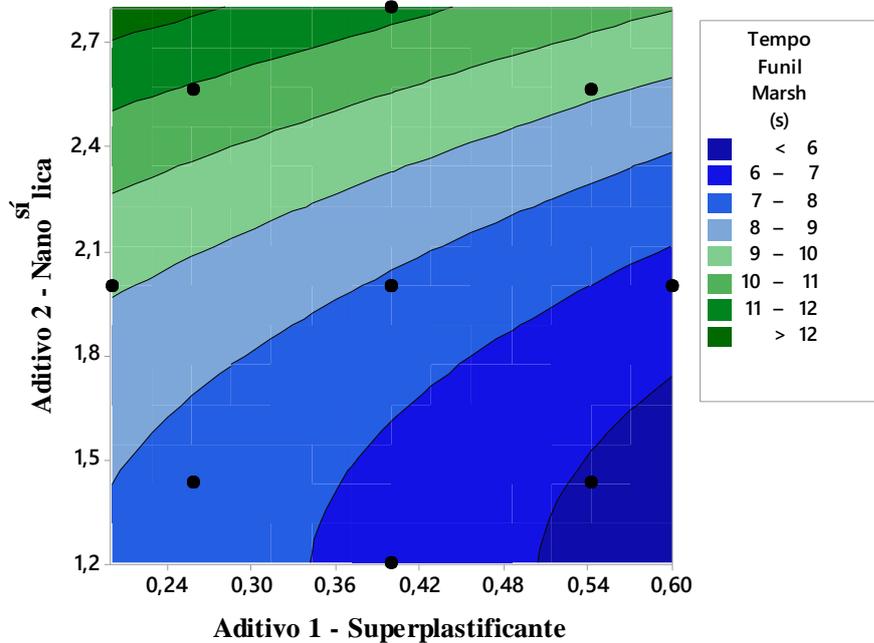
$$T_{escoamento} = 7,872_{(\pm 0,137)} - 0,87_{(\pm 0,143)} \cdot SP - 1,638_{(\pm 0,143)} \cdot NS + 0,542_{(\pm 0,148)} \cdot NS^2 \quad (\text{Equação 29})$$

Onde  $\beta_0$  é o coeficiente constante da regressão;  $\beta_1$  é o coeficiente do aditivo 1 (SP) e  $x_1$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 1;  $\beta_2$  é o coeficiente do aditivo 2,  $x_2$  refere-se ao teor (dosagem) do aditivo 2 e  $\beta_{22}$  é o coeficiente do aditivo 2 ao quadrado.

Neste modelo também foi possível gerar uma superfície de resposta. Na Figura 109 a seguir está apresentado o gráfico de contornos com os pontos experimentais cardeais, colaterais e

centroide, com as curvas de nível exibidas para cada delimitação do tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, conforme legenda:

### Tempo de escoamento pelo Funil de Marsh (s) X Aditivos 1 e 2

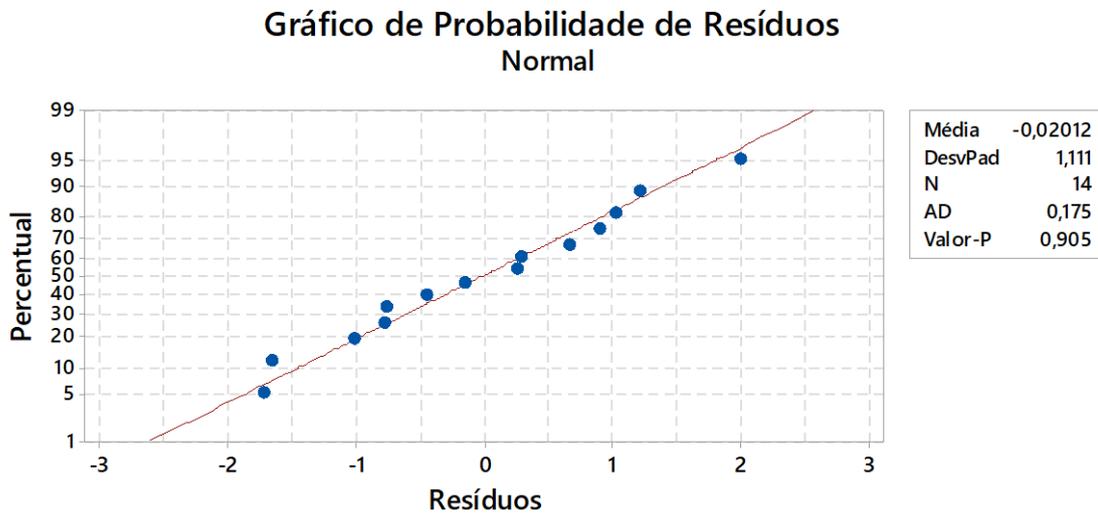


**Figura 109:** Contornos da resposta tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, em função dos aditivos 1 e 2.

Ao observar a Figura 109, verifica-se um comportamento reológico similar ao discutido para as respostas de módulo elástico, tensão de escoamento e diâmetro de espalhamento das misturas. E também está coerente com o comportamento das misturas vistos na Figura 53 - página 134, pois ao se dirigir para o canto superior-esquerdo dos contornos, observa-se misturas mais coesas, com maiores tensões de escoamento, levando mais tempo para escoar pelo Funil de Marsh, mais plásticas e com maiores viscosidades. Ao analisar os contornos na direção centroide-sudeste constata-se menores tempos de escoamento, o que é esperado pois ao seu aumentar o teor de SP, as pastas de cimento apresentam maior fluidez (comportamento mais líquido) e, por consequência fluem mais rápido pelo funil de Marsh. Deve-se destacar a importância da NS, no sentido de contrabalançar o efeito das mais altas dosagens de SP, devendo ser empregada em maiores quantidades. O efeito da NS é mais visível para menores teores de SP empregados, fornecendo às pastas mais coesão e tensões de escoamento maiores.

O gráfico de probabilidade normal de resíduos apresentado na Figura 110 descreve o erro no ajuste do modelo. Verifica-se que esta resposta também apresenta boa adequação ao modelo ajustado, sendo que a normalidade está apontada pela tendência dos dados a se distribuir

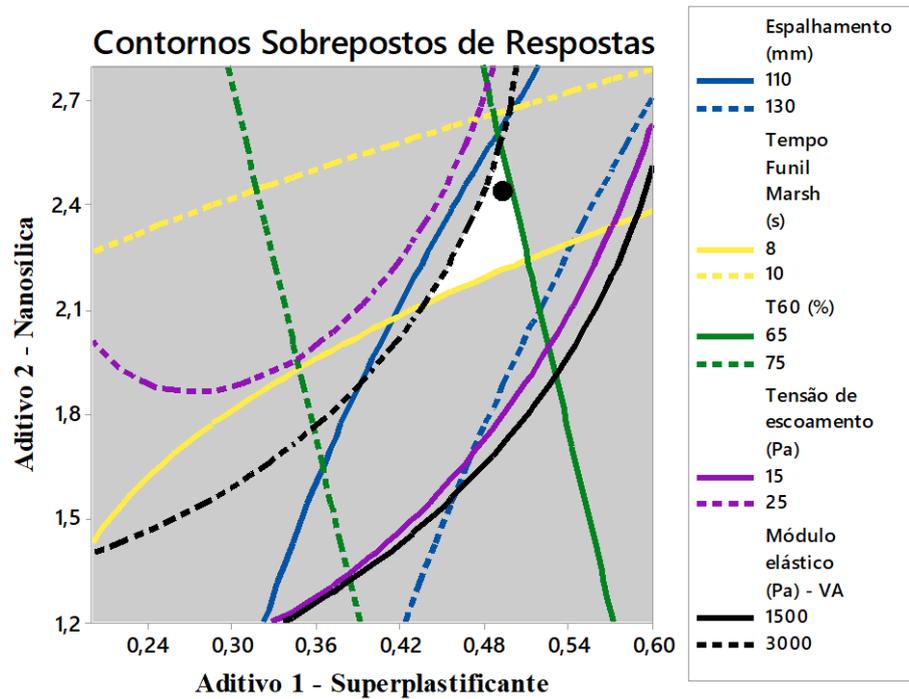
formando uma reta. O teste de normalidade de Anderson-Darling mostrou evidências para a não rejeição da hipótese nula, como verificado pelo valor P que foi  $> 0,05$ .



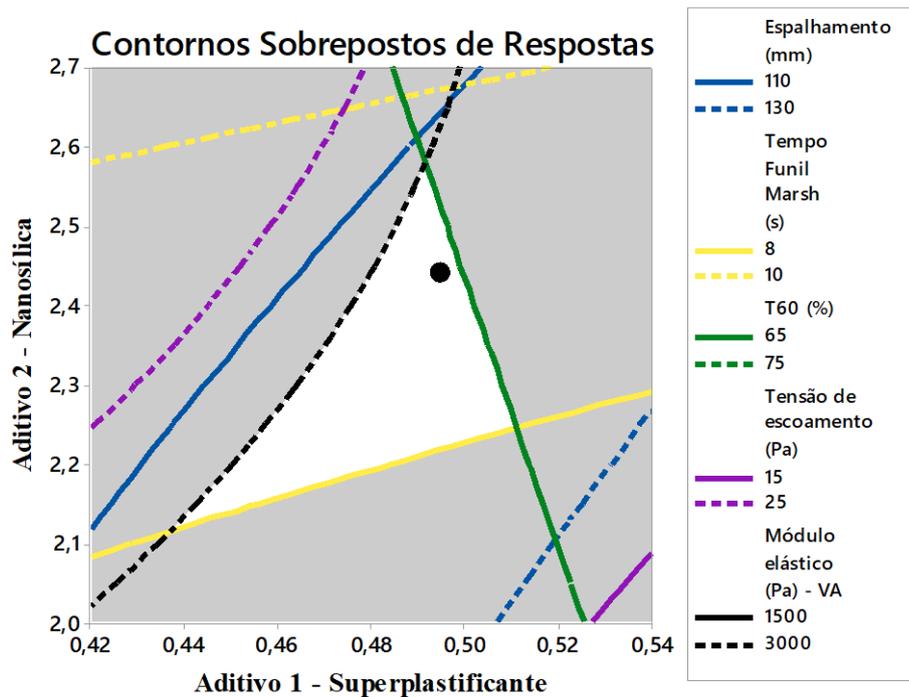
**Figura 110:** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh

#### 4.9.7. Contornos sobrepostos de respostas – Análise RSM

Todos os modelos vistos apresentaram bom ajuste, sendo que a maioria dos coeficientes de determinação estavam acima de 90%, o que indica uma boa correlação entre os resultados experimentais e a predição dos mesmos. Para melhor visualização do comportamento das respostas discutidas anteriormente, a Figura 111 apresenta o gráfico de contornos das respostas diâmetro de espalhamento (mm), tempo de escoamento pelo Funil de Marsh (s), a recuperação tixotrópica após 1 minuto (%), a tensão de escoamento obtido no modo oscilatório do reômetro (Pa) e o módulo elástico (Pa) sobrepostos. Já a Figura 112 se apresenta ampliada para destacar a região delimitada pelas respostas.



**Figura 111:** Contornos sobrepostos de respostas - módulo elástico e tensão de escoamento (modo oscilatório); recuperação tixotrópica após 1 minuto (modo rotacional); diâmetro de espalhamento (mini-*slump*) e tempo de escoamento (funil de Marsh).



**Figura 112:** Ampliação da Figura 111 com destaque para a região delimitada pelas respostas.

A região branca apresentada na Figura 111 e Figura 112 está delimitada pelas respostas atribuídas e consiste na região ideal de combinação de aditivos de acordo com os valores mínimos e máximos escolhidos de cada propriedade. Escolheu-se os seguintes limites para as respostas:

- 1) Diâmetro de espalhamento de 110 a 130 mm;
- 2) Tempo de escoamento pelo Funil de Marsh de 8 a 10 s;
- 3) Recuperação tixotrópica após 60s de 65 a 75%;
- 4) Tensão de escoamento de 15 a 25 Pa e
- 5) Módulo elástico de 1500 a 3000 Pa.

Realizou-se esta delimitação para facilitar a análise do comportamento das respostas em conjunto. A pesquisa buscou obter uma pasta de cimento com CCA com algumas características específicas, tais como: baixa viscosidade plástica para posterior emprego em argamassas e concretos autoadensáveis; rápida recuperação tixotrópica; razoável tensão de escoamento e alto módulo de elasticidade.

O traço realizado para averiguar se as respostas reológicas atenderiam aos limites impostos no Gráfico de Contornos está demarcado na Figura 111 com um ponto preto. Tal traço apresentou 0,497% de SP e 2,444% de NS, em que se obteve um módulo elástico de 1630 Pa, uma tensão de escoamento de 16 Pa, uma viscosidade plástica de 0,19 Pa.s<sup>10</sup>, recuperação tixotrópica após 1 minuto de 65%, diâmetro de espalhamento de 126,5 mm e um tempo de escoamento pelo Funil de Marsh de 8,06 s. Este traço apresenta propriedades aceitáveis e coerente com a realidade de materiais cimentícios, pois a reologia desses materiais apresenta um comportamento complexo e, portanto, difícil de ser monitorado matematicamente, porém foi possível atender as fronteiras das respostas impostas.

Com isso, pode-se dizer que os modelos de regressão estimados para as respostas são aceitáveis. No entanto, há que se destacar que poderia ter sido utilizado outros limites para fazer a análise

---

<sup>10</sup> Não foi obtida uma superfície de resposta para a viscosidade plástica, pois o modelo de regressão utilizado possuía apenas o fator 1 (SP).

das respostas sobrepostas, como por exemplo, para obter traços para aplicações em argamassas e concretos projetados, que requerem mais altas tensões de escoamento e comportamento mais pastoso (região esquerda superior do gráfico de contornos).

Observa-se que a superfície de respostas claramente sugere qual direção tomar para cada característica de resposta que se deseje. Por exemplo, se estiver buscando um módulo entre as curvas de 1500 e de 3000 Pa deve-se caminhar na região delimitada entre as curvas. Para valores de  $G'$  superiores a 3000 Pa, deve-se reduzir o SP e aumentar a NS, caminhando-se na direção centroide-noroeste. Para obtenção de valores de  $G'$  inferiores 1500 Pa, deve-se aumentar o SP e reduzir a NS caminhando-se na direção centroide-sudeste.

Conclui-se que por meio da metodologia de superfície de resposta (RSM) empregada é possível se orientar a respeito da dosagem de aditivos químicos a ser utilizada para atender aplicações específicas, seja mais fluido (comportamento autoadensável), seja mais plástico e tixotrópico (comportamento de alta aderência).

## 5. CONCLUSÕES

Foi possível verificar a viabilidade do uso da cinza proveniente da calcinação da palha de arroz como alternativa sustentável ao uso do cimento, com granulometria  $< 300 \mu\text{m}$ , já que proporciona um destino útil e plausível para um material que poderia ser descartado inadequadamente no meio ambiente. Sustenta-se esta conclusão pelo valor superior da resistência à compressão comparada a pasta de cimento controle e pelas boas propriedades reológicas obtidas. A substituição parcial do cimento Portland por 10% de CCA proporcionou desempenho satisfatório quanto às propriedades estudadas.

Com relação à caracterização do comportamento reológico, verificou-se que todas as pastas de cimento com a CCA apresentaram um comportamento não newtoniano, pseudoplástico e tixotrópico. Verificou-se que o emprego do aditivo 1 (SP) nas pastas de cimento afetou a viscoelasticidade, a tixotropia, a tensão de escoamento, a viscosidade plástica, o diâmetro de espalhamento e o tempo de fluxo pelo Funil de Marsh para uma mesma relação a/c. Já o emprego do aditivo 2 (NS) pareceu afetar mais as respostas quando se utilizou maiores teores do mesmo e quando os teores de SP foram menores, e afetou sobretudo a tensão de escoamento, a viscoelasticidade, o diâmetro de espalhamento, o tempo de escoamento pelo Funil de Marsh, mas sem afetar a viscosidade plástica.

Constatou-se pela análise MSR, que principalmente o módulo elástico, a tensão de escoamento e o diâmetro de espalhamento das misturas apresentaram comportamento semelhante, no que tange às direções centroide-sudeste e centroide-noroeste. Então, é possível empregar o diâmetro de espalhamento como substituto, embora de forma grosseira, dessas duas outras respostas aferidas pelo reômetro, e assim orientar a dosagem de aditivos com base nessa informação do comportamento reológico da matriz cimentícia tratada nesta pesquisa. Por meio da MSR, foi possível encontrar uma combinação de aditivos para a mistura que apresentasse boa trabalhabilidade, baixa viscosidade plástica, com razoável tensão de escoamento. Tal pasta de cimento apresentou comportamento líquido, sem a ocorrência de segregação e exsudação. A dosagem combinada deste traço foi de 0,497 % p/p do aditivo 1 e 2,444 % p/p do aditivo 2, que obteve respostas aceitáveis, sendo os valores do módulo elástico = 1630 Pa, tensão de escoamento = 16 Pa, viscosidade plástica = 0,19 Pa.s, recuperação tixotrópica após 1 minuto = 65%, diâmetro de espalhamento = 126,5 mm e tempo de escoamento pelo Funil de Marsh = 8,06 s.

Deve-se destacar também alguns detalhes específicos sobre a CCA empregada:

A CCA residual utilizada apresentou em sua composição química 83,34% de óxido de silício. Verificou-se na análise de difração de raios-X que se trata de uma cinza com característica preponderantemente cristalina, devido a presença de picos de cristobalita, mas possui certa atividade pozolânica pela presença de halo amorfo.

Desse modo, conclui-se que a CCA residual utilizada nesse trabalho pode fazer parte da matriz cimentícia como material sobretudo inerte. Constatou-se que pode ser usada como material fino de preenchimento (uma parte pulverulenta), o que fisicamente contribui para o aumento da resistência do cimento (efeito fíler) e não necessariamente como um material pozolânico, e outra parte como material granular (granulometria mais grosseira).

Verificou-se também a necessidade de aumento da água de amassamento, pelo fato da CCA se tratar de um material poroso. Ao ser inserido na matriz cimentícia, a CCA reduz a água disponível para reação de hidratação, o que pode ter contribuído para o aumento da resistência à compressão em relação à pasta de cimento controle. O aumento na resistência à compressão pode ser atribuído ao efeito fíler da cinza, preenchendo poros ou mesmo atuando como pontos de nucleação para hidratação do cimento.

Apesar de não possuir a granulometria ideal, a possibilidade de uso dessa CCA mostra-se favorável, pois quanto maior for o consumo dessas cinzas residuais, com a resistência mecânica encontrada – ligeiramente superior às pastas de cimento controle, maior será o ganho ambiental, pois haverá redução do consumo de cimento.

## 5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Considerando-se a produção mundial de resíduos provenientes da queima da casca de arroz, e sua disposição inadequada no meio ambiente, considera-se importante dar sequência ao estudo e disseminação do conhecimento sobre o uso da CCA, de modo a buscar alternativas de aplicabilidade desse material na indústria da construção civil. Como sugestões para trabalhos futuros, alguns tópicos devem ser abordados, como:

- Analisar a viabilidade econômica do emprego da CCA, determinando a relação custo-benefício para uso do mesmo como substituto parcial ao cimento Portland para a indústria da construção civil.
- Estudar o aproveitamento parcial da CCA como agregado miúdo na confecção de argamassas e concretos em teores de 5%, 10% e 15% e analisar as propriedades mecânicas e reológicas;
- Avaliar o desempenho de argamassas e concretos com o emprego dos teores de SP e NS otimizados por meio deste trabalho;
- Propor uma adaptação da metodologia aqui apresentada associada a outros materiais cimentícios suplementares, adições minerais e avaliar a interação dos mesmos com outros SPs e NS.
- Realizar estudos de durabilidade de argamassas e concretos com esta CCA presente, pois neste trabalho não se avaliou o desempenho mecânico a longo prazo, e nem se avaliou a resistência à cloretos, sulfatos, reações álcali-agregados, ataque de ácidos; e deste modo investigar as patologias que a CCA pode causar em tais aplicações;
- Avaliar o efeito da compactação de argamassas e concretos com a CCA presente por meio de ensaios de permeabilidade e absorção de água, e avaliar a porosimetria dos corpos-de-prova por intrusão de mercúrio;
- Sugere-se realizar uma análise da atividade pozolânica do material estudado, com diferentes tempos de moagem da CCA, realizando-se a avaliação por meio do uso de métodos químicos, físico-mecânicos, e também da análise de sua microestrutura.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica**, Rio de Janeiro, 2003.
- ABNT. **NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação**, Rio de Janeiro, 2009.
- ABNT. **NBR 7681-2: Calda de cimento para injeção. Parte 2: Determinação do índice de fluidez e da vida útil — Método de ensaio**, Rio de Janeiro, 2013.
- ABNT. **NBR 12653: Materiais pozolânicos — Requisitos**, Rio de Janeiro, 2014.
- ABNT. **NBR 5738: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**, Rio de Janeiro, 2015.
- ABNT. **NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos.**, Rio de Janeiro, 2018a.
- ABNT. **NBR 16606 - Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal**, Rio de Janeiro, 2018b.
- ABNT. **NBR 11768-1 - Aditivos para concreto de cimento Portland**, Rio de Janeiro, 2019a.
- ABNT. **NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**, Rio de Janeiro, 2019b.
- ACI COMMITTEE 212.3R. Report on Chemical Admixtures for concrete. v. 1, n. 631, 2010.
- ACI COMMITTEE 238. Concrete Thixotropy (ACI 238.2T-14). n. June, p. 1–6, 2014.
- AGULLÓ, L. et al. Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer—A study based on the Marsh cone test. **Materials and Structures**, v. 32, n. 7, p. 479–485, 1999.
- AHSAN, M. B.; HOSSAIN, Z. Supplemental use of RHA as cementitious material in concrete industry. **Construction and Building Materials**, v. 7, n. 3, p. 1–9, 2018.
- ALVES, A. C. A. et al. Extração de Sílica Residual Proveniente da Casca de Arroz e Aplicação na Produção de Argamassa. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 2, p. 127–136, 2018.
- AMICK, J. A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, n. 4, p. 864–866, 1982.
- ANDRADE, D. DA S. **MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM NANOSSÍLICA COLOIDAL E ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE**

- REATIVAS**. Tese de doutorado. Universidade de Brasília - UnB. Brasília, 2017.
- ANTUNES, B.; ALMEIDA, E. **Biomassa – Produção e planejamento de energia elétrica**. Coimbra Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, , 2003.
- BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh cement and concrete**. Londres: Francis & Taylor Group, 1991.
- BANFILL, P. F. G. THE RHEOLOGY OF FRESH CEMENT AND CONCRETE – A REVIEW. **Proc 11th International Cement Chemistry Congress**, n. May, p. 13, 2003.
- BANFILL, P. F. G.; SAUNDERS, D. C. On the viscometric examination of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 3, p. 363–370, 1981.
- BARNES, A. H.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: [s.n.].
- BASF. **Superplastificante MasterGlenium ACE 409**. Disponível em: <<https://www.master-builders-solutions.basf.com.br/pt-br/products/masterglenium/linha-masterglenium-ace->>. Acesso em: 24 ago. 2019.
- BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5a ed. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].
- BETIOLI, A. M. et al. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 37–48, 2009.
- BIGNO, I. C. **Geopolímeros À Base De Resíduos Agrícolas E Agro-Industriais**. Rio de Janeiro Instituto Militar de Engenharia, , 2008. Disponível em: <[http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Izabella\\_Castro\\_Bigno.pdf](http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Izabella_Castro_Bigno.pdf)>
- BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCAR, 2000.
- BUI, D. D. **Rice husk ash as a mineral admixture for high performance concrete**. [s.l.] Delft University of Technology, Delft., 2001.
- CARMONA, V. B. et al. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 1, p. 291–296, 2013.
- CARVALHO, C. M. **Tratamentos Térmicos e Químicos para a Valorização da Casca de**

**Arroz.** [s.l.] Instituto Superior Técnico Lisboa, 2015.

CASTRO, A. L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho.** [s.l.] Escola de Engenharia de São Carlos, 2007.

CASTRO, A. L. DE; LIBORIO, J. B. L.; PANDOLFELLI, V. C. Review article: Rheology of high performance concretes applied in building site. **Cerâmica**, v. 57, p. 63–75, 2011.

CELIK, F.; CANAKCI, H. An investigation of rheological properties of cement-based grout mixed with rice husk ash (RHA). **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 187–194, 2015.

CHUNG, C. A. **Simulation Modelling Handbook: A Practical Approach.** [s.l: s.n.].

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. DE M. R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures**, v. 42, n. 7, p. 983–992, 2009.

COSTA, D. M. P. DA. **Reologia de argamassas cimentícias modificadas com polímeros para reparação de betão**LisboaInstituto Superior Técnico, , 2016.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778–782, 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais : Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. v. 10, n. 2, 2005.

FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 245–255, 2001.

FERREIRA, C. S. **DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILME POLIMÉRICO A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. **Tecnologias e materiais alternativos de construção.** Campinas: [s.n.].

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 8, p. 1675–1683, 2008.

GIONGO, J. S. **Concreto Armado, Introdução e Propriedades dos Materiais**. São Carlos: Departamento de Engenharia de Estruturas, 2007.

GU, S. et al. A novel two-staged thermal synthesis method of generating nanosilica from rice husk via pre-pyrolysis combined with calcination. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 1–6, 2015.

HABEEB, G. A.; MAHMUD, H. BIN. Study on Properties of Rice Husk Ash and Its Use as Cement Replacement Material. **Materials Research**, v. 13, n. 2, p. 185–190, 2010.

HATTORI, K.; IZUMI, K. A Rheological Expression of Coagulation Rate Theory, Parts 1-3. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 3, n. 2, p. 169–193, 1982.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1993.

HOLDWORTH, S. D. Rheological Models used for the Prediction of the Flow Properties of Food Products : A Literature Review. **Trans IChemE**, v. 71, p. 139–179, 1993.

HOU, P. et al. Modification effects of colloidal nanoSiO<sub>2</sub> on cement hydration and its gel property. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 440–448, 2013.

HUNTZINGER, D. N.; EATMON, T. D. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 7, p. 668–675, 2009.

IBGE, (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Produção agrícola nacional**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 23 abr. 2019.

IEA, (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY). **Cement: Tracking Clean Energy Progress**. Disponível em: <<http://www.iea.org/tcep/industry/cement>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

JIANG, S.; KIM, B. G.; AİTCIN, P. C. Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 71–78, 1999.

KANTRO, D. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95, 1980.

KAVANAGH, G. M.; ROSS-MURPHY, S. B. Rheological characterisation of Polymer Gels. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 533–562, 1998.

KHALOO, A.; MOBINI, M. H.; HOSSEINI, P. Influence of different types of nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 188–201, 2016.

KLEIJNEN, J. P. C. et al. A user's guide to the brave new world of designing simulation experiments. **INFORMS Journal on Computing**, v. 17, n. 3, p. 263–289, 2005.

KOVLER, K.; ROUSSEL, N. Properties of fresh and hardened concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 775–792, 2011.

LE, H. T. et al. Effect of macro-mesoporous rice husk ash on rheological properties of mortar formulated from self-compacting high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 225–235, 2015.

LEAL, F. **Análise do efeito iterativo de falhas em processos de manufatura através de projeto de experimentos simulados** Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista, , 2008.

LESSA, L. Z. **SIMULAÇÃO DE ESCOAMENTOS COM INÉRCIA DE UM FLUIDO VISCOPLÁSTICO ATRAVÉS DO MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS VIA GALERKIN MÍNIMOS-QUADRADOS** Porto Alegre Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, , 2008.

LOWKE, D. et al. Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete. **RILEM Bookseries**, v. 1, p. 91–101, 2010.

MACOSKO, C. W. **Rheology: principles, measurements and applications**. New York: Wiley - VCH, 1994.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Thermogravimetric Analysis of Rice Husks in an Air Atmosphere. **Energy Sources**, v. 20, n. 7, p. 653–663, 1998.

MARCONCINI, J. M.; OLIVEIRA, R. M. Termogravimetria de Cascas de Arroz. **Embrapa- Comunicado Técnico**, p. 1–6, 2007.

MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. A study on the thermal destruction of rice husk in

air and nitrogen atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 3, p. 809–814, 2007.

MARTINS, R. M. **Reologia de pasta de cimento com aditivos superplastificante e modificador de viscosidade**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2011.

MEHTA, P. K. Rice husk ash: a unique supplementary cementing material. **Advances in Concrete Technology**, n. CANMET Canada Centre for Mineral Energy Technology, p. 407–431, 1992.

MEHTA, P. K. Greening of the Concrete Industry for Sustainable Development. **Concrete International**, v. 24, n. 7, p. 23–28, 2002.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete Microstructure, properties, and materials**. 3a. ed. New York: McGraw Hill, 2006.

MENDES, J. **ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DO AÇO X22CrMoV12-1 PROCESSADO VIA METALURGIA DO PÓ UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2016.

MEZGER, T. G. **Applied Rheology with Jow Flow on Rheology Road**. 6. ed. Graz: Austria, 2019.

MIRANDA, C. R. DE. **PASTAS DE CIMENTO DE ALTA COMPACIDADE PARA POÇOS DE PETRÓLEO - PROCESSO DE FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES REOLÓGICAS, RESISTÊNCIA MECÂNICA E QUÍMICA** Rio de Janeiro Instituto Militar de Engenharia, , 2008.

MOHSENI, E. et al. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano-TiO<sub>2</sub> and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 656–664, 2016.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 6a. ed. New York: Wiley, 2005.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. 4<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003.

MSINJILI, N. S. et al. Performance of rice husk ash blended cementitious systems with added superplasticizers. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 202–208, 2017.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: Process and Product Optimization using design of experiments**. New York: Wiley - Interscience, 1995.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Tradução de Salvador E. Giannusso, 1997.

PAIVA, A. P. DE. **Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Componentes Principais em Otimização de Processos de Manufatura com Múltiplas Respostas Correlacionadas**, 2006. Disponível em: <<https://saturno.unifei.edu.br/bim/0030715.pdf>>

PAPO, A.; PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 11, p. 2097–2101, 2004.

RAO, D. K.; PRANAV, P. R. T.; ANUSHA, M. Stabilization of Expansive Soil With Rice Husk Ash , Lime and Gypsum. **International Journal of Engineering Science**, v. 3, n. 11, p. 8076–8086, 2012.

REDDY, D. V.; MARCELINA, B. S. A. Marine Durability Characteristics of Rice Husk Ash-Modified Reinforced. **Laccer'2006**, n. June, p. 21–23, 2006.

RÊGO, J. H. DA S. **AS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCAs) AMORFA E CRISTALINA COMO ADIÇÃO MINERAL AO CIMENTO - ASPECTOS DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2004.

REITER, L. et al. The role of early age structural build-up in digital fabrication with concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 112, n. June, p. 86–95, 2018.

RODRIGUES, P. C. A. **O USO DE POZOLANAS COMO MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES : DISPONIBILIDADE , REATIVIDADE , DEMANDA DE ÁGUA E INDICADORES AMBIENTAIS**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2019.

RODRIGUES, R. P. **UTILIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OTIMIZAÇÃO DE MODELOS DE SIMULAÇÃO A EVENTOS DISCRETOS**. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2015.

ROYER, B. et al. Efeito da Aplicação do Poliestireno Sulfonado ( PSSNa ) como Aditivo em Argamassas e Concretos de Cimento Portland CPV32. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 63–67, 2005.

SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em**

**argamassas e concretos**, 1997.

SCHRAMM, G. “**Reologia e Reometria**” - **Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber, 2006.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Cement and Concrete Research Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry ☆. n. February, 2018.

SHAFIGH, P. et al. Agricultural wastes as aggregate in concrete mixtures - A review. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 110–117, 2014.

SILICON. **Aditivo modificador de viscosidade**. [s.l: s.n.].

SIVAKUGAN, N. et al. **Civil Engineering Materials** Boston, 2016.

SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. East Lansing: Michigan State University, 1996.

STROEVEN, P.; BUI, D. D.; SABUNI, E. Ash of vegetable waste used for economic production of low to high strength hydraulic binders. **Fuel**, v. 78, n. 2, p. 153–159, 1999.

SUHENDRO, B. Toward green concrete for better sustainable environment. **Procedia Engineering**, v. 95, n. Scescm, p. 305–320, 2014.

SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 25, p. 5861–5877, 2001.

TADROS, T. F. Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 68, p. 97–200, 1996.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. p. 81, 2006.

TATTERSALL, G. H.; BANFILL, P. **The rheology of fresh concrete**. London, Inglaterra: Pitman, 1983.

TENG, H.; LIN, H. C.; HO, J. A. Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 9, p. 3974–

3977, 1997.

USDA. **World Rice Production Consumption and Stocks**. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/advQuery>>. Acesso em: 10 mar. 2020.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; DE AVILA, L. A. Arroz: Composição e características nutricionais. **Ciencia Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184–1192, 2008.

WANG, W. et al. Harvesting silica nanoparticles from rice husks. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 6981–6990, 2011.

WILSON, W.; TAGNIT-HAMOU, A. Workability and Hydration of Superplasticized Cementitious Mixtures with Rice Husk Ash. **ACI Materials Journal**, n. 111, p. 491–500, 2014.

XIONG, L. et al. Burning Temperature Dependence of Rice Husk Ashes in Structure and Property. **Journal of Metals, Materilas and Minerals**, v. 19, n. 2, p. 95–99, 2009.

ZAHEDI, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; RAMEZANIANPOUR, A. M. Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 354–361, 2015.

ZUCCO, L. L. **Avaliação do comportamento físico-químico-mecânico de misturas cimento-cinza-casca de arroz por meio de corpos de prova cilíndricos e placas prensadas**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2007.

# ANEXO A

Dados do cimento CP II F - da marca CSN fornecida pelo fabricante.

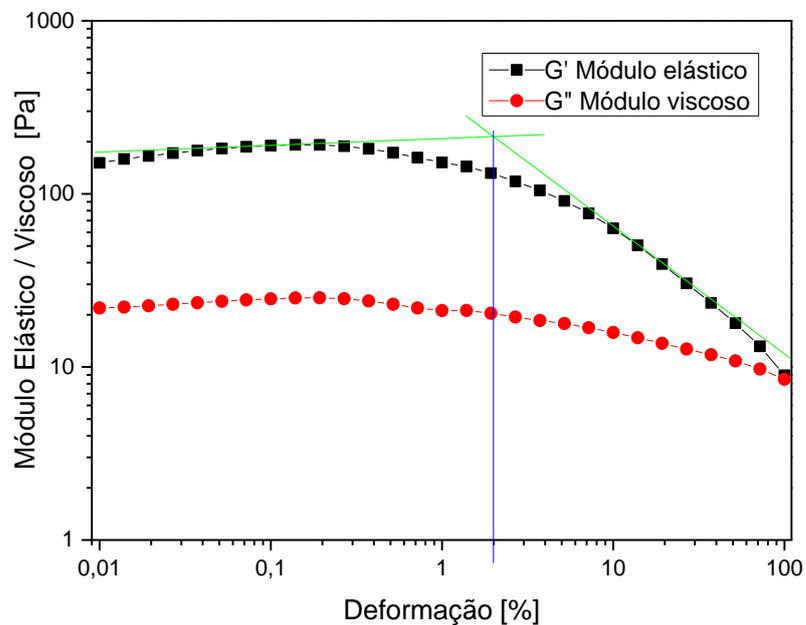
		CERTIFICADO DE ENSAIOS FÍSICOS E QUÍMICOS DE CIMENTO			
<b>INTERESSADO:</b>					
EMPRESA: CSN - COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL - LABORATÓRIO DE CONTROLE DE QUALIDADE					
LOCALIZAÇÃO: Rod MG 170, km 69, s/n, zona rural, Arcos, MG					
<b>PRODUTO: CPII-F-32</b>		DATA DA EMISSÃO DO CERTIFICADO: 18/02/2019		REFERENTE AOS ÚLTIMOS TRINTA DIAS	
ENSAIOS FÍSICOS DE CIMENTO PORTLAND COMPOSTO				ABNT NBR 16697:2018	
Determinações	Unidade	Referência Normativa	Limites de Especificação	Desvio Padrão	Resultados
Finura na Peneira 75 µm (n° #200)	(%)	NBR-11579	≤12	0,19	0,39
Massa Espécífica	(g/cm <sup>3</sup> )	NBR NM-23	....	-	3,05
Área Específica	(cm <sup>2</sup> /g)	NBR NM-76	≥2600	170	4100
Água de Consistência Normal	(%)	NBR NM-43	....	0,18	26,5
Tempo de Início de Pega	(min)	NBR NM-65	≥ 60	4,8	211,0
Tempo de Fim de Pega	(min)		≤ 600	4,6	280,00
Expansibilidade à Quente (mm)	(mm)	NBR NM-3435	≤ 5,0	-	0,0
<b>RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO</b>					
Determinações	Unidade	Referência Normativa	Limites de Especificação	Desvio Padrão	Resultados
Resistência 1 dia (MPa)	MPa	NBR-7215	**	1,5	15,7
Resistência 3 dias (MPa)			≥10	1,7	26,7
Resistência 7 dias (MPa)			≥20	1,4	32,2
Resistência 28 dias (MPa)			≥32	1,1	38,8
OBSERVAÇÃO: Resistência à compressão - últimos 30 resultados					
ENSAIOS QUÍMICOS DE CIMENTO PORTLAND COMPOSTO				ABNT NBR 16697:2018	
Determinações	Unidade	Referência Normativa	Limites de Especificação	Desvio Padrão	Resultados
Óxido de Magnésio (MgO)	(%)	NBR NM-11	**	0,51	4,25
Resíduo Insolúvel (R.I)	(%)	NBR NM-15	≤7,5	0	1,16
Perda ao Fogo (P.F)	(%)	NBR NM-18	≤12,5	0,46	11,54
Anidrido Sulfúrico (SO <sub>3</sub> )	(%)	NBR NM-16	≤4,5	0,18	2,38
Anidrido Carbônico (CO <sub>2</sub> )	(%)	NBR NM-20	≤11,5	0,51	10,53
Óxido de Silício (SiO <sub>2</sub> )	(%)			0,54	18,39
Óxido de Alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(%)			0,11	4,10
Óxido de Ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(%)			0,05	1,73
Óxido de Cálcio (CaO)	(%)			1,18	62,49
Óxido de Cálcio livre (CaOlivre)	(%)			0	1,05
Arcos, 18/02/2019					
Janira Ferreira de Oliveira Coordenador de Qualidade (37) 3359-7119 CSN - COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL					

## ANEXO B

Para a obtenção da região de viscoelasticidade linear (VEL) das amostras em que não era evidente sua extremidade final, realizou-se o seguinte procedimento:

- Traçado de reta tangente à região inicial com maior linearidade;
- Traçado de reta tangente à região de queda dos módulos viscoelásticos;

O ponto que representa a interseção dessas retas tangentes representa o fim da região VEL. A partir deste ponto realizou-se a leitura da deformação crítica.

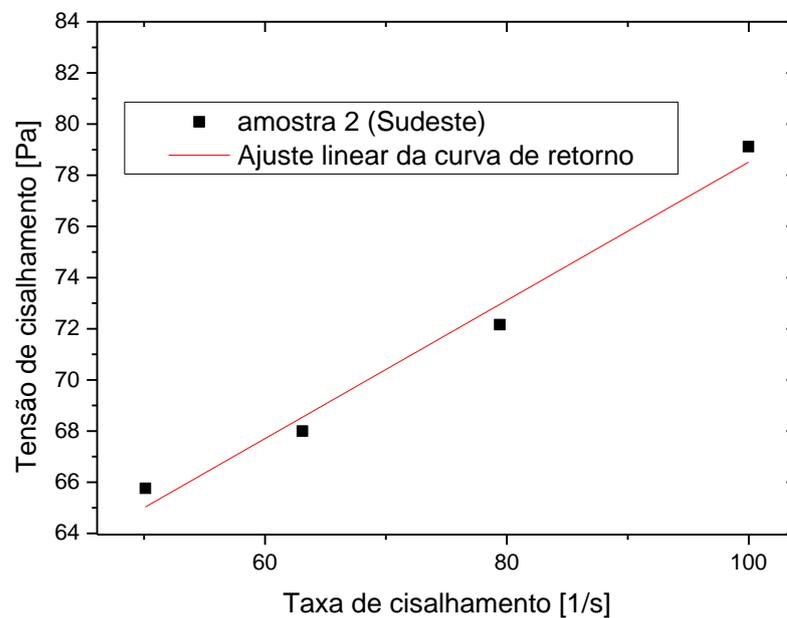


**Figura 113:** Obtenção da região de viscoelasticidade linear e da deformação crítica por meio de retas tangentes

**Fonte:** Autoria própria

## ANEXO C

Para a obtenção da viscosidade plástica, foi adotada a curva de retorno dos ensaios de cisalhamento rotacional para as 13 amostras do planejamento CCD e para a amostra controle. Através do software Origin, foi feita uma regressão linear dos valores de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, na região de taxa de 50 a 100  $s^{-1}$ . O coeficiente angular da reta obtida pela regressão, foi adotado como o valor da viscosidade plástica da amostra. A Figura 114 mostra a regressão feita para uma das amostras.



**Figura 114:** Curva de fluxo para uma das amostras, com regressão linear, para obtenção do valor de viscosidade plástica, considerado como a inclinação da reta.

**Fonte:** Autoria própria

## ANEXO D

A distribuição granulométrica da cinza da casca de arroz “como recebida” da empresa Raisia está apresentada na Tabela 43:

**Tabela 43:** Distribuição granulométrica da CCA "como recebida" (ABNT, 2003)

# Peneiras (mm)	Massa retida (%)	Massa retida acumulada (%)
4,75	0	0
2,36	0,093	0,093
1,18	0,594	0,687
0,6	4,056	4,743
0,3	22,993	27,736
0,15	32,374	60,110
0,075	21,839	81,949
0,063	6,667	88,616
0,045	8,436	97,052
0,038	1,689	98,739
0,02	1,261	100

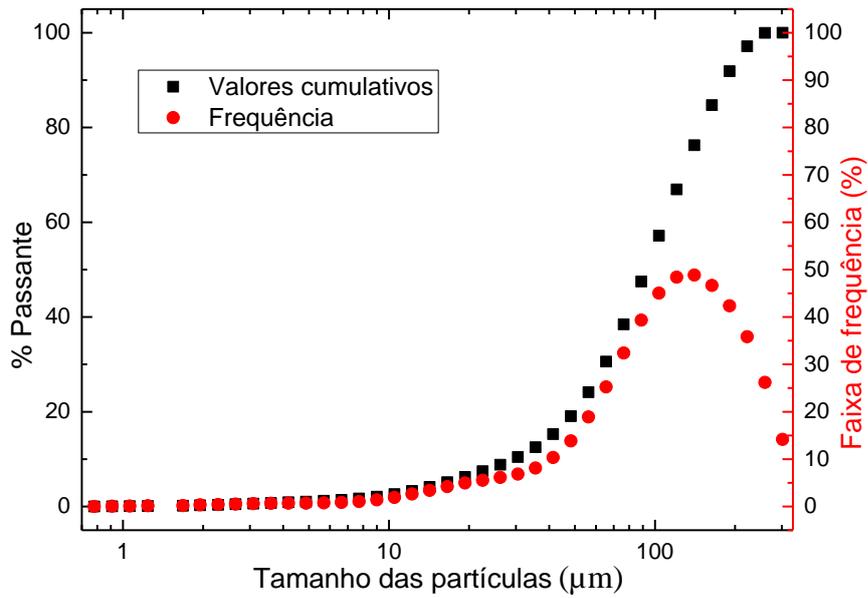
Como a cinza recebida não estava completamente calcinada, em que fora possível observar cascas parcialmente queimadas no interior da mistura, realizou-se o peneiramento da CCA, e optou-se por descartar a fração retida na peneira de 300  $\mu\text{m}$  e nas peneiras superiores. Assim, foi rejeitada  $\approx 27,74\%$  da CCA recebida pela empresa, referentes às partículas retidas acumuladas na peneira de 300  $\mu\text{m}$ . Se fosse descartada a peneira de 150  $\mu\text{m}$ , por exemplo, ocorreria uma perda de  $\approx 60,11\%$  do material recebido.

A seguir estão apresentadas a distribuição granulométrica da cinza de casca de arroz peneirada que foi utilizada (Tabela 44 e Figura 115) e a distribuição granulométrica da cinza de casca de arroz moída (Figura 116).

### Distribuição granulométrica da cinza de casca de arroz peneirada

**Tabela 44:** Distribuição granulométrica da CCA utilizada

# Peneiras (mm)	Massa retida (%)	Massa retida acumulada (%)
0,15	44,80032056	44,800
0,075	30,220382	75,021
0,063	9,226659543	84,247
0,045	11,67356752	95,921
0,038	2,334713503	98,256
0,02	1,744356885	100

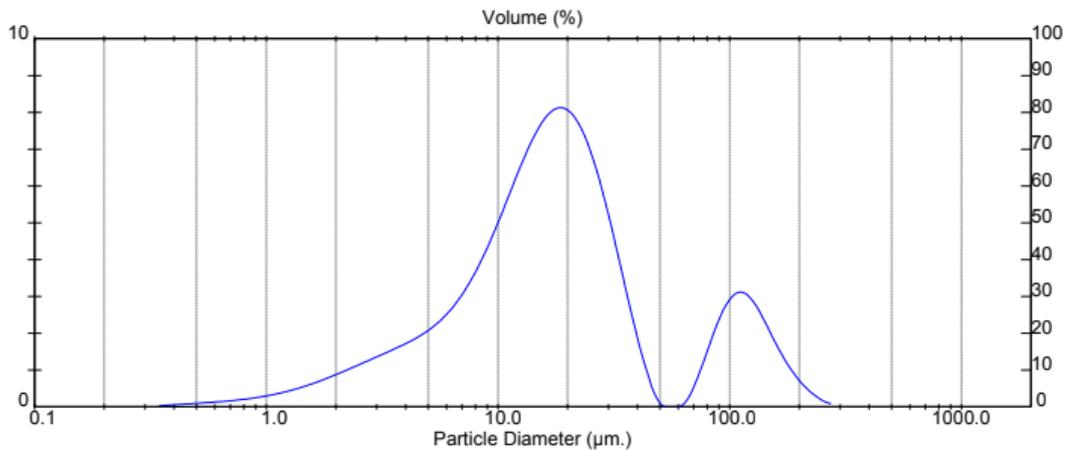


**Figura 115:** Curva granulométrica da CCA peneirada obtida pelo Granulômetro a laser

Os resultados dos diâmetros encontrados foram: D10 = 34,1 µm (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 = 107,78 µm (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro) e D90 = 212,57 µm (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro).

**Distribuição granulométrica da cinza de casca de arroz moída**

Foi feita a moagem no moinho planetário de alta energia durante 10 minutos, com uma proporção em massa da CCA/esferas de 1/3, em que se chegou a granulometria apresentada a seguir:



**Figura 116:** Distribuição granulométrica da CCA moída obtida pelo Granulômetro a laser

Os resultados dos diâmetros encontrados foram:  $D_{10} = 4,24 \mu\text{m}$  (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro),  $D_{50} = 17,00 \mu\text{m}$  (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro) e  $D_{90} = 103,31 \mu\text{m}$  (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro).

Verifica-se com isso, que 10% das partículas da CCA moída possuem diâmetro inferior a  $5 \mu\text{m}$ . Segundo Della; Kühn; Hotza, (2001), isso pode ser um problema para a segurança dos trabalhadores envolvidos em um processo que tenha a CCA como matéria-prima, já que a exposição à essas partículas por um período de 5 a 10 anos pode ocasionar uma doença que compromete as vias respiratórias (silicose), podendo levar ao câncer de pulmão.

Portanto, além da moagem de alta energia ser um processo oneroso, a CCA moída apresenta uma granulometria preocupante no que tange à saúde humana. Há que se destacar que nos ensaios exploratórios, a CCA peneirada se mostrou eficaz no que se refere à resistência mecânica. Por estes motivos, e apesar da CCA peneirada não ter atingido os requisitos físico-químicos da norma 12653:2014, a autora escolheu utilizar a faixa granulométrica vista na Tabela 44 para realização de seus traços.

## ANEXO E

### Resultados dos Ensaios Exploratórios:

Na fase exploratória do trabalho foram confeccionadas pastas de cimento com CCA moída e peneirada (granulometria < 300 µm), e verificou-se com base nos resultados de resistência à compressão que as pastas de cimento com CCA peneirada apresentaram resistências similares à pasta de cimento controle e/ou superiores, ao passo que a pasta com CCA moída apresentou separação de fases – possivelmente pelo tamanho de partículas muito inferior, e consequente baixas resistências.

A seguir estão apresentados os resultados do diâmetro médio de espalhamento e abatimento, do tempo de escoamento pelo funil de Marsh e da Resistência à Compressão aos 28 dias encontrados dos traços exploratórios realizados com CCA peneirada (granulometria < 300 µm) e moída com a relação a/c = 0,35:

**Tabela 45:** Resultados obtidos do diâmetro médio de espalhamento/abatimento, tempo de escoamento pelo Funil de Marsh e Resistência à Compressão aos 28 dias (relação a/c = 0,35) dos traços exploratórios

Composição (% p/p)	Diâmetro médio (cm)	Tempo Funil Marsh (s)	Resistência 28 dias (MPa)
5% CCA peneirado / 0,25 SP	18,36	25,88	26,68
5% CCA peneirado / 0,35 SP	18,06	18,43	27,65
10% CCA peneirado / 0,25 SP	11,33	77,36	54,09
10% CCA peneirado / 0,30 SP	15,67	49,8	50,39
10% CCA peneirado / 0,35 SP	16,767	42,41	25,78
10% CCA moído / 0,30 SP <sup>11</sup>	17,43	40,11	32,68
15% CCA peneirado / 0,25 SP	base do mini Kantro (4cm) e abatimento 2,1 cm	-	43,12
15% CCA peneirado / 0,30 SP	base do mini Kantro (4cm) e abatimento 2,2 cm	-	46,79
15% CCA peneirado / 0,35 SP	8,75	-	48,19

Foram avaliadas substituições parciais do cimento Portland por 5, 10 e 15% de CCA, variando-se o aditivo 1 (SP) de 0,25 % p/p a 0,35 % p/p.

<sup>11</sup> Observou-se a ocorrência de separação de fases, com migração de água para a superfície, devido à granulometria obtida ter sido muito fina (pulverulência), o que prejudicou os resultados da Resistência à Compressão

Observa-se que as amostras com 5% de CCA apresentaram elevada fluidez no Funil de Marsh, com os maiores diâmetros de espalhamento, conforme o esperado. Porém apresentou resistências inferiores ao exigido pela norma NBR 7215, que seria de 32 MPa.

Observa-se que as amostras com 10% de CCA apresentaram uma fluidez intermediária se comparada às amostras de 5 e 15% de CCA, conforme o esperado. Deve-se destacar que foram as pastas de cimento com as maiores resistências à compressão encontradas. Com exceção da mistura com 0,35 % p/p, em que ocorreu separação de fases devido ao excesso de SP.

Observa-se que as amostras com 15% de CCA não escoaram no Funil de Marsh, sendo que 2 delas apresentaram apenas leituras de abatimento, e a amostra com 0,35% de SP mostrou certa fluidez, com diâmetro de espalhamento = 8,75 cm.

Com base nesse experimento exploratório, foi fixado o teor de substituição em 10% de CCA, e como os resultados de resistência mecânica das misturas com CCA peneirada foram superiores ao encontrado pela CCA moída, optou-se pela realização apenas do peneiramento, conforme explicado no Anexo D.

## ANEXO F

A cinza da casca do arroz aplicada nesta pesquisa não está em conformidade com os parâmetros exigidos pela NBR 12653 (2014) para caracterizar um material como pozolânico. Segue explicações:

De acordo com a norma 12653 (2014), os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com os requisitos químicos e físicos apresentados na Tabela 46 a seguir:

**Tabela 46:** Requisitos químicos e físicos [Adaptado da ABNT NBR 12653]

Propriedades (%)	Material pozolânico natural e artificial
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 70
SO <sub>3</sub>	≤ 4
Teor de umidade	< 3
Perda ao fogo	≤ 10
Material retido na peneira 45 μm	< 20

Dentre as propriedades vistas, não se cumpre a Perda ao Fogo, que alcançou 14,8%, e o material retido na peneira de 45 μm foi superior a 90,0%, muito superior ao especificado na norma. Isto significa que as partículas utilizadas não estão finamente divididas, conforme disposições da norma NBR 12653 para materiais pozolânicos.

O valor elevado da Perda ao Fogo verificado para a amostra peneirada, com granulometria < 300 μm, significa que há um teor de casca não queimado, o que pode implicar na atenuação da quantidade de sílica e também em alto teor de carbono existente na cinza, conforme verificado pela coloração escura da CCA residual (Figura 31), reduzindo a atividade pozolânica.

De acordo com granulometria empregada neste trabalho, pode-se dizer que uma fração da CCA utilizada foi granular miúdo (material arenoso – granulometria superior a 150 μm - ABNT NBR (2003)), uma parte foi pulverulenta (fração da granulometria inferior a 75 μm – ABNT NBR 7211 (2009)) e uma pequena fração possui certa atividade pozolânica de acordo com o halo amorfo visto na análise de DRX (Figura 32).

Ensaio e análises detalhadas referentes à atividade pozolânica não foram efetuados, pois não eram o foco deste trabalho e porque a granulometria escolhida não está em conformidade com a normativa supracitada.

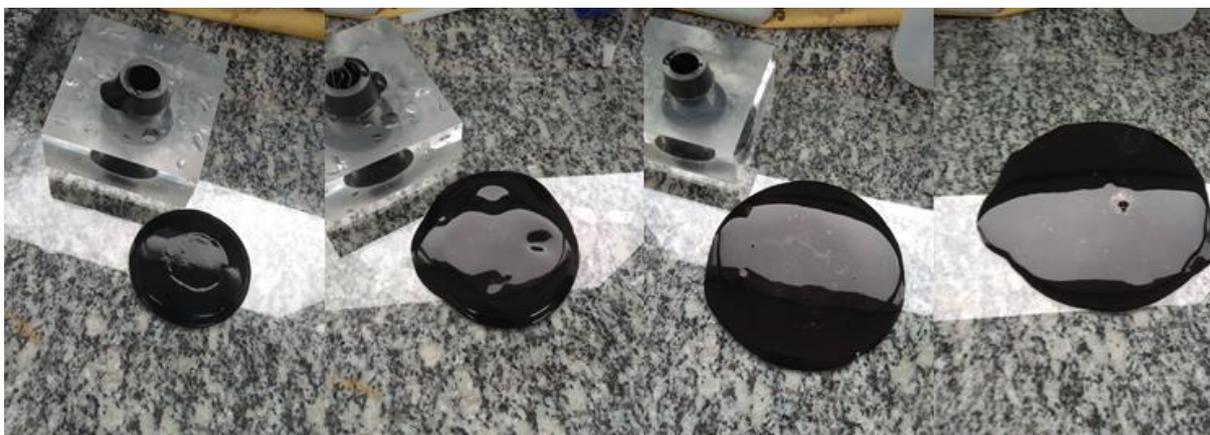
## ANEXO G

Foi realizada uma análise preliminar do consumo de SP pela CCA (com relação de água/CCA fixa de  $\approx 1/1$ ) e também do consumo de água pela CCA para que se obtivesse um espalhamento com diâmetro, de no mínimo, 10 cm sem a presença de SP.

A princípio, foram feitas misturas de CCA, água e SP, mantida a proporção água/CCA fixa de 1/1, com variação do teor de SP e análise de sua interação com a CCA. A Tabela 47 apresenta os teores de SP utilizados e os valores do diâmetro de espalhamento obtido e do tempo de escoamento de 100 ml das misturas por um funil:

**Tabela 47:** Diâmetros de espalhamento e Tempo de escoamento por Funil (100 ml) das misturas

SP (% p/p)	Tempo Funil (s)	Espalhamento (cm)
Controle	12,64	8,3
0,2	5,74	8,8
0,4	4,37	10,4
0,6	4,23	11,35
0,8	3,42	14,5
1	3,01	16,2
1,2	2,99	17,05



**Figura 117:** Diâmetros de espalhamento crescentes de acordo com o aumento de SP (da esquerda para a direita: Controle; 0,4% SP; 0,8%SP; 1% SP)

A mistura controle vista na Figura 117 (apenas CCA e água) obteve espalhamento de 8,3 cm. Verificou-se que com o aumento de SP, houve aumento do diâmetro do espalhamento e redução do tempo de escoamento. Constata-se então que o SP interage com a CCA empregada.

Posteriormente, realizou-se incremento de água na mistura controle até que se obtivesse 10 cm de diâmetro de espalhamento. Então, foi alcançado um espalhamento de 10,1 cm com uma

relação água/CCA de 1,25, e infere-se com este resultado que a CCA requer elevada quantidade de água, conforme verificado na literatura.

A partir disso, optou-se por utilizar a relação água/CCA de 1,25 e a relação água/cimento foi de 0,35. Com essas proporções, tem-se que para misturas com 5, 10 e 15% de CCA em substituição ao cimento seriam necessárias relações água/(CCA+cimento) de 0,395; 0,44 e 0,485 respectivamente.

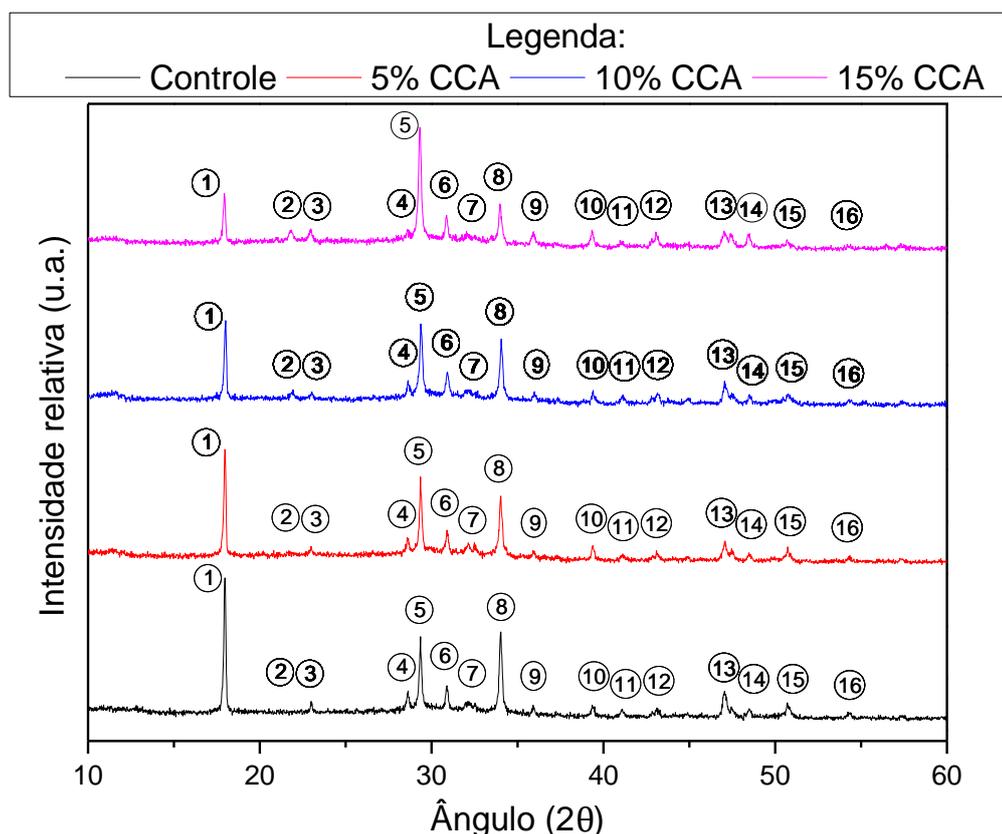
A partir de experimentos exploratórios vistos no Anexo E, verificou-se que as pastas com 10% de substituição do cimento pela CCA obtiveram maiores resultados de resistência à compressão. Por isso, fixou-se a quantidade de CCA em 10%, e foram realizados traços com relação água/ligantes = 0,45 para que o reômetro pudesse efetuar as leituras dos ensaios oscilatórios e rotacionais.<sup>12</sup>

---

<sup>12</sup> O reômetro não foi capaz de efetuar as leituras rotacionais para relações água/(CCA + cimento) de 0,3; 0,35 e 0,4 pois se atingia o seu torque máximo.

## ANEXO H

### Difratograma das pastas de cimento dos ensaios exploratórios



**Figura 118:** Difratograma de Raio-X das pastas de cimento controle e pastas de cimento com 5%, 10% e 15% CCA (após 60 dias de cura).

A Portlandita (hidróxido de cálcio) foi identificada pelos picos 1, 4, 8, 13, 15 e 16, em que se observa reduções muito significativas de sua magnitude nas misturas com o aumento do teor de CCA em substituição ao cimento Portland. Esta redução se deve à reação química que ocorre entre a porção da CCA empregada que é amorfa com a Portlandita.

Vale destacar que o pico referente à cristobalita não foi identificado na amostra controle pelo software utilizado, e o número 2 está marcado nesta amostra apenas para ilustração. Verifica-se pequeno acréscimo deste pico até 15% de CCA, em que conforme se aumenta o teor de CCA, há um aumento do pico.

## ANEXO I

### Informações complementares sobre a reologia da pasta de cimento com CCA em relação à pasta de cimento controle

Conforme citado no tópico de Ensaio de resistência mecânica, à fim de comparar a resistência à compressão axial da pasta de cimento com CCA, em relação à pasta de cimento controle (apenas cimento e água), foi realizado um traço com relação a/c de 0,45. Também se realizou a análise desta pasta no reômetro. Os dados obtidos para a amostra controle (denominada Ref) e amostra com 90% de cimento e 10% de CCA (denominada 10CCA) no reômetro foram os seguintes:

**Tabela 48:** Resultados do comportamento reológico da pasta de cimento controle e da pasta de cimento com 10% CCA

Amostra	Modo oscilatório					Modo rotacional					$\theta$ espalhamento [mm]
	$G'/VA$ [Pa]	$\sigma_{esc}$ [Pa]	D.E.C [J/m <sup>3</sup> ]	$\eta^*$ [Pa.s]	Área histerese [Pa/s]	$\eta$ plástica [Pa.s]	$\sigma_{esc}$ [Pa]	T3s [%]	T60s [%]	T90% [s]	
Ref	11690	11,28	0,006	17554,5	5834,09	0,61	604	47,7	98,78	43	112
10CCA	12463	23,91	0,0119	23516	7694,82	0,5051	1310,98	43,56	90	60	100

A Tabela 48 mostra que o módulo elástico, a tensão de escoamento, a densidade de energia coesiva, a viscosidade complexa e a área de histerese aumentaram com a substituição parcial de cimento pela CCA. Por outro lado, verifica-se que a presença da CCA provoca a redução na viscosidade plástica, uma pequena redução do percentual de recuperação tixotrópica das misturas após 3 e 60 segundos, levando um minuto para recuperar 90% da viscosidade inicial. Com o ensaio do mini-*slump* verificou-se uma redução do espalhamento obtido na presença de CCA na mistura.